Oxidative Aromatisierung von Ethan

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zum Erlangen des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von Herrn Alexander Damps

geboren am 24.08.1993 in Wilhelmshaven

Institut für Chemie

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Erster Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Richard Fischer

Tag der Disputation: 22.02.2023

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus von Liebig

Danksagung

Diese Dissertationsschrift wurde in den Jahren 2018 bis 2022 in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie 2 unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner für die Betreuung dieser Arbeit. Dies gilt insbesondere für das Vertrauen und sein offenes Ohr für neue Ideen und Ansätze.

Ich danke zudem Prof. Dr. Richard Fischer für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei der Clariant AG möchte ich mich für die Bereitstellung der Katalysatormuster bedanken. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle bei Herrn Dr. Gerhard Mestl für sein Vertrauen und die anregenden Diskussionen danken.

Für die Durchführung der NMR-Messungen möchte ich Herrn Dr. Patrick Bottke und Frau M.Sc. Julia Möller danken. Herrn M.Sc. Nils Brinkmann möchte ich besonders für die Durchführung der XPS-Messungen und vieler Ratschläge zur Auswertung danken.

Ebenso bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie 2 für das hervorragende Arbeitsklima und die stete Unterstützung. Einen besonderen Dank möchte ich Herrn Henri Melchert und Herrn André Hockmann aussprechen, die ich während ihrer Ausbildungszeit betreute und mich bei Laborarbeiten entlastet haben. Außerdem möchte ich Herrn Stefan Petrasz für die Konstruktion der Versuchsanlage und Ratschläge bei technischen Fragestellungen danken. Frau Dr. Madita Einemann möchte ich für die Hilfestellungen und den wissenschaftlichen Austausch besonders zu Beginn dieser Arbeit danken. Außerdem möchte ich den internationalen Gästen in der Arbeitsgruppe für den kulturellen und wissenschaftlichen Austausch danken.

Weithin möchte ich Herrn M.Sc. Jan-Steffen Haverkamp, Herrn B.Sc. Finn Schröder und Herrn M.Sc. Jens Münzer für ihre Beiträge zum Festphasenionenaustausch danken. Herrn B.Sc. Niko Kruse möchte besonders für die Durchführung der Versuche zur oxidativen Aromatisierung von Propan danken. Weiterhin möchte ich Herrn M.Sc. Fabian Neumann und Herrn M.Sc. Simon Haida für viele interessante Diskussionen danken.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin, Hosna Habib, für ihre permanente Unterstützung und Verständnis während der schwierigen Phasen dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung iv

Inhaltsverzeichnis v

Symbolverzeichnis vii

Abkürzungsverzeichnis viii

1 Einleitung 1

2 Literaturübersicht 3

2.1 Aromatisierung von Ethan 3

2.1.1 Aromatisierung an H-ZSM-5 3

2.1.2 Aromatisierung an Ga-modifizierten ZSM-5 8

2.1.3 Aromatisierung an Zn-modifizierten ZSM-5 13

2.1.4 Aromatisierung an Pt-modifizierten ZSM-5 17

2.1.5 Ergebnisse aus katalytischen Untersuchungen zur Aromatisierung von Ethan 19

2.2 Aromatisierung von Propan 21

2.3 Aromatisierung anderer Kohlenwasserstoffe 24

2.4 Co-Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen 27

2.5 Übersicht zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff 28

2.6 Oxidative Dehydrierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe 31

2.6.1 Oxidative Dehydrierung von Ethan 31

2.6.2 Oxidative Dehydrierung von Propan 34

2.7 Themenstellung der Dissertation 35

3 Experimenteller Teil 37

3.1 Präparation der Katalysatoren 37

3.1.1 Imprägnierte Katalysatoren 37

3.1.2 Kationenausgetauschte Zeolithe 37

3.1.3 Physikalische Mischungen 38

3.1.4 Nomenklatur der Proben 38

3.2 Charakterisierung der Katalysatoren 39

3.2.1 Röntgendiffraktometrie 39

3.2.2 Thermogravimetrische Analyse 40

3.2.3 Kernresonanzspektroskopie 40

3.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie 40

3.2.5 Inverse Temperatur programmierte Reduktion 40

3.2.6 Thermodynamische Rechnungen 41

3.3 Mikroreaktionstechnische Anlage 41
3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage 41
3.3.2 Katalytische Messung 42
3.3.3 On-line Gaschromatographie 46
3.4 Auswertung der katalytischen Daten 48
4 Ergebnisse und Diskussion 51
4.1 Charakterisierung der Katalysatoren 51
4.1.1 Charakterisierung der Katalysatoren zur Aromatisierung von Ethan 51
4.1.2 Charakterisierung der bimetallischen ZSM-5-Katalysatoren 56
4.1.3 Charakterisierung des M1 und physikalischer Mischungen mit ZSM-5 60
4.2 Katalytische Ergebnisse 77
4.2.1 Nicht-oxidative Aromatisierung von Ethan 77
4.2.2 Aromatisierung von Ethan in Präsenz von CO_2 89
4.2.3 Oxidative Aromatisierung von Ethan 96
4.2.4 Oxidative Aromatisierung von Propan 116
5 Zusammenfassung 120
6 Summary 122
7 Literatur 124
8 Anhang 136
8.1 Verwendete Gase und Chemikalien 136
8.2 Weitere Angaben zur Versuchsanlage 137
8.3 Wasserstoffbilanz 146
8.4 Zusätzliche Messdaten 146
8.4.1 TG-Daten nach den katalytischen Durchläufen 146
8.4.2 XPS-Daten der untersuchten Katalysatoren 148
8.4.3 XRD der Katalysatoren 158

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
A	Peakfläche
β	Reflexbreite bei halber Intensität
CF	Kalibrierfaktor
d	durchschnittliche Partikelgröße
ECN	Effektive Kohlenstoffzahl
H_{eq}	Berechnetes Wasserstoffäquivalent
H_{exp}	Experimentelles Wasserstoffäquivalent
K	Scherrer-Formfaktor
λ	Wellenlänge
n	Stoffmenge
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom
ν	stöchiometrischer Faktor
RF	Umrechnungsfaktor
S	Selektivität
τ	Verweilzeit
θ	Bragg-Winkel
Θ	Bedeckungsgrad
X	Umsatz
Y	Ausbeute

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
a.u.	willkürliche Einheit
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
cps	Zählung pro Sekunde
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GHSV	Raumgeschwindigkeit
IR	Infrarotspektroskopie
LPG	Autogas; Flüssiggas primär aus Propan und Butan bestehend
MAS	Magic-Angle-Spinning
Mb	Megabarrel
MtA	Methanol-to-Aromatics; Methanol zu Aromaten
MtX	Methanol-to-X; Methanol zu X
NA	Nicht-oxidative Aromatisierung
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OA	Oxidative Aromatisierung
ODH	Oxidative Dehydrierung
RWGS	Umgekehrte Wassergas Shift Reaktion
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOS	Katalysatorlaufzeit
TPAD	Temperaturprogrammierte Ammoniakdesorption
TPHE	Temperaturprogrammierte Wasserstoffentwicklung
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TPSR	Temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

1 Einleitung

Die Innovationen im Bereich der heterogenen Katalyse sind in jüngster Zeit durch ökologische und nachhaltige Prinzipien geprägt. Dabei sind nachhaltige Energiequellen und die Produktion von Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen wichtige Teilbereiche. Allerdings tragen diese bisher nur einen kleinen Teil zur Produktion der Plattformchemikalien bei.[1] Hingegen kann ein signifikanter Anstieg in dem Verbrauch von Erdöl von 100 Mb / Tag verzeichnet und ein Wachstum von 1 Mb / Tag pro Jahr für die nächsten zehn Jahre prognostiziert werden. Dabei wird die chemische Verwertung gegenüber der Verwertung zur Energieerzeugung der fossilen Rohstoffe an Bedeutung gewinnen.[2] Weiterhin wird die industrielle Petrochemie durch die sogenannte Schiefergas-Revolution maßgeblich verändert. Das Betreiben von Steam-Crackern mit Ethan ist durch die geringeren Rohstoffkosten wesentlich günstiger als mit Naphta. In Zukunft wird eine zunehmende Umstellung der Steam-Cracker von Naphta zu Erdgas erwartet, um die hohe Nachfrage an Ethen und Propen zu decken.[3] Allerdings werden durch diese Umstellungen nur wenige Aromaten erhalten und es ist davon auszugehen, dass die Nachfrage nach Aromaten (vorallem Benzol, Toluol und Xylol; BTX) nicht gedeckt werden kann.[4] Dabei wird eine Knappheit an Benzol von ca. 8 % im Jahr 2025 prognostiziert.[5]

Eine alternative zur Herstellung der Aromaten durch Steam-Cracking oder katalytischem Reforming sind der mehrstufige Methanol-zu-Aromaten-Prozess (MtA oder MtX) oder die direkte Aromatisierung der kurzkettigen Alkane. Die Aromatisierung wurde in der Vergangenheit bereits für verschiedene Rohstoffe von C_3-C_6 in kommerziellen Prozessen wie M2 Forming[6], Cyclar-Prozess[7], oder dem Alpha-Prozess[8] umgesetzt. Dabei hatte die Umsetzung von Ethan bisher keine industrielle Relevanz. Auf Grund des geringeren Preises des Ethans ist die Aromatisierung von wirtschaftlichem und akademischem Interesse. Eine Quelle für kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind die Begleitgase, die bei der Förderung von Erdöl anfallen und in der Regel kontrolliert verbrannt werden.[9] Bei Verwendung dieser Gase würden nicht nur die Kohlenstoffdioxid-Emissionen verringert werden, sondern leicht lagerbare Produkte in Form von BTEX-Aromaten entstehen. Ein wesentliches Problem bei der Aromatisierung von Ethan ist die hohe Temperatur von 500 - 600 °C, die für ausreichende Ausbeuten benötigt wird.[10]

Der Umsatz bei der Aromatisierung von Ethan kann durch Zugabe von Kohlenstoffdioxid zum Feed erhöht werden.[11][12][13] Mit diesem Ansatz könnte nicht nur die thermodynamische Limitierung der Ethan-Aromatisierung überwunden werden, sondern zusätzlich Synthesegas als Koppelprodukt hergestellt werden.[14] Insgesamt könnte so eine negative Kohlenstoffdioxid-Bilanz für den gesamten Prozess erhalten werden. Das Synthesegas könnte je nach H_2 / CO Verhältnis in verschiedenen Verfahren genutzt werden. Durch die steigenden Preise der CO_2-Zertifikate könnte dieser Ansatz an industrieller Relevanz dazugewinnen.[15]

Ein weiterer Ansatz ist die oxidative Aromatisierung von Ethan. Diese wurde durch Kombination von oxidativer Dehydrierung von Ethan und Aromatisierung von Ethen realisiert.[16] Dabei ist insbesondere die oxidative Dehydrierung von Ethan an M1-Katalysatoren von großem Interesse, da dies eine alternative Route zum Steam-Cracker bildet. Die Reaktion zeichnet sich durch ihre niedrige Temperatur von 300 – 450 °C und hohe Selektivität an Ethen aus.[17] Ökonomische und technische Analysen legen nahe, dass die hohe Selektivität und hohe entstehende Wärme signifikante Kosten im Prozess sparen können.[18][19][20] Entsprechend hat eine Kombination aus oxidativer Dehydrierung von Ethan und Aromatisierung von Ethen aus energetischer Sicht viel Potential.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Reaktionswege zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist in Abbildung 1-1 gegeben.

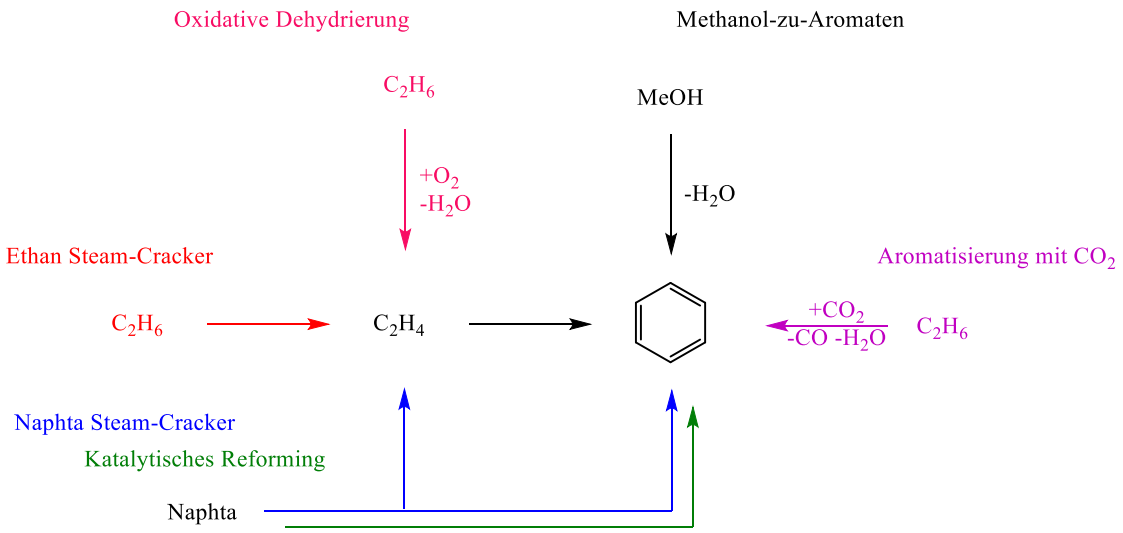

Abbildung 1-1: Darstellung der verschiedenen Reaktionswege zur Herstellung von Ethen und Benzol.

Im Fokus dieser Arbeit steht die Zugabe von Oxidationsmitteln zur Aromatisierung von Ethan, um den Wasserstoff oxidativ zu entfernen und das Gleichgewicht zu den Aromaten zu verschieben. Der erste Ansatz verfolgt die Untersuchung des Einflusses von Kohlenstoffdioxid auf die Aromatisierung von Ethan an modifizierten Zn / ZSM-5 Katalysatoren als mildes Oxidationsmittel. Durch Zugabe weiterer Co-Katalysatoren soll die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid gefördert werden und die thermodynamische Limitierung der Ethan-Aromatisierung überwunden werden. Der zweite Ansatz soll sich mit der Kombination von oxidativer Dehydrierung von Ethan und der Aromatisierung befassen, bei dem Sauerstoff als starkes Oxidationsmittel fungiert. Dabei sollen die Reaktionsparameter und die Auswirkung von Zeolith-Modifikatoren untersucht. Ein weiteres Ziel soll die Untersuchung der Katalysatoren auf ihre strukturellen Veränderungen nach den katalytischen Experimenten sein.

2 Literaturübersicht

2.1 Aromatisierung von Ethan

2.1.1 Aromatisierung an H-ZSM-5

Für die Aromatisierung von kurzkettigen Alkanen hat sich H-ZSM-5 als effektiver Katalysator auf Grund seiner Porenstruktur erwiesen. Die ZSM-5-Struktur bzw. MFI-Struktur setzt sich dabei aus charakteristischen Pentsasil-Clustern zusammen, die jeweils aus acht Fünfringen bestehen. Dadurch bilden sich eliptische Zehnringe, die die Zugänge zu den geraden Kanälen in [0 0 1]-Richtung darstellen. Weiterhin bilden sich elliptische Zehnringe in der [1 0 0]-Richtung aus, die den Zugang zu den sinoidalen Kanälen darstellen. Die Kanäle kreuzen sich pro Elementarzelle an vier Stellen. Der Porendurchmesser der geraden Kanäle beträgt 0.53 x 0.56 nm und der sinoidalen Kanäle 0.51 x 0.55 nm.[21][22] Diese dreidimensionale Porenstruktur bewirkt eine Formselektivität zur Bildung von Benzol, Toluol und Xylol (BTX).[3] Der H-ZSM-5 besitzt Brönsted-Säurezentren, die essentiell für die Bildung der Aromaten aus Ethan und anderen Kohlenwasserstoffen sind, da sie für Oligomerisierung, Cracking, Alkylierung und H-Transfer benötigt werden. Eine Übersicht für die Formselektivität und säurekatalysierten Prozesse an verschiedenen Zeolithen gibt *Stöcker*.[23]

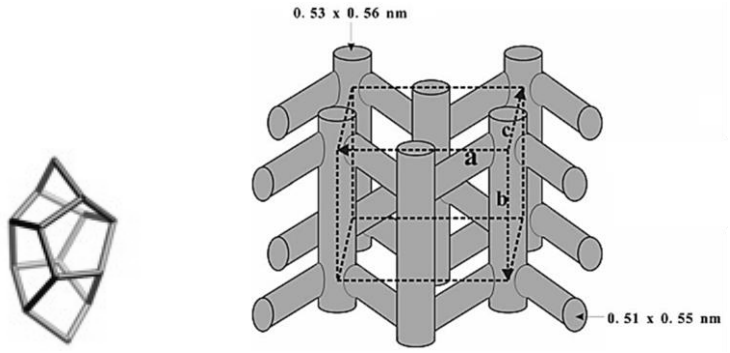

Abbildung 2-1: Darstellung der Pentasil-Struktur[21] und der geraden und sinoidalen Kanäle[24] in dem MFI-Strukturtyp.

Die Aromatisierung an H-ZSM-5 durchläuft zwei Phasen. In der ersten Phase werden aus Alkanen durch Wechselwirkung mit den Brönsted-Zentren Alkene gebildet. Dieser Prozess kann zum einen durch Protolyse der C-H-Bindung (Dehydrierung) oder C-C-Bindung (Cracking) geschehen oder durch einen sogenannten Carbenium-Kettenmechanismus. *Guinset et al.* haben die Protolyse von Ethan, Propan und Isobutan anhand von kinetischen, katalytischen Messungen untersucht. Die Geschwindigkeit der Protolyse nimmt generell mit der Erhöhung der Kohlenstoffzahl zu. Die Protolyse der C-C-Bindung ist bei Propan um den Faktor 2.5 und bei Isobutan um den Faktor 1.4 schneller als die entsprechende Protolyse der C-H-Bindung. Hingegen ist bei Ethan die Protolyse der C-H-Bindung ca. 30-mal schneller als die Protolyse der C-C-Bindung.[25] Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die Bildung über ein primäres Carbonium-Ion und ein Methylcarbenium-Ion abläuft und somit gehemmt ist.[10]

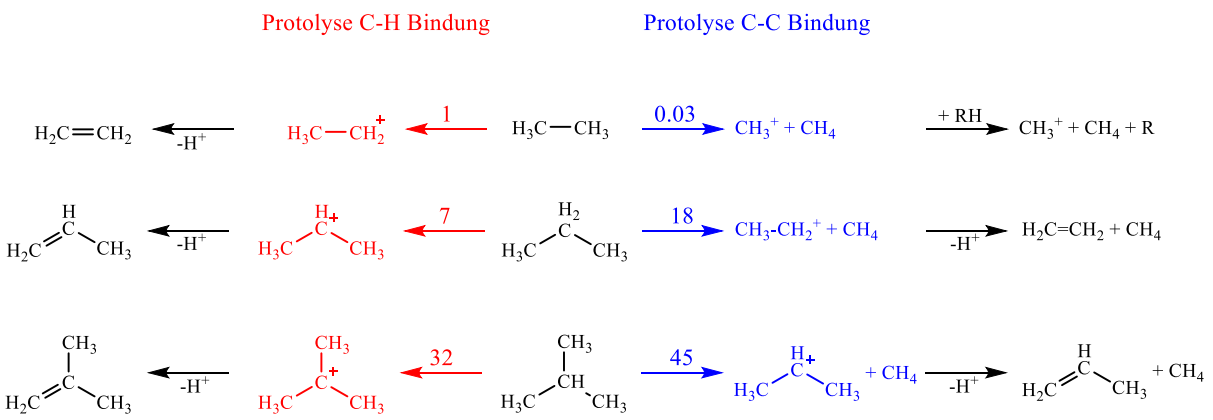

Abbildung 2-2: Reaktionsgeschwindigkeiten der Protolyse von C-H und C-C-Bindungen[25]. Bedingungen: H-ZSM-5, Si / Al = 40, 1 bar, 530 °C.

Weiterhin kann die Bildung von Alkenen anhand des Carbenium-Kettenmechanismus erklärt werden. Bei diesem werden aus Reaktanden und Carbenium-Ionen unter H-Transfer entsprechende Carbenium-Ionen und Alkane gebildet. Durch β-Spaltung werden dabei Carbenium-Ionen und Alkene gebildet. Dadurch können unterschiedliche, stabile Carbenium-Ionen umgewandelt und gebildet werden und es werden kurzkettige Alkane als Produkte erhalten.[26]

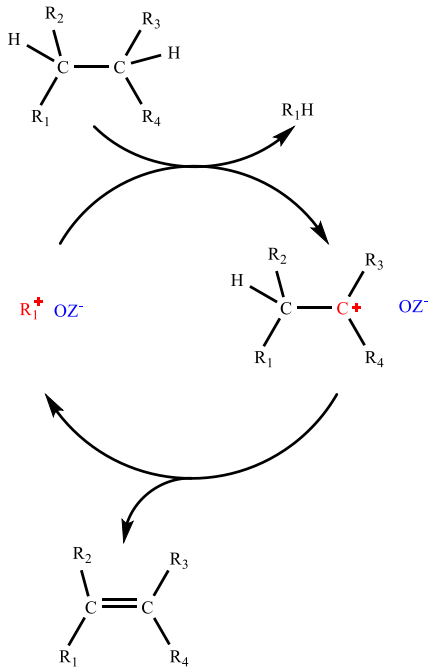

Abbildung 2-3: Schematisch Darstellung des Carbenium-Kettenmechanismus.

Die erhaltenen Alkene reagieren konsekutiv an den Brönstedt-Säurezentren des Zeolithen in einer Folgereaktion weiter. Die Aktivierung der C-H-Bindung des Alkens kann dabei unterschiedlich erfolgen. Zum einen kann sich ein Van-der-Waals-Komplex bzw. π-Komplex über die Wechselwirkung des sauren Zentrums mit der elektronenreichen Doppelbindung ausbilden. Bei der Chemisorption des Alkens können durch Deprotonierung des Zeolith-Gerüsts Carbenium-Ionen gebildet werden. Weiterhin

kann sich eine Bindung vom Kohlenstoff zum Sauerstoff des Gerüsts bilden, sodass Alkoxid-Spezies entstehen.[27]

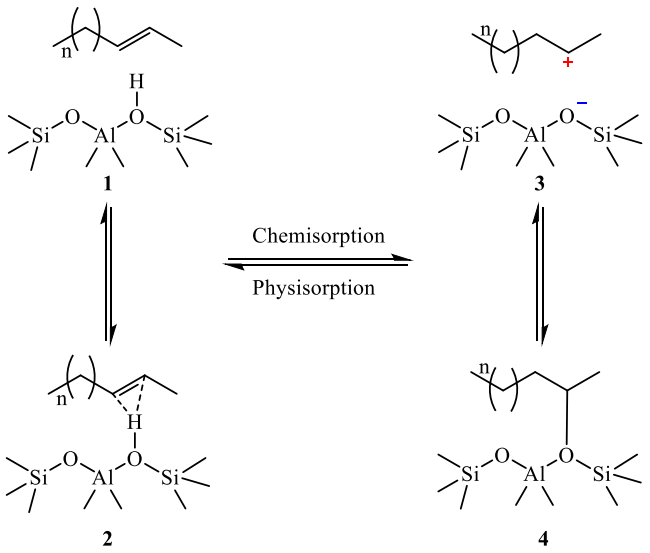

Abbildung 2-4: Modi der Aktivierung von Alkenen. **1** Van der Waals Komplex. **2** π-Komplex. **3** Carbenium-Ion. **4** Alkoxid.[27]

Das aktivierte Alken oligomerisiert an den sauren Zentren zu C_4-C_{10} Alkenen. Dabei konnte *Hagen et al.* in einem Kreislaufreaktor bei der Aromatisierung von Ethan zeigen, dass sich zunächst lineare C_4-Olefine bilden und diese als wichtiges Intermediat festzustellen sind.[28] Weiterhin wird durch Oligomerisierung und Cracking Propen gebildet [29][30], welches nach demselben Reaktionspfad zu den BTX Aromaten umgewandelt werden könnte[31,32][32][33]. *Iglesia et al.* konnten mittels ^{13}C-Isotopenmarkierung in der Aromatisierung von Propan zeigen, dass die Anzahl der ^{13}C-Atome einer statistischen Verteilung folgt.[34] Dies lässt sich durch die Umwandlung der Alkene untereinander erklären. Diese Verteilung wurde ebenfalls durch *Uslamin et al.* bei Versuchen der Ethen-Aromatisierung mit ^{13}C-Isotopenmarkierung beobachtet.[35]

Diese C_4-C_{10} Alkene können durch H-Transfer entsprechende Diene bilden. Diese Diene cyclisieren unter Bildung von C_6-C_{10} Napthenen.[25] Diese cyclischen Kohlenwasserstoffe und die zuvor genannten Alkene müssen zunächst gebildet werden und werden als Kohlenwasserstoff-Pool (*carbon pool* oder *hydrocarbon pool*) bezeichnet. Dieser Bildungsprozess konnte experimentell durch *Liang et al.* anhand von instationären, kinetischen Versuchen mit Ethan und Ethen gezeigt werden. Dort konnte beobachtet werden, dass es zu einem Umsatz der Edukte zu Beginn der Reaktion kommt, aber keine Produkte aus dem Reaktor gelangen. Diese Induktionsperiode sinkt mit steigender Temperatur und wurde mit der Bildung der Oberflächenspezies erklärt.[36][37] Dieser Effekt konnte durch Pulsexperimente von *Batchu et al.* mit Ethen, Propen, 1-Buten, 1- Hexen, sowie 1,4-Hexadiene, 1,4-Cyclohexadiene, Benzol und Ethylbenzol an H-ZSM-5 bestätigt werden.[38] Dabei konnte festgestellt werden, dass die Ethen-Spezies kurzlebig und die Aromaten langlebig sind, indem nach den Puls-Versuchen mittels

temperaturprogrammierter Desorption nur aromatische Produkte erhalten wurden. Ein C_8-Baustein wurde hierbei als ein wichtiges Intermediat identifiziert.[38]

Die Cyclisierung verläuft über die aliphatischen C_6-C_8 Diene, wobei die Aktivierungsbarriere für die Cyclisierung gemäß DFT-Rechnungen für C_7 und C_8 wesentlich niedriger ist, als für C_6. Weiterhin verläuft der Ringschluss bei C_7 und C_8 zu Sechsringen und bei C_6 zu Fünfringen, da dadurch stabilere Carbenium-Ionen gebildet werden. Die Fünfringe reagieren unter Ringerweiterung zu Sechsringen .[39][40][41] Es kann die Vermutung aufgestellt werden, dass bei der Aromatisierung zunächst Toluol und Xylole entstehen und Benzol als Folgeprodukt durch Dealkylierung entsteht.[42][43]

Die cyclischen Kohlenwasserstoffe werden durch weiteren H-Transfer zu den aromatischen Verbindungen umgewandelt. Dabei lässt sich feststellen, dass für die Bildung der aromatischen Verbindungen, viele H-Transfer Prozesse durchlaufen werden müssen. Pro einkerniger, aromatischer Verbindung müssen so drei Äquivalente Paraffine entstehen. Diese Beziehung wurde durch *Haag et al.* bei Untersuchungen zu Methanol zu Aromaten (MtA) anhand von Produktspektren festgestellt.[44] Diese Beziehung konnte auch in einer kinetischen Studie von *Lukyanov et al.* zur Aromatisierung von Ethen und Propen[33] sowie Propan[45] anhand der Produktverteilung ermittelt werden. Dabei stieg die Konzentration an Paraffinen mit denen der Aromaten an. Weiterhin konnte in dieser kinetischen Studie gezeigt werden, dass die Verweilzeit einen erheblichen, positiven Einfluss auf den Umsatz und die Aromatenkonzentration hat und sich einem Grenzwert annähert. Bei einer niedrigen Verweilzeit konnten für Ethen und Propen vor allem nur die C_{2+} Olefine als Produkte identifiziert werden. Dieser Trend deckt sich mit anderen Untersuchungen, bei denen sowohl die Verweilzeit und die Temperatur bei der Aromatisierung von Propan variiert wurden [46][47]. In einer der Studien von *Choudhary et al.* zeigt sich hierbei, dass die Erhöhung der Verweilzeit erst in einem Temperaturbereich > 500 °C für die Propan-Aromatisierung einen signifikanten Effekt hat. Dies konnten sie feststellen, in dem die Aromaten ins Verhältnis zu den Cracking-Produkten (C_1, C_2, $C_2^=$) gesetzt wurden. Insgesamt lässt sich damit feststellen, dass die Aromatisierung an H-ZSM-5 eine langsame Reaktion ist (τ = 0.04 h; GHSV = 25 h^{-1}).

Schulz und *Baerns* konnten durch Variation des Si / Al-Verhältnisses und damit der Menge an Brönsted-Säurezentren zeigen, dass diese einen starken Effekt auf die Aromatisierung von Ethan haben.[48] Durch Erhöhung des Si / Al-Verhältnisses (Verringerung der Anzahl der sauren Zentren) von 15 zu 50 ist der Ethan-Umsatz von 28 % auf < 10 % abgesunken und die Aromaten-Selektivität von ca. 58 % zu 30 %. Gleichzeitig steigt die Selektivität zu Ethen, welches das Schlüsselintermediat in der Ethan-Aromatisierung darstellt. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei Verminderung des Umsatzes, die Konzentration der Intermediate steigt, da die Aromatisierung eine Folgereaktion der Dehydrierung des Ethans und der Oligomerisierung des Ethens ist. Eine weitere Erhöhung des Si / Al-Verhältnisses von 50 zu 95 zeigt eine leichte Verminderung des Umsatzes, allerdings ist das Produktspektrum ähnlich zum Si / Al = 50. Daraus lässt sich schließen, dass für die Aromatisierung eine hohe Anzahl an sauren Zentren

benötigt wird und nur bei Si / Al-Verhältnissen < 50, das Ethen effektiv oligomerisiert werden kann. Für eine hohe Ausbeute an BTX-Aromaten sollte das Si / Al-Verhältnis so gering wie möglich gewählt werden.

Weiterhin muss festgestellt werden, dass der Wasserstoff formell vor allem durch H-Transfer aus dem Reaktionssystem entfernt wird. Wasserstoff kann folglich nur durch die Protolyse von C-H-Bindungen bzw. Dehydrierung gebildet werden.

Ein vereinfachter Mechanismus der Aromatisierung ausgehend von H-ZSM-5 mit allen genannten Schritten ist in Abbildung 2-5 dargestellt.

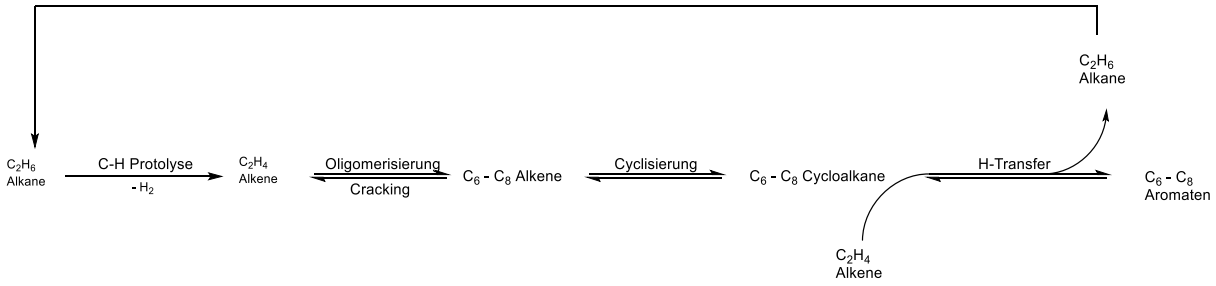

Abbildung 2-5: Aromatisierung von Ethan und anderen Alkanen an H-ZSM-5.[49]

Weiterhin konnte in kinetischen Studien durch Variation der Verweilzeit anhand von Propan gezeigt werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Aromatisierung an H-ZSM-5 die Bildung der Alkene aus der Protolyse der C-H-Bindung ist. Dieser Schritt ist in Größenordnungen 10^3 bis 10^4 langsamer als die Bildung der aliphatischen Diene via H-Transfer der Alkene und Carbenium-Ionen. Dabei wurde in einer Studie an Ethen and Propen beobachtet, dass dieser H-Transfer der geschwindigkeitslimitierende Schritt ausgehend von den Alkenen ist.

Weitere Reaktionen, die sich an die Aromatisierung anschließen können, sind Disproportionierung, Transalkylierung und Alkylierung der C_6-C_8 Aromaten, wodurch sich das Produktspektrum noch weiter erweitern kann. Ein Überblick über die verschiedenen Reaktion der Methylbenzole gibt *Al-Khattaf et al.* .[50] Allerdings werden diese Folgereaktionen selten in der Analyse der Produktspektren der Aromatisierung mit einbezogen.

Zur Optimierung des katalytischen Verhaltens des H-ZSM-5 gilt es die Koksbildung möglichst zu unterbinden. Dies kann durch die Modifikation der Brönsted-Säurezentren erfolgen, da die Zentren sowohl an der äußern als auch in der inneren Oberfläche vorliegen. Eine Porenselektivität ist allerdings nur für die innere Oberfläche auf Grund der oben beschriebenen Porenstruktur zu erwarten. Die Bildung von Koks-Vorstufen wird an bevorzugt an den äußeren Säurezentren stattfinden. Durch Versuche zur Umwandlung von Ethen zu Propen an H-ZSM-5 konnte festgestellt werden, dass sich die Koks-Spezies (kondensierte Aromaten, aliphatische Kohlenstoffketten) vor allem an der äußeren Oberfläche

anreichern.[51] Weiterhin kann die Kontrolle der Al-Verteilung im Zeolith-Gerüst eine effektive Methode sein, um die Verkokung zu vermindern. Die ZSM-5 bzw. MFI-Topologie besitzt 12 T-Stellen, die in Abbildung 2-6 darstellt sind.[3] Dabei sind T1, T4 und T6 nicht an Kreuzungspunkten der geraden und sinoidalen Kanäle des Zeolithen (vgl. Abbildung 2-6). Durch Anpassung der Synthesebedingungen können verschiedene Al-Verteilungen im Zeolith-Gerüst erzielt werden. *Liu et al.* beobachten bei katalytischen Versuchen zur Aromatisierung von Ethan und Ethen mit Pt/H-ZSM-5 mit verschiedenen Al-Verteilungen, dass die Zeolithe mit erhöhter Al-Menge an den Kreuzungspunkten höhere und stabilere Umsätze sowie höhere BTX-Ausbeuten haben.[52] Es ist davon auszugehen, dass die Al-Zentren in geraden und sinoidalen Kanälen zur Bildung von Koks führen können. Dadurch wird das Porensystem unzugänglich und die Porendiffusion der Produkte wird inhibiert.

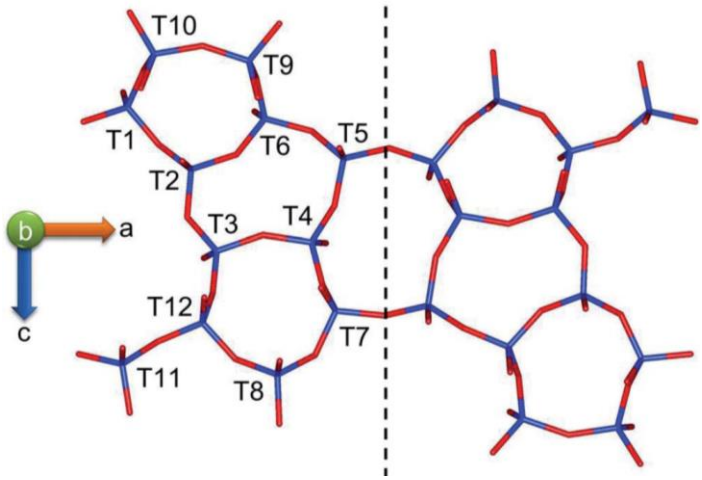

Abbildung 2-6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von H-ZSM-5 mit entsprechenden Tetraeder-Positionen.[3]

2.1.2 Aromatisierung an Ga-modifizierten ZSM-5

Durch die kinetischen Studien der Aromatisierung an H-ZSM-5 hat sich gezeigt, dass die initiale Dehydrierung des Ethans der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist. Zusätzlich ist die Bildung von Ethan aus Ethen über Brönstedt-Säurezentren kinetisch gehemmt, da der Prozess über primäre Carbenium-Ionen verläuft. Folglich wurden verschiedene bifunktionelle H-ZSM-5 Katalysatoren entwickelt, die diesen Reaktionsschritt katalysieren. Darunter sind unter anderem Zn-, Ga-, Re-, Pt- und Mo-haltige ZSM-5 bei denen eine erhöhte Bildung von Aromaten festgestellt werden konnte.[10][3] Einen Überblick über ausgewählte katalytische Daten für verschiedene Systeme sind unter Abschnitt 2.1.5 gegeben. Trotz des komplexen Reaktionsnetzwerks wirken Zn, Ga, Re[53][54] und Pt ähnlich, sodass diese die initiale Dehydrierung von Ethan katalysieren. Außerdem wurde bei Versuchen zur Ethen-Aromatisierung eine Erhöhung der Selektivität zu den BTX-Aromaten bei Zugabe von Zn[55][56][57] oder Ga[56][58] beobachtet. Durch diese Zentren ist eine direkte Dehydrierung der Cycloalkane zu Aromaten möglich bei der das Metall bzw. das Kation als Zentrum dient. Dieser Schritt steht in Konkurrenz zum

H-Transfer der Cycloalkane auf die Alkene, wodurch weniger Alkane als Koppelprodukt gebildet werden. *Bandiera* und *Taârit* konnten zeigen, dass die Cycloalkene und Ethen um die Dehydrierzentren konkurrieren. Dies konnten sie durch Zugabe von Cyclohexadien feststellen, welches eine inhibierende Wirkung auf den Ethan-Umsatz hatte [59][60].

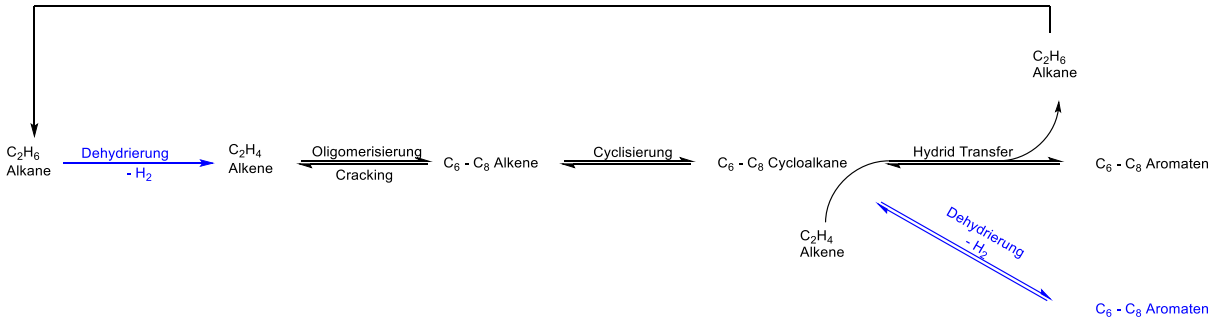

Abbildung 2-7: Mechanismus der Aromatisierung von Alkanen unter Einfluss eines Modifikators. Durch den Modifikator katalysierten Wege in blau.

Besonders Ga- und Zn-haltige H-ZSM-5 Katalysatoren wurden wegen der starken Dehydrieraktivität umfassend untersucht, um die Struktur der aktiven Zentren zu ermitteln und so eine Optimierung der Katalysatoren zu ermöglichen.

Generell sind Galliumoxid-basierte Katalysatoren bekannt für ihre katalytische Aktivität in der Dehydrierung von Alkanen.[61] Dabei zeigt sich, dass besonders die Trägerkatalysatoren auf Basis von Zeolithen besonders aktiv sind. Dies wird auf die Eigenschaft des Zeolithen zum Ionenaustausch zurückgeführt bei der verschiedene Ga-Spezies gebildet werden können. Die Katalysatoren wurden durch physische Mischung, Imprägnierung und Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt und die charakteristischen Eigenschaften der Ga-Spezies untersucht. Bei imprägnierten Katalysatoren liegt das Galliumoxid fein dispers im Mikroporensystem des Zeolithen, allerdings sind die Gallium-Ionen nicht ausgetauscht auf den Kationen-Austauschplätzen. Der Austausch kann durch Reduktion mit Wasserstoff gefördert werden und wurde durch *in situ* IR-Spektroskopie ermittelt. Dabei konnte ein Absinken des Signals bei ca. 3610 cm^{-1} (Si-OH-Al), die den sauren OH-Gruppen des Zeolithen zugeordnet werden, im Laufe der Reduktion beobachtet werden.[62][63][64]Weiterhin wurde eine Bande bei 3660 cm^{-1} beobachtet, die einer GaO-H Spezies zugeordnet wurde und damit den Ionenaustausch der Gallium-Spezies zeigt. Außerdem konnten Ga-H-Bindungen ermittelt werden, die bei Temperaturen über 300 °C nicht stabil waren. Basierend auf diesen und weitere IR Studien werden Ga^+, GaO^+ sowie $[GaH_2]^+$ als aktive Spezies für die Dehydrierung vermutet.[65][64] Anhand von *in situ* Ga XANES Messungen wurde die Bildung von Ga^+ bei 400 °C unter Wasserstoff-Atmosphäre gezeigt. Beim Abkühlen der Probe auf 100 °C konnte ein weitere Signal detektiert werden, welches der $[GaH_2]^+$ Spezies zugeordnet wurde.[66] Durch Wasserstoff-Puls Experimente bei 600 °C konnte durch Betrachtung des verbrauchten

Wasserstoffs und des gebildeten Wassers die Bildung von Ga^+ bestätigt werden.[67] Die Aktivität der verschiedenen Ga-Spezies wurde an der Dehydrierung von Propan ermittelt, in dem die Katalysatoren reduktiv oder oxidativ aktiviert wurden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Reduktion die Aktivität des Katalysators erhöht hat. Die Autoren folgern daraus, dass die $[GaH_2]^+$ und GaO^+ Spezies instabile aktive Zentren während der Dehydrierung sind. Die intrinsischen Aktivitäten werden in der Reihenfolge $GaO^+ > Ga^+ > [GaH_2]^+$ eingeordnet. Im Gegensatz dazu konnten *Ausavasukhi* und *Sooknoi* in Versuchen mit einem Pulsreaktor feststellen, dass $[GaH_2]^+$ Spezies aktiver ist als die Ga^+ oder GaO^+ Spezies, indem Wasserstoff zugesetzt wurde.[68] Allerdings sollte beachtet werden, dass beide Studien in unterschiedlichen Reaktortypen durchgeführt wurde. Beim kontinuierlichen Rohrreaktor sind die adsorbierten Spezies in einem stationären Zustand gegenüber dem Pulsreaktor.

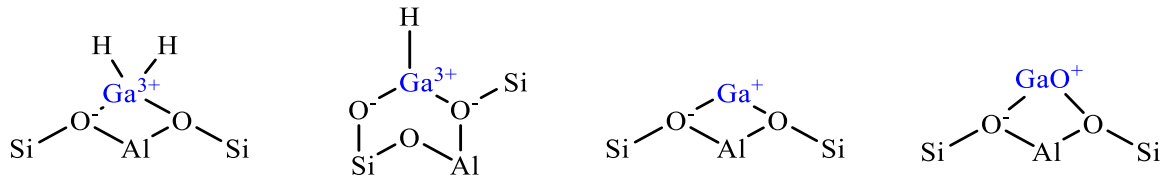

Abbildung 2-8: Darstellung der verschiedenen aktiven Ga-Spezies für die Aktivierung von Ethan.

Der Mechanismus, der Alkan-Dehydrierung an Ga-Spezies wurde mittels DFT-Rechnungen von verschiedenen Gruppen untersucht. Dabei wurden drei, verschiedene Mechanismen vorgeschlagen:

(i) Alkyl-Mechanismus
(ii) Carbenium-Mechanismus
(iii) Konzertierter Mechanismus

Der Alkyl-Mechanismus basiert auf der Bildung $Ga\text{-}C_2H_5$ Spezies, die durch H-Abstraktion gebildet werden. Das H wird dabei am Gerüst des Zeolithen gebunden. Der Carbenium-Mechanismus geht von der Bildung einer Ethoxy-Spezies aus bei der die C-H Bindung vom Ga^+ polarisiert wird. Dabei bindet der Kohlenstoff an einem Sauerstoff des Zeolith-Gerüsts und das H wird als Ga-H gebunden. Der konzertierte Mechanismus geht von einer Wechselwirkung von jeweils einem H pro Kohlenstoffatom vom Ethan mit dem Ga^+ und dem Zeolith-Gerüst aus. Dabei werden in einem Schritt Wasserstoff und Ethen gebildet. DFT-Studien an Ga^+, $[GaH]^{2+}$ und $[GaH_2]^+$ zeigen hierbei, dass der Alkyl-Mechanismus an jedem Zentrum stattfinden kann. In einer Studie konnte jedoch gezeigt werden, dass der Carbenium-Mechanismus an GaH^{2+} präferiert wird.[69] *Kazansky et al.* konnten mit Hilfe von DRIFT Spektroskopie zeigen, dass bei der Adsorption von Ethan an Ga^+-Zentren zeitgleich $Ga\text{-}C_2H_5$ und Ga-H auftreten. Durch Erwärmen der Probe konnten H-Ga-H und sp^2-C-H Signale gemessen werden.[63][64] Der vorgeschlagene Alkyl-Mechanismus ist in Abbildung 2-10 abgebildet. Zunächst wird das Ethan dissoziativ am Ga^+ gespalten, sodass eine Ethyl-Spezies und ein Hydrid entsteht. Durch Polarisierung der Ethyl-Gruppe kann ein zweites H abstrahiert werden, sodass Ethen und eine $[GaH_2]^+$-Spezies

entsteht. Diese reagiert unter Rekombination zu Wasserstoff und dem aktiven Ga^+-Zentrum und schließt den Katalysezyklus.

Auf der Grundlage von DFT-Rechnungen wurden alle drei Mechanismen für GaO^+ von *Pidko et al.* modelliert. Dabei konnte für den Alkyl-Mechanismus die geringste Aktivierungsbarriere ermittelt werden, jedoch führten alle Mechanismen zu einer Reduktion zu Ga^+. Damit wurde ausgeschlossen, dass GaO^+ in der Dehydrierung von Ethan das aktive Zentrum sind.[70]

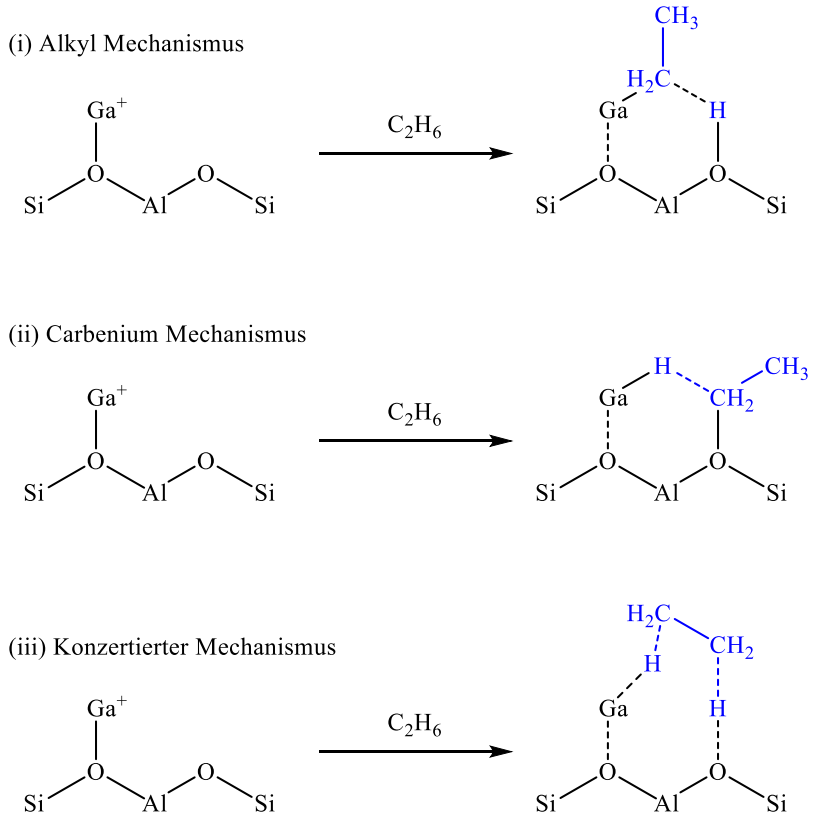

Abbildung 2-9: Mechanismen zur Aktivierung von Ethan an Ga/H-ZSM-5 Katalysatoren. Adaptiert aus [3].

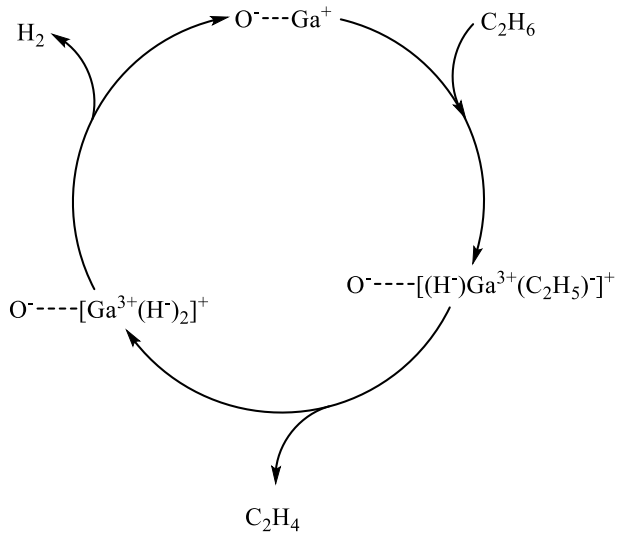

Abbildung 2-10: Dehydrierung von Ethan an Ga^+-ZSM-5.[63]

In Hinblick auf die Aromatisierung von Ethan fungiert Ga-Spezies als Dehydrierkomponente für die Bildung von Ethen. Dieses wird an den sauren Zentren oligomerisiert, cyclisiert und durch Abstraktion des Wasserstoffs (H-Transfer am sauren Zentrum oder Dehydrierung am Ga) in die Aromaten umgewandelt. Dabei migriert die H-Spezies vom Brönstedt-Säurezentrum des Zeolithen zum Ga-Zentrum, um dort zu rekombinieren und als Wasserstoff zu desorbieren. Dieser Prozess wird in der Literatur als Back-Spillover bezeichnet [71][72], da der Prozess gegenläufig zu dem Spillover aus der bifunktionellen Katalyse von Alkanen ist.[73][74][75,76][76][77] Die Rekombination der H-Spezies wurde für Ga/H-ZSM-5 und Zn/H-ZSM-5 in einer Studie von Biscardi und Iglesia gefunden und als *Porthole*-Mechanismus bezeichnet.[78] Sie folgern anhand von Isotopenmarkierung mit Deuterium und C_3D_8, dass die initiale C-H-Bindungsaktivierung nicht geschwindigkeitslimitierend ist, sondern die Rekombination der H-Spezies. Weiterhin konnten sie beobachten, dass die Zugabe von Wasserstoff bzw. Deuterium zu einem Absinken der Aktivität geführt hat und isotopenausgetauschte Produkte identifiziert werden können. Somit ist davon auszugehen, dass die Rekombination und Desorption von H_2 der kritische Schritt in dem Mechanismus der Aromatisierung ist und der Prozess an den Metallzentren reversibel ist.

In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass Ga-Zentren bei der Aromatisierung von Ethen dazu führen, dass etwa 85 % der Diene und 55 % der aromatischen Komponente an den Ga-Zentren gebildet werden. Weiterhin konnte die Bildung von Wasserstoff bei Ga-H-ZSM-5 beobachtet werden.[33] Außerdem konnte gezeigt werden, dass das modifizierte Material gegenüber dem H-ZSM-5 die Selektivität der Aromaten bei gleichem Umsatz verdoppelt. Die Selektivität zu den C_2-C_5 Alkanen stieg bei dem Ga-H-ZSM-5 mit steigendem Umsatz, allerdings in deutlich geringerem Maße als beim H-ZSM-5. Damit muss festgestellt werden, dass bei der Ethen-Aromatisierung die Dehydrierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe an Ga-Zentren und H-Transfer zu Alkanen parallel stattfinden. *Schulz* und *Baerns* konnten feststellen, dass die Präparationsmethode keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität und das Produktspektrum haben.[48] Hingegen konnte *Dooley et al.* zeigen, dass der Abstand

der Ga-Zentren zu dem Zeolithen eine wichtige Rolle spielt, da erst die Nähe der Gallium-Vorstufe eine Reduktion und anschließende Migration in die Zeolith-Kanäle zulässt.[79] Eine Synergie der von Galliumoxid und Zeolith konnte bei der Umsetzung von Propen und Butan festgestellt werden, der auf den Back-Spillover zurückgeführt wird[80][81]. Insgesamt kann aus der Literatur abgeleitet werden, dass die Ga-Zentren von den Bedingungen der Versuche abhängen und die Aktivität der jeweiligen Zentren bislang nicht eindeutig zugewiesen werden konnte.

2.1.3 Aromatisierung an Zn-modifizierten ZSM-5

Besonders Zn-basierte Katalysatoren haben sich neben den zuvor genannten Ga-basierten Katalysatoren durch ihre Aktivität in der Aromatisierung ausgezeichnet. Die Herstellung der Zn-H-ZSM-5 Katalysatoren kann dabei durch Ionenaustausch, Imprägnierung, physische Mischungen und Gasphasenabscheidung erfolgen.[82][83][84] Prinzipiell werden die Zn-Spezies in zwei Kategorien unterteilt, eine ZnO-Spezies und eine ionenausgetausche Zn Spezies. Die ZnO-Spezies können hierbei als makrokristallines ZnO an der äußeren Oberfläche des Zeolithen vorliegen und die ZnO-Cluster können in den Kanälen des Zeolithen vorliegen, welche mittels UV-Vis Spektroskopie identifiziert werden. Dabei besitzt makrokristallines ZnO eine Absorptionsbande bei ca. 370 nm und ZnO Cluster eine Absorptionsbande bei 270 nm, da die Bandlücke bei ZnO sich mit der Partikelgröße verändert. Die unterschiedlichen Spezies konnten durch Lumineszenz-Spektroskopie ermittelt werden, bei denen die ZnO Cluster im H-ZSM-5 eine Bande bei ca. 440 nm zeigen.[85] Unter reduktiven Bedingungen konnte ein Ionenaustausch der ZnO-Spezies mit den Brönsted-Säurezentren unter Bildung von Wasser anhand von IR-Spektroskopie und unter Betrachung der Silanol-Gruppen-Schwingungen beobachtet werden. *Salzer et al.* konnten durch *in situ* DRIFT Untersuchungen an Mischungen aus ZnO und H-ZSM-5 eine Verringerung der Intensität der OH-Gruppen (3571 cm^{-1}; 3726 cm^{-1}) beobachten. Sie konnten zeigen, dass alle OH-Gruppen an dem Austausch teilnehmen und die OH-Gruppen gleichzeitig und nicht konsekutiv ausgetauscht werden.[86] Weiterhin konnte mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) der Ionenaustausch verfolgt werden.[87] Anhand einer Induktionsperiode zu Beginn der Reaktion wurde vermutet, dass zunächst der Ionenaustausch unter Reaktionsbedingungen stattfindet. Nach 2.5 h wurde eine ähnliche Aktivität zu einem ausgetauschten Zeolithen erreicht. Außerdem wurde durch Erhöhung der Temperatur festgestellt, dass bei etwa 500 °C dieser Sprung in der Aktivität stattfindet und dies der benötigten Temperatur für den Festkörper-Austausch entspricht.[87] Dieser Festkörperaustausch konnte ebenfalls spektroskopisch und durch temperaturprogrammierte Wasserstoffentwicklung (TPHE) mit metallischem Zink nachgewiesen werden.[88][89][90]. Das Besondere ist hierbei, dass das Zn^0 oxidiert wird und die Hydronium-Ionen des Zeolithen zu Wasserstoff reduziert werden. Beim Ionenaustausch mit dem ZnO Clustern findet keine Reduktion oder Oxidation der Zn-Spezies statt. Dies ist gegenüber zuvor gezeigten Arbeiten zu Ga-basierten Systemen ein signifikanter

Unterschied, da dieses von Ga^{3+} zu Ga^{+} reduziert werden muss, um in die Kanäle des Zeolithen migrieren zu können.

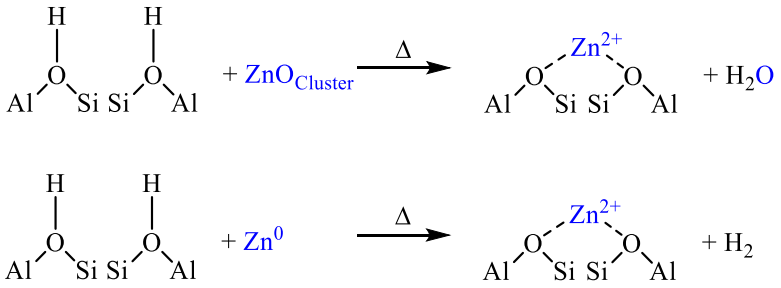

Abbildung 2-11: Reaktionsgleichungen zum Festphasen-Ionenaustausch an Zeolithen mit Zn und ZnO.

Die Zn-Spezies konnten mittels temperaturprogrammierter Ammoniak-Desorption (TPAD) verifiziert werden. Dabei wurden die Versuche mit IR und Massenspektrometrie gekoppelt. Zusätzlich konnte der Abbau der Brönsted-Säurezentren mittels ^{1}H-MAS-NMR beobachtet werden. [84][91] Weiterhin konnte der Ionenaustausch mittels XPS verfolgt werden, da eine Verschiebung des Signals bei ionenausgetauschtem Zn^{2+} gegenüber dem Zn^{2+} in Zinkoxid beobachtet wurde.[82]

Die Struktur der ausgetauschten Zn-Spezies wurde kontrovers diskutiert und daher mittels verschiedener Methoden untersucht. Bei der temperaturprogrammierten Oberflächenreaktion (TPSR) von CO an Zn-ZSM-5 wurde die Bildung von CO_2 und H_2 festgestellt, welches einer WGS entspricht. Die Autoren haben auf dieser Grundlage eine $[Zn(OH)]^{+}$-Spezies für Zn-ZSM-5 vorgeschlagen.[83] Dabei reagiert die $[Zn(OH)]^{+}$ Spezies unter Abspaltung eines Brönsted-Säurezentrum (H^{+}) zum Zn^{2+}, welches zwei Kationenplätze koordiniert.

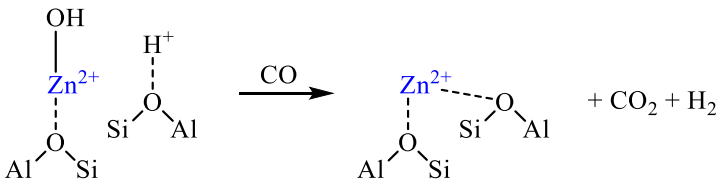

Abbildung 2-12: TPRS von CO an Zn / H-ZSM-5.[83]

Außerdem wurden von *Biscardi et al. in situ* Zn XANES Messungen an Zn/H-ZSM-5 durchgeführt. Dabei wurde das Material unter Helium, Wasserstoff und Propen bei bis zu 500 °C gemessen. Die Autoren schließen, dass $[Zn(OH)]^{+}$-Spezies mit benachbarten Brönsted-Säurezentren wechselwirken und unter Reaktionsbedingungen dehydratisiert werden. Außerdem gingen sie von der Bildung von verbrückten $[Zn\text{-}O\text{-}Zn]^{2+}$ Spezies aus, wenn die Zinkbeladung hoch ist.[92] In einer Studie von *Almutairi et al.* wurde der Effekt der Präparation auf die Struktur des Zn mittels TPR, FTIR, ^{1}H- und ^{27}Al-MAS-NMR sowie XPS untersucht. Durch Gasphasenabscheidung von Dimethylzink auf H-ZSM-5 und anschließender Zersetzung konnten isolierte Zn^{2+}-Spezies hergestellt werden. Hingegen führen Ionenaustausch in wässriger Lösung und Imprägnierung zur Bildung einer Vielzahl von Zn-Spezies darunter die isolierten Zn^{2+} Spezies und ZnO Cluster. Dabei waren die Katalysatoren, die aus dem CVD-

Prozess erhalten wurden, weniger aktiv als die ausgetauschten Zeolithe oder imprägnierten Katalysatoren. Dieses Phänomen wurde mit der Bildung multinuklearer ZnO-Spezies erklärt, die die Poren des Zeolithen blockieren.[84] Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen zur Dehydrierung von Ethan bei der gezeigt werden konnte, dass binukleare ZnO-Spezies weniger aktiv sind als isolierte Zn^{2+}-Spezies.[93] *Roessner et al.* stellten bei der Untersuchung der verschiedenen Präparationsmethoden fest, dass die Aktivität des imprägnierten, Flüssigphasen ausgetauschten und Festphasen ausgetauschten H-ZSM-5 ähnlich sind. Allerdings konnte sie eine Änderung in der Selektivität von Xylol und C_{8+} feststellen.[42] Daraus lässt sich schließen, dass unterschiedliche Zn-Spezies, die Aromatisierung gleichermaßen katalysieren oder dass sich die unterschiedlichen Zn-Spezies in dieselbe Spezies während der Aktivierung oder zu Beginn der Reaktion umwandeln. Hierbei wurde das Verhältnis der Brönstedt- zu Lewis-Säurezentren ermittelt und es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Lewis-Säurekonzentration die Brönstedt-Säurezentren abnehmen. Daraus lässt sich schließen, dass die neuen Lewis-Säurezentren durch das Zn^{2+} entstehen. Trotz der Unterschiede in der Konzentration der Brönstedt-Säurezentren zeigten alle ausgetauschten Zeolithe eine deutliche Aktivität bei der Ethan-Aromatisierung. Hiermit wurde gezeigt, dass kein klarer Zusammenhang zwischen der Konzentration an Brönstedt-Säurezentren zu der katalytischen Aktivität besteht, wenn Lewis-Säurezentren gebildet werden. Diese Beobachtungen decken sich mit *Mehdad et al.*, die sogar vorschlagen dass die Aromatisierung an Zn^{2+} und $[ZnOZn]^{2+}$ auf den Austauschplätzen als Lewis-Säuren abläuft und ZnO Cluster und $Zn(OH)^{+}$ nur die Dehydrierung katalysieren. [55][94]Darauf basierend schlagen sie ein ideales Verhältnis von 3 - 4 von Zn^{2+} zu Brönstedt-Säurezentren für einen optimalen Aromatisierungskatalysator vor.

Die Bildung von Zinkhydrid-Spezies wurden anhand von XPS-Untersuchungen von reduzierten Zn/H-ZSM-5 beobachtet.[82] Dagegen wurden in einer anderen XPS-Studie an reduzierten Zn-Proben gezeigt, dass ZnO zu $[Zn(OH)]^{+}$ bei 300 °C und $[Zn(OH)]^{+}$ zu isolierten Zn^{2+} bei 400 °C reduziert.[95] Das Potenzial zur Untersuchung der Aromatisierung von Alkanen mittels ^{1}H- und ^{13}C-MAS-NMR wurde durch *Stepanov* und Mitarbeiter gezeigt.[96] Dabei kann über den zeitlichen Verlauf die Konzentration an H und C auf der Oberfläche bestimmt werden und über das H:C Verhältnis Rückschlüsse auf mögliche Oberflächenspezies gezogen werden. Weiterhin können so auch Veränderungen am Zeolithen mittels ^{27}Al-und ^{29}Si-MAS-NMR verfolgt werden. Bei der Aromatisierung von 1-^{13}C-Ethan an einem Zn-H-BEA konnten bei 300 °C Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von Methan, Zn-Ethyl-Spezies, Ethen, und Toluol bestimmt werden. Dabei konnten experimentell sowohl Zn-Ethyl-Spezies, als auch Zn-Methyl-Spezies anhand der charakteristischen Verschiebung im ^{13}C-NMR nachgewiesen werden.[97] Durch Untersuchungen zur Aromatisierung von Propan an ZnO / H-BEA und Zn^{2+} / H-BEA konnten sie feststellen, dass das isolierte Zn^{2+} aktiver bei der Aromatisierung ist. Weiterhin konnten sie finden, dass sich zu Beginn der Reaktion Zn-Methyl- und Ethoxy-Spezies bilden. Allerdings muss hierbei betont werden, dass die Versuche in einem geschlossenen System ablaufen. Aus reaktionstechnischer Sicht entspricht dies einem diskontinuierlichen Satzreaktor, wobei Adsorptions-

und Desorptionseffekte, sowie die Reaktionskinetik nicht vergleichbar mit kontinuierlichen Festbettreaktoren, die bei katalytischen Laborversuchen verwendet wurden, sind.

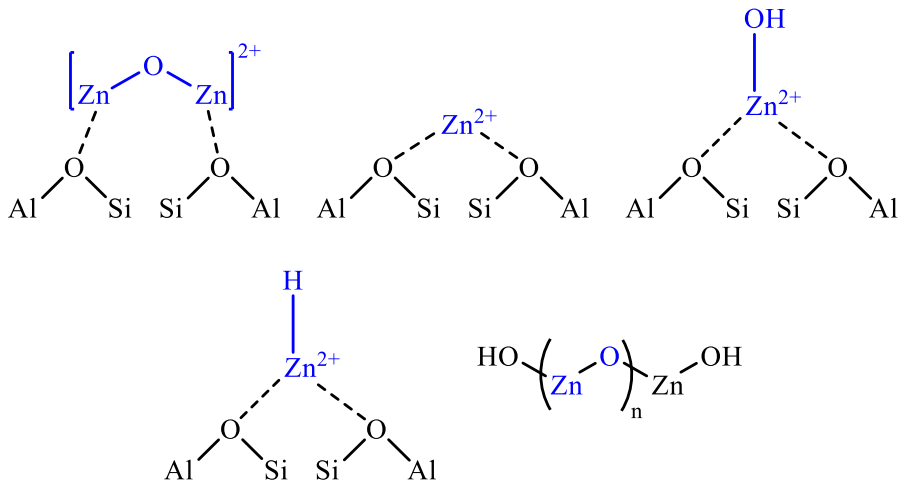

Abbildung 2-13: Darstellung der verschiedenen aktiven Zn-Spezies für die Aktivierung von Ethan.

Außerdem konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestimmt werden, dass isolierte Zn^{2+} aktiver für die Dehydrierung von Ethan sind als ZnH^{+}. Hingegen wurden verbrückte Zn-Dimere Zn^{2+}-O-Zn^{2+} oder ZnO Cluster als aktive Spezies in der Dehydrierung von Ethan vorgeschlagen.[84] Auf der Grundlage von DFT-Rechnungen von der *van Santen* Gruppe wurden zwei Katalysemechanismen für die Dehydrierung von Ethan an Zn-ZSM-5 vorgeschlagen [98][93].

Im ersten Mechanismus ist Zn^{2+} an zwei Kationenplätzen. Bei der Adsorption von Ethan wird ein H^{+} an einem der Kationenplätze abstrahiert und eine Zn-Ethyl-Spezies gebildet, wobei das Zn nur noch an einer Kationposition koordiniert. Die C-H-Bindungen der Ethyl-Spezies werden durch das Zn^{2+} polarisiert, wodurch in Wechselwirkung mit dem Brönstedt-Säurezentrum, ein Hydrid abgespaltet wird. Dabei entstehen in einem konzertierten Schritt Wasserstoff und Ethen. Dabei wird Zn^{2+} wieder an dem zweiten Kationenplatz koordiniert und die aktive Spezies regeneriert (vgl. Abbildung 2-14).[98] Beim zweiten Mechanismus wird von derselben zweifach koordinierten Zn-Spezies ausgegangen wie im ersten Fall. Diese bildet bei Adsorption des Ethans ein Brönstedt-Säurezentrum und eine einfach koordinierte Ethyl-Zink-Spezies. Hierbei wird unter Abstraktion eines H von der Ethyl-Spezies Ethen und eine $[ZnH]^{+}$-Spezies gebildet. Diese Hydrid-Spezies reagiert mit dem gebildeten Brönstedt-Säurezentrum zu Wasserstoff und der zweifach koordinierten Zn^{2+}-Spezies. Dabei wird die Rekombination des Wasserstoffs getrennt von der Ethen-Bildung betrachtet und entspricht einem Alkyl-Mechanismus (vgl. Abbildung 2-14).[93] Damit lässt sich erklären, dass die Reduktion der Brönstedt-Säurezentren zu keiner Reduktion in der Aktivität geführt hat. Die Lewis-Zentren (Zn^{2+}) bilden durch Wechselwirkung mit dem Ethan und Abstraktion von einem H, dass notwendige H^{+} und eine einfach koordinierte Zn^{2+}-Spezies. Dieses Brönstedt-Säurezentrum kann ebenfalls Ethen oligomerisieren und

cyclisieren. Damit lässt sich die Aussage erklären, dass die Aromatisierung an Zn^{2+} bzw. $[ZnOZn]^{2+}$ ablaufen kann. Durch die Wechselwirkung von Ethan und Zn-Spezies können *in situ* Brönstedt-Säurezentren gebildet werden, die aktiv in der Aromatisierung von Ethen sind. Durch die unmittelbare Nähe der beiden Zentren zueinander, sollte die Folgereaktion von Ethen dementsprechend begünstigt werden.

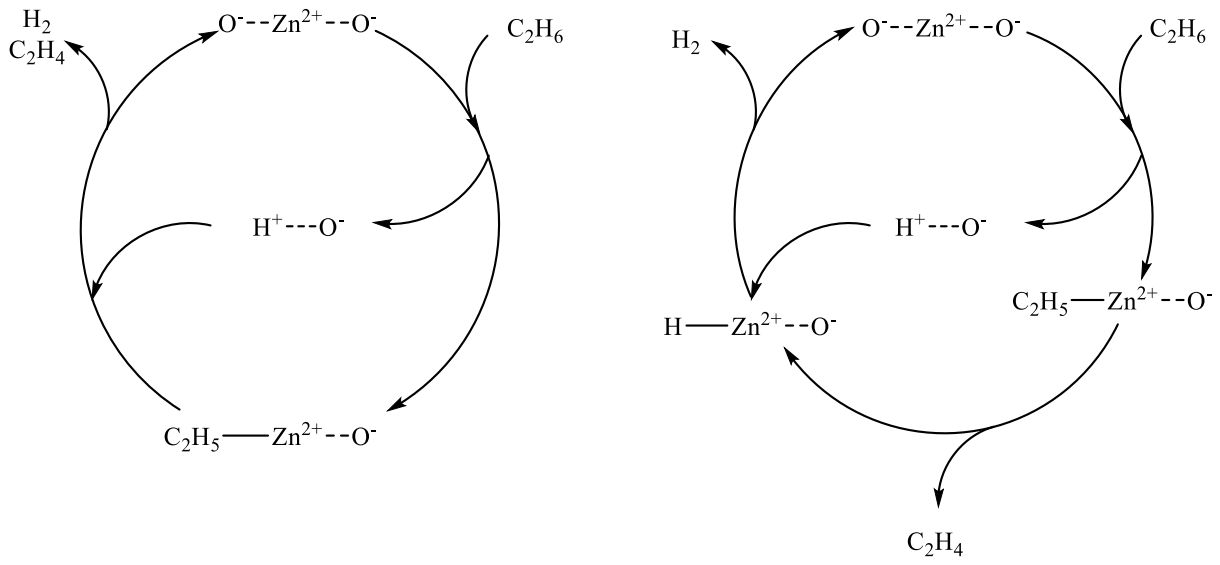

Abbildung 2-14: Mechanismen für die Dehydrierung von Ethan an Zn-Zentren.

Insgesamt muss festgestellt werden, dass es verschiedene Ansätze für die Struktur der aktiven Zn-Spezies gibt. Je nach Versuchsaufbau sind die Experimente der spektroskopischen und katalytischen Messungen schwierig miteinander zu vergleichen. Weiterhin sind die Eigenschaften der Zeolithe wie Si / Al-Verhältnis, Partikelgröße und Oberfläche teilweise unterschiedlich, wodurch der Vergleich der unterschiedlichen Arbeiten zusätzlich erschwert wird. Außerdem können selbst bei gleichen Si / Al-Verhältnissen unterschiedliche Al-Verteilungen in Form eines Gradienten bei H-ZSM-5 beobachtet werden, die auf den Kristallisationsprozess zurückgeführt werden.[99][100]

2.1.4 Aromatisierung an Pt-modifizierten ZSM-5

Platin-basierte Katalysatoren waren die ersten Katalysatoren, an denen die Aromatisierung gezeigt und untersucht wurde. In der Pionierarbeit von Csicsery in den 1970ern wurden das erste Mal C_3-C_5 Alkane an einem Pt / Al_2O_3 aromatisiert.[101][102][103][104][105] In diesem Zusammenhang wurde der Begriff Dehydrodimerisierung geschaffen. Erste erfolgreiche Arbeiten zur Aromatisierung von Ethan und Ethen an einem Pt / Al_2O_3 Katalysator in einem Pulsreaktor erfolgten durch Bragin.[10] Mit der Synthese des

ZSM-5 wurden neue selektive Katalysatoren erarbeitet und die ersten kommerziellen Prozesse für C_{3+} Kohlenwasserstoffe realisiert (M2 forming [6], CYCLAR Prozess[106], Aroforming und Z-Forming [107]).

Durch die Zugabe von Pt zu einem H-ZVM (analog zum H-ZSM-5) konnten *Bragin et al.* die Aktivität des Zeolith-Katalysators verdoppeln.[108] Durch XPS-Untersuchungen konnten diese eine $Pt^{\gamma+}$-Spezies identifizieren, die unabhängig von Oxidationstufe des Pt (0 oder +2) gebildet wurde. Außerdem konnte festgestellt werden, dass kleinere Pt-Partikel aktiver in der Aromatisierung waren. Durch Variation der Imprägnierungsmethode konnten *Reschetilowski et al.* hingegen keine Abhängigkeit zwischen der Dispersion und dem Ethan-Umsatz identifizieren. Bei hoher Dispersion konnten sie eine Stabilisierung von Metal-Olefin Komplexen feststellen. Dies führte zur Begünstigung konsekutiver Reaktion der Olefine, wodurch Koks-Vorstufen und Koks gebildet wurden [109][43]. Weiterhin ist Pt sehr selektiv zu den Alkenen und fördert ungewollte Reaktionen wie Dealkylierung, Alken-Rehydrierung und Hydrogenolyse.[110] Außerdem erfolgt neben der Verkokung auch ein Sintern der metallischen Pt-Partikel bei den hohen Temperaturen, die für die Aromatisierung oder Dehydrierung benötigt werden.

Für die Dehydrierung von Ethan ist eine aktuelle Übersicht durch *Saito et al.* gegeben.[3] Bei der Dehydrierung von Ethan an Pt-haltigen Katalysatoren konnte durch einen Wasserstoff Co-Feed die Verkokung des Katalysators unterbunden werden. Dabei konnte allerdings eine erhöhte Methanbildung und eine reduzierte Ethenbildung festgestellt werden.[111] Hingegen zeigen DFT-Rechnungen, dass es bei einem hohen Bedeckungsgrad an Wasserstoff auf dem Pt zu einer Inhibierung der Bildung der Ethylidyn-Spezies (CH_3C) und Methylidyn-Spezies (CH) kommt. Außerdem wird die Bildung von Koks-Vorstufen unterdrückt. *Hansen et al.* konnten mit Hilfe ihrer Rechnungen feststellen, dass die adsorbierten Ethen- und Ethyl-Gruppen stabilisiert werden und damit eine Bildung von Ethen erleichtert wird.[112]

Als Lösung für die dargestellten Probleme der Pt-Katalysatoren wurden verschiedene Promoteren zugesetzt. Darunter sind Zink[113], Gallium[114][115] und Zinn[116][117][118][119][120]. Diese Wirkung der Promotoren kann in zwei Kategorien unterteilt werden. Diese sind geometrische Effekte und elektronische Effekte.

Dabei umfassen geometrische Effekte die Pt-Oberflächenmodifikation, Bildung von Legierungen bzw. bimetallischen Partikeln und die Dispersion der Pt-Partikel. Bei der Dehydrierung von Ethan wurde festgestellt, dass die Dehydrierung an Terrassen-Plätzen und die Hydrogenolyse [121][122] und Koksbildung[123] [124] an koordinativ ungesättigten Pt-Zentren sog. „cus-Pt“ (z.B. Kanten und Ecken) stattfindet. Durch die Bildung von Legierungen oder intermetallischer Verbindungen wird dabei die Menge an cus-Pt reduziert und die Oberflächenzusammensetzung verändert. Dabei wird bei Zugabe von Sn zu Pt beobachtet, dass das Sn als Elektronendonor dient und elektronenreiches Pt erzeugt wird.[125][126][127]

Diese Ergebnisse in der Dehydrierung von Ethan wurden auf die Aromatisierung von Ethan übertragen, in dem die bimetallischen bzw trimetallischen Pt-Systeme auf H-ZSM-5 synthetisiert worden sind. Damit lässt sich feststellen, dass sich neue Katalysatoren aus der Dehydrierung der Alkane auf die Aromatisierung prinzipiell übertragen lassen, indem die Systeme mit dem ZSM-5 kombiniert werden.

Für Pt-Ga/H-ZSM-5 konnten *Zaikovskii et al.* bei der Aromatisierung von Ethan zeigen, dass durch Zugabe von 0.3 wt.% Pt zu einem Ga/H-ZSM-5 Katalysator die Aktivität um den Faktor 2.5 gesteigert werden konnte.[128] Die Selektivität zu den aromatischen Verbindungen war dabei auf einem ähnlichen Niveau wie bei den Pt-promotierten Proben. Dieser positive Effekt von Pt auf Ga-H-ZSM-5 wurde durch *Samanta et al.* ebenfalls beobachtet.[110] Dabei konnte festgestellt werden, dass die Aktivität durch eine Platinbeladung von 0.5 wt.% (Ga 2.5 wt.%) um den Faktor 2 erhöht werden konnte. Allerdings ist durch Betrachtung der Aktivität über die TOS zu erkennen, dass der Katalysator über den Verlauf von 5 h deaktiviert und sich der Aktivität des Ga-Referenzkatalysators asymptotisch annähert. Über den zeitlichen Verlauf ist ersichtlich, dass das Ga-Pt-System nach etwa 2 h eine geringere Selektivität zu den Aromaten als das Ga-System vorweist. Die Autoren erklären dieses Phänomen durch das Sintern der Pt-Partikel und die Anreicherung der Pt-Partikel an der äußeren Oberfläche. Dadurch geht die Formselektivität des Katalysators in Bezug auf das Pt verloren, wodurch sich bevorzugt Koks bildet. Eine erhöhte Aktivität konnte für dieses bimetallische Ga-Pt System auch in anderen Arbeiten gefunden werden.[129][130]

Weiterhin wurden bimetallische Systeme (Pt-Ga, Pt-Fe) von der Shell Oil im Zeitraum von 2014-2015 für die Aromatisierung von Alkanen patentiert und zeigen bei geringen Pt-Beladungen hohe Aktivitäten.[131][132][133] In einer aktuellen Studie durch *Zhang et al.* wurden Ergebnisse mit diesen Pt-Ga/ZSM-5 und Pt-Fe/ZSM-5 Katalysatoren der Shell Oil für die Aromatisierung von Ethan gezeigt.[134] Dabei waren die Eisen-basierten Systeme aktiver als die Ga-Katalysatoren. Weiterhin wurde ein zweistufiger Prozess aus getrennter Dehydrierung von Ethan (thermisch oder katalytisch) und eine anschließende Aromatisierung von Ethen vorgeschlagen und in einer Pilot-Anlage getestet. Aus der Literatur kann entnommen werden, dass bimetallische Pt-M-Katalysatoren großes Potenzial für die nicht-oxidative Aromatisierung von Ethan haben.

2.1.5 Ergebnisse aus katalytischen Untersuchungen zur Aromatisierung von Ethan

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der katalytischen Versuche verschiedener Autoren verglichen werden. Eine Übersicht bis 2000 wurde bereits durch Hagen und Roessner gezeigt.[10] Deshalb wurden vor allem Literaturstellen ab 2000 bis 2022 betrachtet.

Der Vergleich von Katalysedaten ist schwierig, da es selten einheitliche Parameter gibt und nicht alle Daten in einer einheitlichen Form dargestellt werden (z.B. Verweilzeit bzw. Raumgeschwindigkeiten). Dabei wären bei einheitlichen oder normierten Darstellungen Vergleiche leichter und es wäre sogar möglich Modelle und Metastudien zu erstellen. In diesem Zusammenhang sei auf die Übersichtsartikel

von *Wulf et al.*[135] und *Mendes et al.*[136] verwiesen, die die Digitalisierung der Katalysedaten und die damit verbundenen Herausforderungen im Detail darstellen.

Es wurden verschiedene Parameter festgestellt, die den Vergleich der Daten bei der Aromatisierung erschweren und werden in drei Kategorien unterteilt:

(i) Allgemein: Trägergas, Aktivierung, Raumgeschwindigkeit bzw. Verweilzeit, TOS, Partialdruck des Edukts
(ii) H-Zeolithe: Si / Al-Verhältnis, Al-Verteilung, Modifikation, Metall-Beladung, Kristallinität, Verkokung
(iii) Aromatisierung: Erfassen der Aromaten als eine Stoffklasse ohne weitere Differenzierung, bloße Bestimmung von Benzol und Toluol, Erfassen der Aromaten durch Auskühlen der flüssigen Produkte (eine Probe für einen Durchlauf), Ermittlung von Wasserstoff bei der Aromatisierung, Berücksichtigung der Kohlenstoff-Akkumulation im Katalysatorbett

Tabelle 2-1: Übersicht über verschiedene Katalysatoren für die Aromatisierung von Ethan.

Nr.	Katalysator	Si / Al	T / °C	X / %	$S_{Aromaten}$ / %	Referenz
1	Re/H-ZSM-5	15		43	65	[53]
2	Zn/H-ZSM-5	15		33	65	[53]
3	Zn/H-ZSM-5	35		48	58	[137]
4	Zn/H-ZSM-8	40		35	40	[137]
5	Zn/H-ZSM-11	45		32	44	[137]
6	Zn/H-ZSM-12	41.5		20	15	[137]
7	Zn/hollow-ZSM-5	14	575	52	36	[138]
8	Zn/nano-ZSM-5	27	575	52	35	[138]
9	Zn/micro-ZSM-5	25	575	63	30	[138]
10	Ga/ZSM-5/P	30			50	[11]
11	MoFe/H-ZSM-5	11.5	615	31	19	[139]
12	MoZn/H-ZSM-5	11.5		30	22	[139]
13	MoFeZn/H-ZSM-5	11.5		31	22	[139]
14	Zn-ZSM-5 (2.2 wt%)	11.5	500	12	35	[55]
15	Zn-ZSM-5 (2.7 wt%)	11.5	500	14	45	[55]
16	Zn/ZSM-5 (5.3 wt%)	11.5	500	15	48	[55]
17	Zn/ZSM-5 (10 wt%)	11.5	500	13	37	[55]
18	Pt/H-ZSM-5	100	550	19	28	[140]
19	Pt/H-ZSM-5 desilicated	100	550	26	38	[140]
20	Ga/H-ZSM-5	25	650	33	43	[110]
21	PtGa/H-ZSM-5	25	650	83	35	[110]
22	Pt/H-ZSM-5	25	650	10	4	[110]
23	Mo/H-ZSM-5	25	650	40	35	[110]
24	PtGa/H-ZSM-5 D	?	630	46	61	[134]
25	PtFe/H-ZSM-5 B	?	630	58	55	[134]
26	PtSnZn/H-ZSM-5	?	630	*	*	[134]

* die Ausbeute wurde hier mit Y_{Aro} = 42 % ermittelt.

Eine grafische Darstellung der Daten aus Tabelle 2-1 sind in der unteren Abbildung (vgl. Abbildung 2-15) dargestellt. Die eingezeichneten Linien stellen die Ausbeute der Aromaten bei verschiedenen Umsätzen dar (10 %, 30 %, 50 %). Dabei ist festzustellen, dass nur ein Katalysator eine Ausbeute von 30 % überschreitet (Nr. 25) und bimetallische Katalysatoren eine höhere Aktivität und Selektivität haben. Weiterhin wurden modifizierte Zeolithe aufgeführt (Nr. 7-9 sowie Nr. 18-19), die einen kleineren Effekt als die bimetallischen Systeme haben. Folglich wird, wie in Abschnitt 2.1.4 abgeleitet, dass bimetallische Systeme durch ihre besondere Aktivität in der Dehydrierung ein hohes Potential für die Aromatisierung haben und die Modifikation des H-ZSM-5 nur ein sekundärer Faktor ist. Der Transfer von Dehydrierung zur Aromatisierung ist hierbei einfach durch das Imprägnieren der Komponenten auf den H-ZSM-5 oder Mischen von Dehydrierkatalysator und Zeolith gegeben.

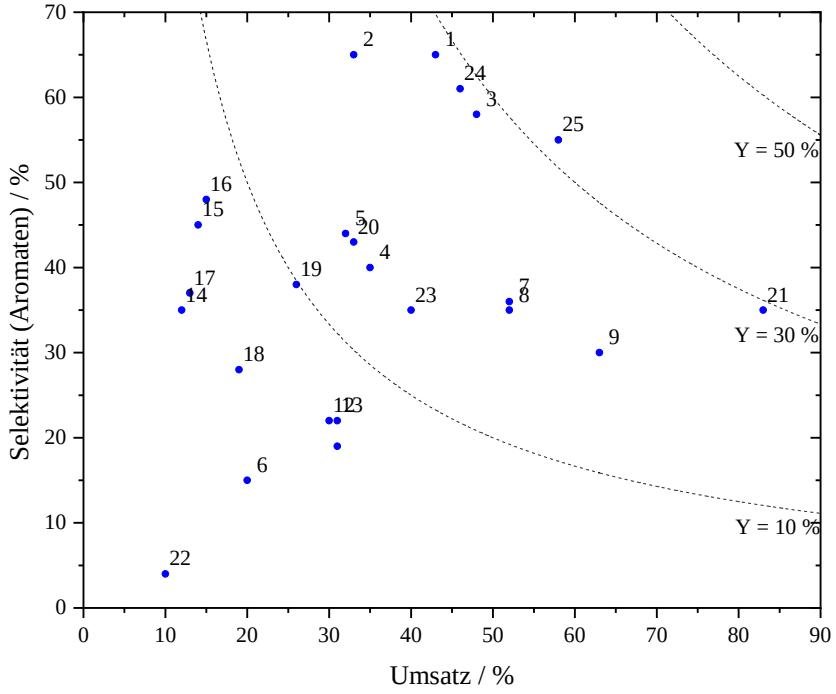

Abbildung 2-15: Umsatz-Selektivität-Diagramm bezogen auf die Aromaten. Zahlen entsprechen Nr. in Tabelle 2-1.

2.2 Aromatisierung von Propan

Die Aromatisierung von Propan wurde im Vergleich zu Ethan bereits in der Vergangenheit in kommerziellen Prozessen in Form von LPG verwendet (vgl. 2.1.4). Wie bereits unter Abschnitt 2.1.1 dargestellt wurde, unterscheidet sich Propan in seinem Verhalten bei der Protolyse, da sekundäre Carbenium-Ionen gebildet werden können. Dadurch ist die Protolyse der C-C-Bindung bzw. das Cracken zu Ethen und Methan schneller als die Protolyse der C-H-Bindung bzw. Dehydrierung. Entsprechend konnte gezeigt werden, dass bereits H-ZSM-5 in der Lage ist Propan zu Aromaten umzusetzen.[45] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch Erhöhung der Verweilzeit die Ausbeute an

Aromaten erhöht werden konnte. Dabei ist davon auszugehen, dass das kritische Reaktionsintermediat Ethen ist, welches aromatisiert wird. Außerdem konnte von *Bandiera et. al* gezeigt werden, dass bei 450 °C vor allem Cracking von Propan beobachtet werden kann. Durch Erhöhen der Temperatur auf 550 °C konnten sekundäre Reaktionen (wie Oligomerisierung, Cyclisierung, usw.) beobachtet werden, wodurch aromatische Verbindungen im Produktstrom identifiziert wurden.[141]

Mechanistisch läuft die Aromatisierung von Propan analog zu der von Ethan ab. Zunächst werden die Alkene über Cracking gebildet (hier Ethen) oder durch Dehydrierung (hier Propen) sodass die Alkene zunächst zu Oligomeren reagieren, cyclisiert werden und durch Hydrid-Transfer die Aromaten gebildet werden.[45] Die Zugabe von Promotoren hat dabei ebenfalls einen positiven Effekt auf die Ausbeute an Aromaten und verändert, den Mechanismus. Bei der Zugabe von Ga[142][143], Zn[34] oder Pt[144] konnte Wasserstoff detektiert werden, wodurch darauf zu schließen ist, dass die Dehydrierung bevorzugt katalysiert wird. Die reaktiven Spezies für Ga und Zn wurden bereits unter Abschnitt 2.1.2 und 2.1.3 dargestellt. Bei der Aromatisierung haben sich vor allem die Ga-basierten ZSM-5 Katalysatoren auf Grund ihrer hohen Ausbeuten etabliert. Dementsprechend erfolgten die meisten kinetischen und mechanistischen Studien an derartigen Systemen.

Meriaudeau und *Naccache* stellen für die Aktivierung von Propan an Ga-Zentren einen Alkoxid-Mechanismus auf.[145] Dazu reagiert das Propan zu Propyl und Hydrid an einer verbrückten [GaOGa]-Spezies. Dabei wird das Hydrid von einem Ga-Zentrum und die Propyl-Spezies am Sauerstoff gebunden. Die Propyl-Spezies reagiert mit einem benachbarten Brönstedt-Säurezentrum. Dabei wird das Carbenium-Ion am Zeolithgerüst koordiniert und das H^+ wird auf den Sauerstoff der [GaOGa]-Spezies übertragen. An dem Ga-Zentrum kann unter Rekombination von Wasserstoff, dass aktive Zentrum wiederhergestellt werden. Im Fall von Brönsted-Säurezentrum kann durch die Desorption von Propen und Abstraktion von H^+ das reaktive Zentrum wiederhergestellt werden. Biscardi und Iglesia konnten durch Isotopen-Versuche mit C_3D_8 zeigen, dass die Brönsted-Säurezentren die C-H Bindung vom Propan aktivieren können, allerdings der adsorbierte Wasserstoff nicht effektiv von der Oberfläche desorbieren kann.[146] Die Aktivität ist an Ga/H-ZSM-5 um den Faktor 3 schneller als an H-ZSM-5, wobei die C-H Aktivierung bei beiden Katalysatoren ähnlich ist. Demzufolge dient das Ga-Zentrum zur Rekombination von H-Spezies zu Wasserstoff. Dabei wird ein Mechanismus analog dem Zink-Mechanismus (vgl. Abbildung 23, 2. Mechanismus) vorgeschlagen bei dem eine GaH-Spezies mit dem Säurezentrum wechselwirkt und so Wasserstoff freigesetzt werden kann. In einer kombinierten Studie aus DFT-Rechnungen, XANES und katalytischen Versuchen wurde ein Alkyl-Mechanismus vorgeschlagen.[67] In einer aktuellen Arbeit von *Wang et al.* konnte durch *in situ* ^{13}C-NMR-Messungen erstmalig eine Cyclopentenyl-Spezies ermittelt werden.[147] Dabei wird davon ausgegangen, dass dieses Intermediat und andere im Kohlenwasserstoff-Pool als Co-Katalysatoren fungieren und so die Reaktion beschleunigen. Generell ist aus der Literatur kein eindeutiger Mechanismus zu entnehmen.[148][149] In Versuchen zur Umsetzung von Propan an Zn / Na-ZSM-5 konnten *Biscardi* und *Iglesia* zeigen, dass

auch ohne Brönstedt-Säurezentren eine Aromatisierung ablaufen kann. Sie konnten sogar feststellen, dass der Zn-modifizierte Na-ZSM-5 aktiver ist als der modifizierte H-ZSM-5. Dies ist zunächst widersprüchlich, da der Na-ZSM-5 keine Säurezentren besitzt. Dabei gehen sie auf Grund von Isotopen-Austausch mit D_2 davon aus, dass sich intermediäre Brönstedt-Säurezentren bilden, analog dem dargestellten Zink-Mechanismen (vgl Abbildung 2-14).[146]

In Bezug zu bimetallischen Katalysatoren wurden für die Aromatisierung von Propan einige neue Systeme gezeigt. Dabei wurde GaPt/H-ZSM-5 für die Aromatisierung von Propan untersucht. Es konnte keine signifikante Steigerung der Aktivität oder Selektivität zu den Aromaten festgestellt werden.[150] Weiterhin wurde von einem PtZn/H-ZSM-5 für die Dehydrierung von Propan berichtet bei der die Aromatisierung als Nebenreaktion erwähnt wurde.[151] In einer aktuellen Publikation von *Xu et al.* wurde ein Cr-Ga/ZSM-5 System mittels verschiedener Imprägnierungssequenzen untersucht. Der Katalysator erreicht hierbei ca. 8 % höhere BTX-Ausbeuten als ein Ga/H-ZSM-5 Katalysator. Dazu war eine hohe Dispersion von Cr^{3+} wichtig, da diese Spezies als Dehydrierkomponente gewirkt hat.[152] *Zhou et al.* zeigen in diesem Zusammenhang ein trimetallisches System bei dem ZnPtSn/H-ZSM-5 als Katalysator verwendet wurde. Durch Vergleich von H-ZSM-5, Zn/H-ZSM-5, ZnPt/H-ZSM-5 und ZnSnPt/ZSM-5 konnte festgestellt werden, dass der beste Katalysator der trimetallische Katalysator war. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Sn wichtig, für die Inhibierung der Methan- und Ethanbildung ist.[153] In einer anderen Publikation aus der Gruppe konnte ein ZnFePt/H-ZSM-5 Katalysator für die Aromatisierung von Propan dargestellt werden.[154]

Das Potenzial der Trennung von Dehydrierung und Aromatisierung konnte insbesondere durch *Chang et al.* gezeigt werden. Hierbei wurde ein bimetallischer PtZn/SiO_2 Katalysator synthetisiert der aktiv in der Dehydrierung von Ethan war. Dieser Katalysator wurde in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit einem H-ZSM-5 physikalisch gemischt. Sie konnten feststellen, dass ein Mischungsverhältnis von 6 : 1 (Zeolith zu PtZn-Katalysator) ideal war. Durch Variation des Mischungsverhältnisses 1 / 1, 6 / 1 und 50 / 1 konnte gezeigt werden, dass bei hohen Zeolith-Gehalt, die Dehydrierung des Propans limitierend ist und bei hohem Gehalt an Dehydrierkatalysator die Folgereaktionen des Propens limitiert sind. Somit ist festzuhalten, dass bei Mischungen aus Dehydrierkatalysator und Zeolith die Limitierung der Reaktion sich mit dem Verhältnis der Katalysatoren ändert, da das Intermediat nicht schnell genug in den Folgereaktionen umgesetzt werden kann oder eine Verarmung des aktiven Intermediates (hier Propen) auftritt.[155]

Bei den katalytischen Untersuchungen zeigt sich außerdem, dass die idealen Parameter ähnlich die der Aromatisierung von Ethan sind. Somit ist hohe Temperatur, hohe Verweilzeit und niedriges Si / Al-Verhältnis vorteilhaft sind.[33][45][46][156][157][158]

2.3 Aromatisierung anderer Kohlenwasserstoffe

Die Aromatisierung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe außer Ethan und Propan lässt sich in Methan und C_4-C_6 unterteilen. Die Umsetzung von langkettigen Alkanen C_{7+} sind hierbei von dem katalytischen Reforming nicht mehr deutlich abzugrenzen.

Die Aromatisierung von Methan nimmt im Kontext der oben genannten Nutzung von Erdgas eine zunehmende Rolle im industriellen Sektor ein. Die Relevanz der Methan-Aromatisierung in der Forschung kann anhand der Vielzahl an Übersichtsartikeln gegenüber der Aromatisierung aller kurzkettigen Alkane von C_2-C_5 wahrgenommen werden.[159][160][161][162][163][164][165][166,167] Dabei stellt die Aromatisierung von Methan eine ideale Reaktion dar bei der Wasserstoff und Benzol entstehen, welche notwendige Plattformchemikalien sind. Das Potential der Aromatisierung von Methan liegt insbesondere in der Produktion von Methan aus nachwachsenden Rohstoffen. Damit wäre ein Zugang zu aromatischen, biogenen Kohlenwasserstoffen möglich.[165] Ein Überblick über die Mechanismen in der Aromatisierung von Methan ist durch *Vollmer et al.* gegeben.[162] Ein Überblick über verschiedene Mo-basierte katalytische Systeme und ihrer Aktivität ist durch *Menon et al.* gegeben.[164] Bei der Aromatisierung von Methan haben sich Mo / H-ZSM-5 Katalysatoren als die aktivsten gezeigt. Hinsichtlich des Mechanismus gibt es laut aktuellem Stand zwei akzeptierte Hypothesen: i) ein bifunktioneller Mechanismus; ii) Kohlenwasserstoff-Pool Mechanismus (vgl. Abbildung 2-16). Dabei wird beim bifunktionellen Mechanismus diskutiert[168], ob die Reaktion über Ethen[169] oder Ethin[170] abläuft. Für diesen Mechanismus spricht, dass mit Hilfe von diesem das katalytische Verhalten erklärt werden kann.[171] Allerdings konnte eine Aktivität bei einem Mo / Silicalite-1 festgestellt werden, der keine Brönsted-Säurezentren besitzt.[172] Ausgehen davon konnten die Autoren finden, dass die Mo-Zentren durch die Säurezentren gut dispergiert werden und eine hohe Aktivität erreicht wurde. Weiterhin zeigt sich bei der Aromatisierung von Methan eine Induktionsperiode des Katalysators, die nicht mit der bereits genannten Induktionsperiode bei den Zn-Katalysatoren zusammenhängt. Hierbei wurde zunächst vermutet, dass die Molybdänoxid-Vorstufe reduziert bzw. der Kohlenstoff in das Gitter eingelagert wird. Eine kinetische Analyse der Bildung dieser Spezies ist auf Grund der parallel ablaufenden Induktion, Aromatisierung und Deaktivierung schwierig.[173] Dabei konnte durch Studien in Puls-Reaktoren, operando und quasi-in-situ Methoden drei Stufen in der Reaktion ermittelt werden.[174][175]

(i) Autokatalytische Reduktion von Mo(VI) mit CO
(ii) Bildung der Kohlenstoff-Oberflächenspezies
(iii) Autokatalytische Bildung von Benzol

Durch spektroskopische Analyse der Koksablagerung konnte abgeleitet werden, dass diese auf einen Radikal-Mechanismus in den Zeolith-Poren hindeuten.[175] Durch Versuche mit $^{13}CH_4$ und $^{12}CH_4$ konnte demonstriert werden, dass die Kohlenstoffablagerung in der Reaktion teilnehmen. Weiterhin wurde gefunden, dass der Kohlenstoff in der MoOC-Spezies nicht nur die elektronische Struktur verändert,

sondern in den Produkten wiederzufinden ist.[162] Dabei wurde durch *Vollmer et al.* eine Analogie zum Eisencarbid-Mechanismus bei der Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt.[176]

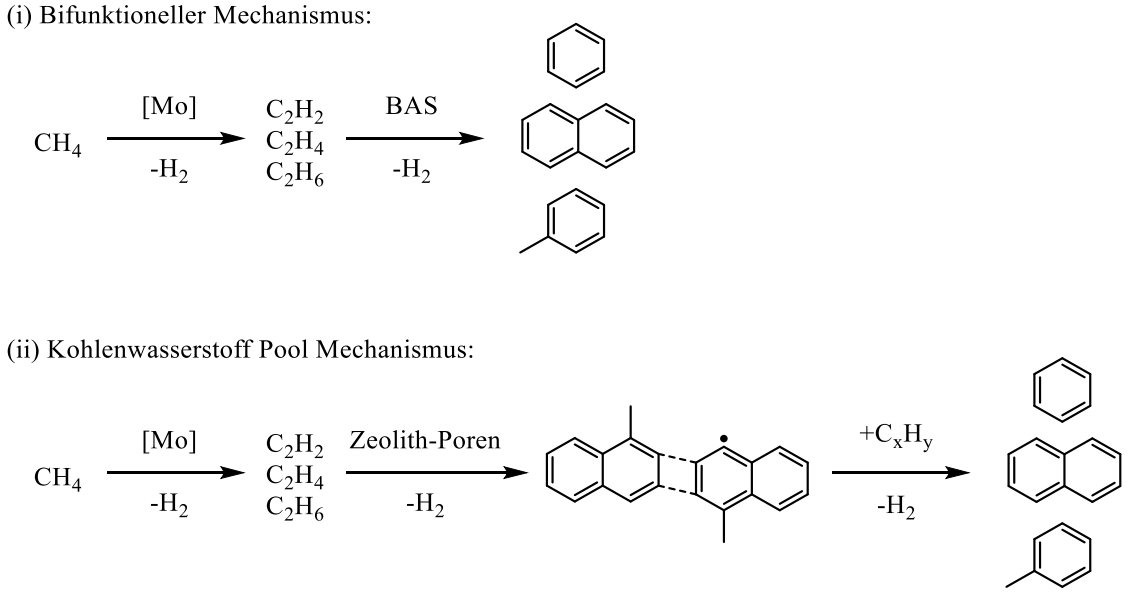

Abbildung 2-16: Vorgeschlagene Mechanismen für die Aromatisierung von Methan. Adaptiert aus [165].

Die größte Limitierung für die Realisierung von einem kommerziellen Prozess ist beim Methan ähnlich dem Ethan. Dabei wird für signifikante Umsätze eine hohe Temperatur über 700 °C benötigt. Dabei können teils nur Umsätze von 2 – 20 % und Benzol-Selektivitäten von bis 100 % festgestellt werden, wobei die starke Verkokung nicht berücksichtigt wird. Weiterhin desaktivieren die Katalysatoren durch die hohe Temperatur schnell.[166]

Bei der Aromatisierung von C_4-C_6 Alkanen kann beobachtet werden, dass die Anzahl an Publikationen deutlich geringer ist als bei C_1-C_3.

Ein aktueller Überblick über die Aromatisierung von C_4 ist von *Zeng et al.* gegeben.[177] Bei katalytischen Untersuchungen an einem sauren Katalysator aus einem C_4-Schnitt aus einer FCC-Einheit konnte gefunden werden, dass eine lange Verweilzeit und erhöhte Temperatur die Ausbeute an Aromaten erhöhen. Zusätzlich wurde bis etwa 600 °C beobachtet, dass *n*-Butan und *iso*-Butan in der Reaktion gebildet werden. Ab 600 °C konnte ein deutlicher Wechsel im Selektivitätsverhalten des Katalysators beobachtet werden, sodass Cracking-Produkte wie Propen und Ethen identifiziert wurden.[178] In einer kinetischen Studie mit *n*-Butan an H-ZSM-5 und Ga / H-ZSM-5 wurde dieser Trend bestätigt.[80] Am Ga-haltigen Katalysator konnten Umsätze von ca. 60 % bei Verweilzeiten von 0.4 h und 540 °C erreicht werden. In einer aktuellen Publikation von *Wang et al.* konnte beobachtet werden, dass mit zunehmendem Druck von 1 bis 10 bar, die Selektivität der BTX-Aromaten absinkt. Die Bildung von Propan durchlief ein Maximum bei einem Druck von 5 bar.[179] Mit Hilfe der katalytischen Messungen und DFT-Rechnungen konnte ein Reaktionsnetzwerk aufgestellt werden. Hierbei wurde gefunden, dass die geschwindigkeitslimitierenden Schritte zum einen das Cracken von Butan und der

H-Transfer vom C_3^+-Carbonium-Ion zum Propen ist. Außerdem wurden spektroskopische Untersuchungen mit Isobutan an Zn / H-ZSM-5[180] und *n*-Butan[181] Isobutan[182] sowie 1-Buten[183] an Zn / H-BEA unternommen, um den die aktive Spezies zu identifizieren. Hier konnte festgestellt werden, dass das Butan zunächst dehydriert und das 1-Buten zum 2-Buten isomerisiert. Weiterhin wurde vorgeschlagen, dass die Dehydrierung der Oligomere so lange abläuft bis das entsprechende Di- oder Trien gebildet wurde. Die Zn-Spezies wurde in diesem Zusammenhang als die $[ZnOZn]^{2+}$identifiziert.

Für die Aromatisierung von Pentan sind sowohl Zn / H-ZSM-5[82][184][185], Ga / H-ZSM-5 [186][187] und Pt / H-ZSM-5[188][189] bekannt. In einer Studie von *Zhu et al.* zum Einfluss des Si / Al-Verhältnisses konnte gefunden werden, dass mit steigendem Verhältnis der Umsatz an Pentan absinkt.[184] Die Selektivität der BTX-Fraktion war hierbei konstant. Bei höheren Si / Al-Verhältnissen konnte festgestellt werden, dass immer weniger C_1-C_4 Alkane und mehr $C_2^=$-$C_5^=$ Alkene erhalten wurden. Die Autoren folgern aus dem Alkan- und Alken-Selektivitätsverhalten, dass bei niedrigen Si / Al-Verhältnissen trotz Zn-Modifikation die Brönsted-Säurezentren eine signifikante Menge an Cracking und H-Transfer verursachen. In einer Publikation von *Tamiyakul et al.* konnte anhand von H_2-Aktivierung des Katalysators beobachtet werden, dass ein vorreduzierter Zn/H-ZSM-5 eine erhöhte Selektivität zu BTX-Aromaten vorweist bei ähnlichem Umsatz im Vergleich zum unbehandelten Material.[82] Auf Grund ihrer XPS- und XANES-Versuche folgern sie, dass sich Zinkhydrid-Spezies bilden (vgl. Abbildung 2-13).

Die Aromatisierung von Hexan wurde durch *Kanai* und *Kawate* an Zn / H-ZSM-5[190] und Ga / H-ZSM-5[191][192] untersucht. Dabei konnten sie bei beiden Katalysatoren feststellen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem gebildeten Wasserstoff und der Selektivität der Aromaten besteht. Bei 500 °C wurden verschiedene Verweilzeiten untersucht, wobei längere Verweilzeiten positiv für die Ausbeute an Aromaten waren. Der Hexan-Umsatz war bei beiden Systemen nahezu 100 % und Selektivitäten bis zu 70 % konnten festgestellt werden. Mechanistisch wurde die Aromatisierung von Hexan an Ga/H-ZSM-5 mit Hilfe von DFT-Rechnungen und katalytischen Ergebnissen untersucht. Die Autoren folgern, dass es für die Cyclisierung zu einer Bildung von Hexatrienen kommen muss. Weiterhin konnten sie zeigen, dass eine Aktivierung in Wasserstoff die Selektivität zu den Aromaten verbessert. Entsprechend wurde von einer intermediären $[GaH_2]^+$ Spezies ausgegangen, da diese deutlich niedrigere Aktivierungsbarrieren gegenüber dem nicht-aktivierten Ga vorgewiesen hat. *Tshabalala et al.* haben Ga-,Mo- und Zn-haltige H-ZSM-5 Katalysatoren bei der Aromatisierung von *n*-Hexan verglichen.[193] Der Zn-H-ZSM-5 zeigte hierbei die höchste Selektivität mit 45 % zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Mit dem Verhältnis von Aromaten zu Cracking Produkten (A/C Ratio) konnten sie darstellen, dass der Mo-haltige Zeolith mehr Cracking als der H-ZSM-5 vorweist. Zusätzlich wurde durch TG-Messungen die Verkokung der Katalysatoren ermittelt. Hierbei hatte der Zn-Katalysator die niedrigste Verkokung.

Generell lässt sich aus dem Vergleich der kurzkettigen Alkane schlussfolgern, dass bei der Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen von C_{3-6} das initiale Cracken eine wichtige Rolle spielt. So konnte bei allen kinetischen und mechanistischen Untersuchungen festgestellt werden, dass das Alken aus dem Cracking als Ausgangspunkt für die Reaktion wahrgenommen wurde. Durch die in Abschnitt 2.1.1 Abbildung 2-2 gezeigte Protolyse ist deutlich, dass Ethan gegenüber den anderen Alkanen eine Sonderstellung hat. Besonders ist dies bei Methan der Fall, da in diesem Fall die C-H-Bindung aktiviert werden muss und das Molekül schwieriger zu polarisieren ist als Ethan.

2.4 Co-Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen

Die Aromatisierung der Kohlenwasserstoffe wurde in den vorherigen Abschnitten isoliert für die jeweiligen Alkane betrachtet. Allerdings ist bei einer industriellen Anwendung die Umsetzung des Erdgases eine Zielsetzung, sodass der Ursprung der Produkte nicht mehr eindeutig nachvollziehbar ist. Das Potential für die Zugabe von Alkenen zu einem ausgewählten Kohlenwasserstoff wurde *Choudhary et al.* an Ga / H-ZSM-5 mit Propan[194]und Ethan[46] gezeigt. Dabei konnte anhand von thermodynamischen Rechnungen ermittelt werden, dass die Zugabe von Alkenen die Gibbs-Energie der Reaktion absenkt. Dieser Effekt konnte in katalytischen Versuchen mit verschiedenen Alken / Alkan Verhältnissen experimentell bestätigt werden. Dieser synergistische Effekt wurde anhand der Reaktionswärme begründet, da die Umsetzung der Alkene exotherm ist und die von Ethan endotherm und insgesamt ein autothermer Prozess abläuft. So konnte bereits bei 400 °C ein Ethan-Umsatz von 20 – 40 % je nach zugesetztem Alken festgestellt werden. Bei der Umsetzung von Erdgas konnte beobachtet werden, dass bei 500 °C alle Kohlenwasserstoffe C_{2+} umgesetzt werden konnten. Entsprechend waren die Umsätze bei den längeren Kohlenwasserstoffen höher. Für Methan konnte unter allen Bedingungen nur ein inertes Verhalten beobachtet werden.[195]

Gerade im bereits genannten Kontext der Nutzung von Methan wurde dieser Ansatz weiterverfolgt, wobei der Terminus „Co-Aromatisierung“ eingeführt wurde. Dabei kann beobachtet werden, dass Methan durch Zugabe von Propan oder Pentan „aktiviert“ wird. Dies kann anhand des bereits dargestellten Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus verstanden werden, da die längerkettigen Alkane diesen Pool bilden und der Pool das Methan aktiviert. Eine Übersicht über die Co-Aromatisierung von Methan und Propan ist durch *Guo et al.* gegeben.[196] Hierbei konnte durch bimetallische M-Zn / H-ZSM-5 Katalysatoren bei 600 °C ein Methan-Umsatz von bis 40 % erreicht werden (Pt-Zn-System).[196] Dabei war das Eduktverhältnis von C_1 / C_3 = 5. Für Mo-Zn / H-ZSM-5 Katalysatoren konnte dieser Synergismus ebenfalls identifiziert werden, sodass ein Methan-Umsatz von 30 % erreicht wurde.[196] Diese Methan-Aktivierung konnte ebenfalls für Pentan festgestellt werden.[197][198] Eine umfassende thermodynamische Analyse für verschiedene C_1/C_3 Gemische, Temperatur und Druck ist durch *Bijani et al.* gegeben.[199] Hierbei wurde gezeigt, dass Methan unter allen Bedingungen nicht aktiviert wurde. Die Autoren betonen, dass einige der hohen Methan-Umsätze nicht reproduzierbar sind. Diese

Perspektive wurde auch durch *Nacchache et al.* bestätigt.[200] Hingegen wurde in einigen weiteren Fällen von einem positiven Synergismus berichtet.[201][202][198][203][204]

Weiterhin wurde die Co-Aromatisierung von Methan und Propan mittels ^{13}C- und ^{27}Al-MAS-NMR untersucht.[205] Hier konnte eine Umsetzung des Methans erst bei 500 – 550 °C beobachtet werden. Dabei konnten sie feststellen, dass Methan zunächst die Aromaten aus der Propan-Aromatisierung alkyliert. Zusätzlich konnte die ^{13}C-Markierung danach im aromatischen Ring identifiziert werden, was für Ringkontraktions- und Erweiterungsreaktionen spricht. Weiterhin konnten sie zeigen, dass Zn- und Ga-basierte Katalysatoren mehr ^{13}C-Methan in die finalen Strukturen einbauen.

Das Fazit aus der Literatur der Co-Aromatisierung ist, dass in dem Ansatz viel Potential für die Aktivierung von Methan und Ethan liegt. Allerdings sind die sich widersprechenden Aussagen der verschiedenen Autoren als kritisch zu betrachten.

2.5 Übersicht zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff

Die Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Rohstoff ist in vielen Bereichen von Interesse. Beispielsweise wurde CO_2 für die Methanol-Synthese[206][207] oder Fischer-Tropsch-Synthese[208] als Kohlenstoffquelle vorgeschlagen. Dabei spielt bei jedem vorgeschlagenen Prozess die Reverse-Water-Gas Shift Reaktion (RWGS) eine zentrale Rolle, da so Kohlenstoffmonoxid erhalten wird.[209][210] Eine aktuelle Übersicht für die RWGS ist durch *Chen et al.* gegeben.[211] Bei der Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff wird in den meisten Fällen weiter bis zu Methan reduziert. Diese Reaktion entspricht der Sabatier-Reaktion bzw. Methanisierung. Dabei wird Methan in vielen Fällen bevorzugt gebildet, da die Reaktion exothermer ist als die RWGS. So kann thermodynamisch erst bei Temperaturen > 500 °C eine nennenswerte Menge an CO erhalten werden. [211]

$$CO_2 + H_2 \underset{\text{WGS}}{\overset{\text{RWGS}}{\rightleftharpoons}} CO + H_2O$$

$$CO_2 + 4\,H_2 \underset{\text{Steam Reforming}}{\overset{\text{Sabatier}}{\rightleftharpoons}} CH_4 + 2\,H_2O$$

Abbildung 2-17: Reaktionsgleichungen zur RWGS- und Sabatier-Reaktion.

Die RWGS-Reaktion wird anhand von zwei unterschiedlichen Mechanismen erklärt:

(i) Oberflächenredox-Mechanismus
(ii) Assoziativer Mechanismus

Der Oberflächenredox-Mechanismus erfolgt durch Wechselwirkung des Kohlenstoffdioxids mit beispielsweise Cu^0, sodass das Metallzentrum oxidiert und CO gebildet wird. Das gebildete Metalloxid wird durch den vorhandenen Wasserstoff wieder zum Metallzentrum reduziert.[212][213] Beim assoziativen Mechanismus wird zwischen dem Formiat- und Carboxyl-Mechanismus unterschieden.

Dabei wird zunächst Wasserstoff an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und aktiviert. Der aktivierte Wasserstoff reagiert mit adsorbiertem Kohlenstoffdioxid zu einer Formiat-Spezies (COO*). Zwei dieser Spezies assoziieren miteinander und zersetzen sich zu CO und H an der Oberfläche. Die H-Spezies reagieren mit OH-Spezies zu Wasser und die Produkte desorbieren von der Oberfläche.[214][215][216] Beim Carboxyl-Mechanismus reagiert im Gegensatz zum vorherigen Mechanismus das CO_2 zu Carboxyl-Spezies (COOH*). Diese können sich direkt zu CO und OH zersetzen oder mit einer anderen Carboxyl-Spezies assozieren. Die binäre Spezies zersetzt sich in CO und H.[217] [218]

Die Mechanismen der Methanisierung werden in assoziative und dissoziative Mechanismen unterteilt. Assoziative Mechanismen bilden mit Hilfe von adsorbierten H-Spezies Intermediate (vgl. oben) die unter Dehydratisierung und Hydrierung der Kohlenstoffspezies Methan bilden. Dissoziative Mechanismen spalten nach der Adsorption von Kohlenstoffdioxid das Adsorbat in CO* und O*. Die Spezies reagieren jeweils mit H-Spezies zu Wasser und Methan. Analog werden die Mechanismen ausgehend von Kohlenstoffmonooxid kategorisiert. Beide Arten von Mechanismen wurden durch DRIFTS-Messungen unter Zugabe von Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff gemessen. Dabei konnten Carbonyl (2000 cm^{-1}), Formyl (1900 cm^{-1}) und Formiat (1600 cm^{-1}) Banden beobachtet werden.[219] Die Mechanismen sind allerdings stark abhängig von der Temperatur und dem Verhältnis von H_2 : CO_2.[220]

Eine Zusammenfassung der ablaufenden Oberflächenreaktionen von CO_2 und H_2 ist in Abbildung 2-18 zu entnehmen. Alle Reaktionen entsprechen entweder Adsorption- und Desorptionsprozessen oder Hydrierschritten. Die Deoxygenierung der Formiat-Spezies ist dabei die Ausnahme und entsprechend hervorgehoben. Die schwarzen Pfeile stellen Übergänge der Mechanismen zueinander dar bei denen meist eine Dehydratisierung stattfindet. Dabei beschreibt der linke, blaue Pfad den Carboxyl-Mechanismus, bei dem durch H-Spezies die Dissoziation von Kohlenstoffdioxid begünstigt wird. Bei starker Adsorption von CO werden die Folgereaktionen bevorzugt, sodass Methanol und Methan entstehen können. Der mittlere, rote Pfad beschreibt den Oberflächenredox-Mechanismus bzw. die direkte CO_2* Dissoziation bzw. bei der CO_2 unmittelbar in CO und O dissoziert. CO wird anschließend in mehreren Reduktionschritten zu Methan reduziert. Der grüne, rechte Pfad beschreibt den Formiat Mechanismus bei der Ameisensäure und Methanol entstehen kann. Der Pfad zu Methan ist hierbei durch den Abbau von H_2COH* mit Wasserstoff zu H_2O* und CH_2* gegeben.

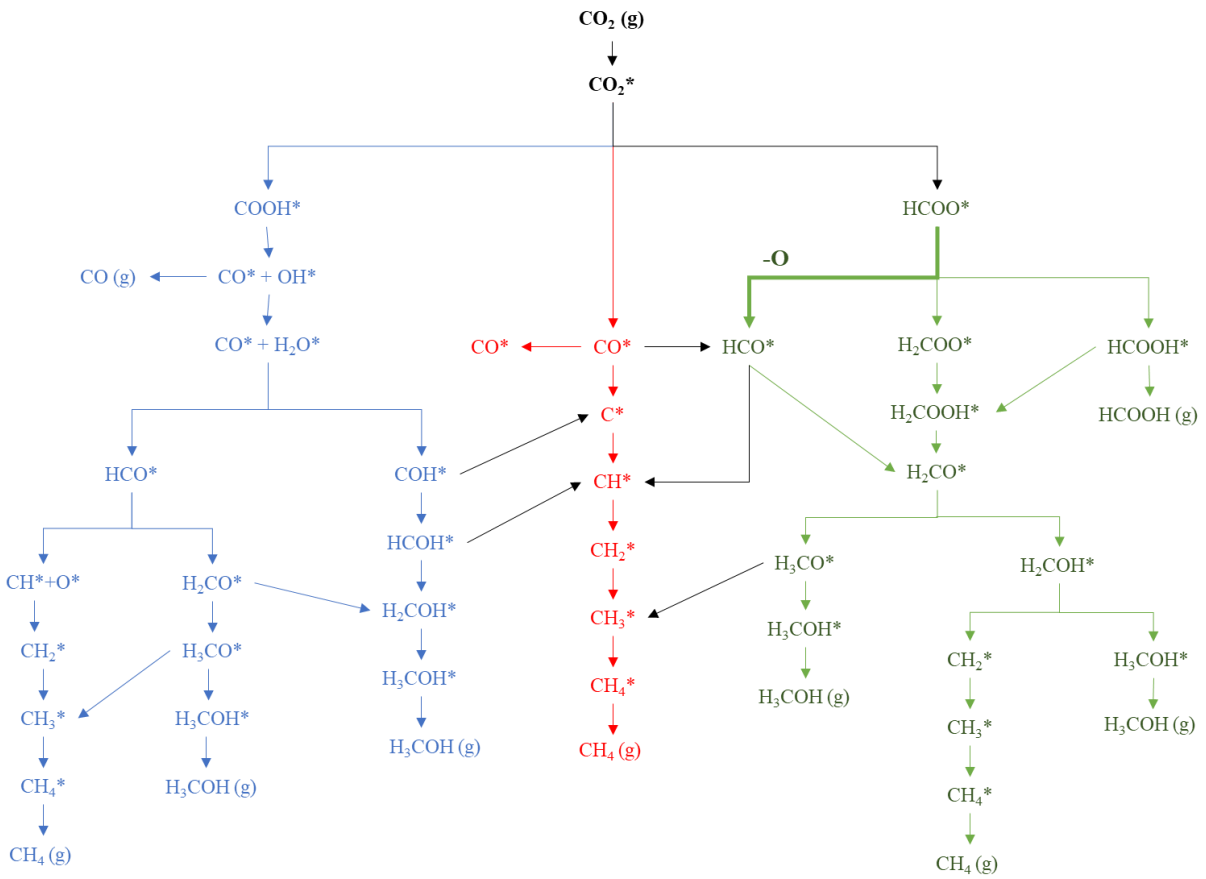

Abbildung 2-18: Reaktionen von CO_2 mit H_2 an der Oberfläche. Blau, links – Carboxylat-Mechanismus; Rot, mitte – Redox Mechanismus via CO_2 Dissoziation; Grün, rechts – Formiat Mechanismus via CO_2 Dissoziation. Adaptiert aus [221].

Für die Reaktion gibt es unterschiedliche Katalysatoren, wobei die geträgerten Metallkatalysatoren und geträgerten Metalloxidkatalysatoren die wichtigsten Klassen darstellen. Bei der RWGS-Reaktion wird für geträgerte Metallkatalysatoren angenommen, dass diese struktursensitiv ist. Dabei ist die Dissoziation des Intermediates mit Hilfe von adsorbierten H-Spezies abhängig von der Metallpartikelgröße.[217] In diesem Kontext konnte für Nickel gezeigt werden, dass dieses bei einer kleineren Partikelgröße, eine niedrigere Wasserstoff-Bedeckung vorweist und damit selektiver zu CO ist. Weiterhin kann durch den Zusatz von Alkalimetallen die Selektivität erhöht werden. Dies konnte für Fe/Al_2O_3, Cu/SiO_2[222][223] sowie Ni/Al_2O_3 gezeigt werden.[224][225] Außerdem konnte eine Aktivität für ZnO-basierte Katalysatoren festgestellt werden.[226][227] Dabei besitzt ZnO den Nachteil, dass es zu höheren Reaktionstemperaturen reduziert werden kann, wodurch die Aktivität sinkt.[226] Dabei sind insgesamt die Umsätze < 15 % bei Temperaturen von 300 – 600 °C, allerdings werden hohe Selektivitäten an die 100 % zu CO erreicht. Um die Folgereaktion von CO zu CH_4 zu unterbinden, werden hohe WHSV von > 10.000 verwendet.[211]

Als aktiver Katalysator für die Methanisierung hat sich metallisches Nickel auf oxidischen Trägern erwiesen. Eine aktuelle Übersicht für geträgerte Nickel-Katalysatoren geben *Zhang et al.* .[221] Die Ni-Katalysatoren deaktivieren durch Oberflächencarbid-Bildung unterhalb von 325 °C, Bildung von

Graphit durch CO-Zersetzung über 425 °C und Bildung von Graphit-Filamenten über 550 °C.[228] Weiterhin sintern die Metallpartikel im Laufe der Reduktion, wodurch die Menge an aktiven Zentren sinkt.[229][230]

Generell muss festgestellt werden, dass beide Reaktionen nicht voneinander getrennt betrachtet werden können, allerdings in der Literatur wie getrennte Themen behandelt werden (z. B. unterschiedliche Nomenklatur für Mechanismen). Dabei sind die Nickel-Katalysatoren in beiden Themenfeldern auf Grund der Struktursensitivität die interessantesten. Die Aktivität der Nickelzentren kann hierbei durch die Partikelgröße oder Zugabe von anderen Metallen und Bildung intermetallischer Verbindungen angepasst werden.[231] Zudem sind Eisen-basierte Katalysatoren relevant bei der Betrachtung der Reduktion von Kohlenstoffdioxid oder Kohlenstoffmonooxid zu Kohlenwasserstoffen in der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS). Eine Übersicht zu multifunktionalen Fe-Katalysatoren für die FTS ist von Abello und Montane gegeben.[232]

2.6 Oxidative Dehydrierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe

2.6.1 Oxidative Dehydrierung von Ethan

Die oxidative Dehydrierung von Alkanen kann mit einer Vielzahl von verschiedenen Systemen realisiert werden. Eine Übersicht über die verschiedenen Katalysatoren ist durch *Gärtner et al.* gegeben.[233] Dabei ist die oxidative Dehydrierung von Ethan und Propan von besonderem Interesse, da diese Reaktion einen Zugang zu Ethen und Propen ermöglicht.[234] Als Alternative sind hierzu bisher in Bezug auf Ethan nur Steam-Cracker zum Einsatz gekommen.[235]

In diesem Abschnitt soll der Fokus auf die oxidative Dehydrierung mit Sauerstoff an Mo-V-Te-Nb-Oxiden gerichtet werden, da diese Materialien besonders hohe Ausbeuten von Ethen um 35 % erreichen (Selektivität > 90 %). Der erste Bericht über die Aktivierung von Ethan an einem derartigen gemischten Metalloxid erfolgte durch *Thornsteinson* im Jahr 1978.[236] Hierbei konnten für verschiedene ternäre und quarternäre Katalysatoren ein Umsatz von 10 % und eine Selektivität von Ethen von bis zu 100 % beobachtet werden. Dabei konnte dies für ein $Mo_{0.78}V_{0.18}Nb_{0.09}$ bereits bei 286 °C festgestellt werden. *Ueda et al.* haben die promotierende Wirkung von Al, Ga, Bi, Sb und Te auf Mo-V-Oxide untersucht. Die MoVSbO und MoVTeO hatten hierbei die höchsten Aktivitäten mit 16 % bzw. 18 % bei nur 340 °C.[237] Quaternäre Mo-V-Nb-Te-Oxide und Mo-Ve-Nb-Sb-Oxide wurden von Mitsubishi Chemicals für die Ammoxidation von Propan zu Acrylonitril[238][239] und die Oxidation von Propan zu Acrylsäure [240] bereits getestet. Die Kristallstruktur dieser quaternären Mischoxide wurde mittels Neutronenbeugung und Synchroton-XRD bestimmt. Dabei konnte eine M1 Phase $Mo_{7.8}V_{1.2}NbTe_{0.0937}O_{28.9}$ und eine M2 Phase $Mo_{4.31}V_{1.36}Te_{1.81}Nb_{0.33}O_{19.81}$ identifiziert werden. *Melzer et al.* berichten, dass die quarternären Mischoxid-Katalysatoren sehr aktiv sind, allerdings für einen kommerziellen Prozess höhere Aktivitäten benötigt werden.[17] Diese können erreicht werden, indem phasenreine M1-Katalysatoren hergestellt werden.[241] Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass sich bei

der konventionellen hydrothermalen Synthese der Katalysatoren röntgenamorphe Anteile bilden, die die Aktivität pro Gramm Katalysator verringern. In einer anderen Publikation wurde davon berichtet, dass die Reaktion vor allem in den [0 0 1]-Ebenen stattfindet und damit ein gezieltes Kristallwachstum wichtig ist.[242] Dabei konnten sie durch Variation der Syntheseparameter eine phasenreinen M1, ohne amorphe Anteile synthetisieren.[243] Eine Elementarzelle des M1 ist in Abbildung 2-19 dargestellt.

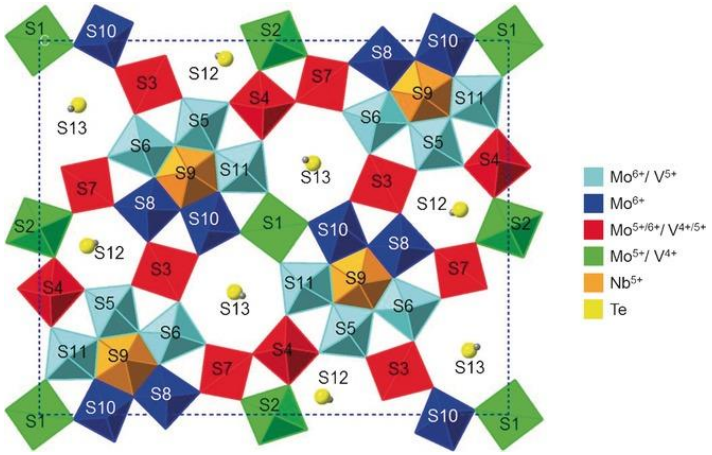

Abbildung 2-19: Kristallstruktur der M1 Mo-V-Nb-Te-Oxid Struktur.[242]

Der Einfluss der Nb- und Te-Promotern konnte anhand von XPS und katalytischen Messungen gezeigt werden. Dabei konnten festgestellt werden, dass Nb und Te als Strukturpromotern dienen und das Verhältnis an Mo^{6+}, V^{5+} und V^{4+} an der Oberfläche beeinflussen.[17] Die Aktivität des M1 wird häufig anhand von O-Radikalen an den S2-S2-S7-Gitterplätzen erklärt.[244][245] Allerdings konnten *Melzer et al.* zeigen, dass die Konzentration an Mo und V Spezies bei allen synthetisierten Proben ähnlich ist. Sie vermuten, dass durch den Einbau von Nb und Te in das Gitter V-Spezies in selektiven Gitterpositionen stabilisiert werden. Durch kinetische Versuche konnten die Autoren zeigen, dass die Promotoren die konsekutive Oxidation von Ethen zu CO und CO_2 verhindern.

Bei XPS-Untersuchungen am M1 konnte identifiziert werden, dass die Röntgenstrahlung bei Bestrahlungszeiten über 10 h das V^{4+}/V^{5+} und das Mo^{5+}/Mo^{6+}-Verhältnis verändert.[246] Es konnte beobachtet werden, dass Te^{4+} zu Te^{0} reduziert wird. Außerdem konnte durch *Valente et al.* gezeigt werden, dass der M1 sich bei Reaktionstemperaturen über 500 °C zersetzt, in dem Te^{4+} reduziert wird und das Te^{0} aus dem Material diffundiert.[247] Dabei konnte in einer aktuellen Publikation gezeigt werden, dass Te die thermische Stabilität der M1 Phase erhöht. Außerdem konnte durch Variation des Te-Gehalts und der Aktvierungstemperatur gezeigt werden, dass bei Katalysatoren die bei 600 °C behandelt wurden, das Te^{4+} zur Stabilisierung von V^{4+} führt. Die M1-Proben mit der höchsten Konzentration an V^{4+}-Zentren zeigten die höchste Selektivität.[248] Die Stabilisierung durch das Te konnte durch XPS und TPR-Profile identifiziert werden. Durch die Verschiebung des ersten Reduktionsmaximums zu höheren Temperaturen konnte eine Stabilisierung festgestellt werden. Dabei hat sich der Beginn der Reduktionspeaks nicht wesentlich verändert und eine deutliche Veränderung der

TPR-Profile (Anzahl der sichtbaren Peaks) ist zu erkennen. Die Autoren haben hierbei die Ergebnisse nicht weiter kommentiert.

Donaubauer et al. haben die Kinetik und den Mechanismus der oxidativen Dehydrierung von Ethan am MoVNbTe-Oxid untersucht und modelliert.[249] Es wurde anhand der Umwandlung von Ethan und Ethen gezeigt, dass Ethan 5–10-mal schneller am M1-Katalysator reagiert als Ethen. Weiterhin konnte ein Reaktionsnetzwerk aufgestellt werden (vgl Abbildung 2-20). Dabei gehen die Autoren davon aus, dass der Gittersauerstoff (M_O) für die H-Abstraktion verantwortlich ist und somit für die Bildung von Ethen. Zusätzlich konnte gefunden werden, dass aus Ethen vorwiegend Kohlenstoffmonooxid bei konsekutiver Oxidation entsteht. Durch Wechselwirkung mit einer O-Oberflächenspezies wird vermutet, dass die C-O-Bindung gebildet wird. Dadurch kann sich aus C_2H_5* oder C_2H_4* an der Oberfläche eine Acetat-Spezies ausbilden. Diese kann durch weitere O-Spezies zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden. Außerdem kann durch Wasser auf der Katalysatoroberfläche die Bildung von Essigsäure festgestellt werden. Somit verläuft jegliche Bildung von Kohlenstoffdioxid über Acetat-Spezies und O-Spezies und die Bildung von Kohlenstoffmonoxid über Gittersauerstoff und C_2H_4*.

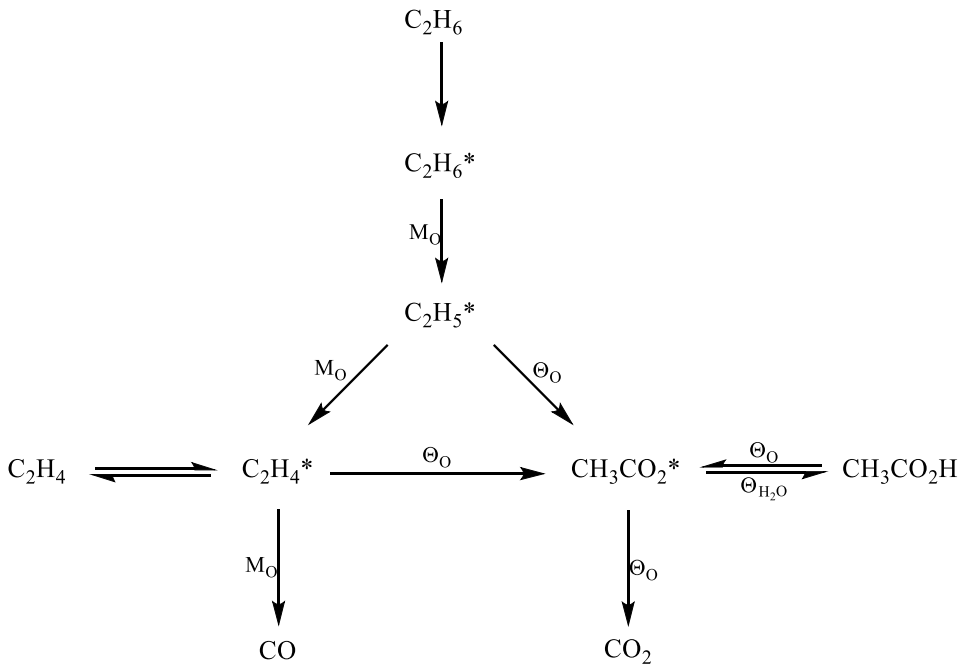

Abbildung 2-20: Reaktionsnetzwerk für die oxidative Dehydrierung von Ethan. Mit M_O – Gittersauertstoff; Θ_O - elektrophile O-Oberflächenspezies.[249]

Daneben konnte ermittelt werden, dass die OH-Gruppen, die sich bei der H-Abstraktion von C_2H_6 bilden, wichtig für den katalytischen Ablauf der Reaktion sind. Diese OH-Gruppen müssen mit einer O-Oberflächenspezies zu Wasser reagieren, um das aktive Zentrum wiederherzustellen (vgl. Abbildung 2-21). Der geschwindigkeitslimitierende Schritt im Mechanismus war dabei die initiale C-H-Bindungsspaltung. Hingegen wurde in sauerstoffarmer Atmosphäre festgestellt, dass die Regeneration des aktiven Zentrums (M_O) der geschwindigkeitslimitierende Schritt wird.

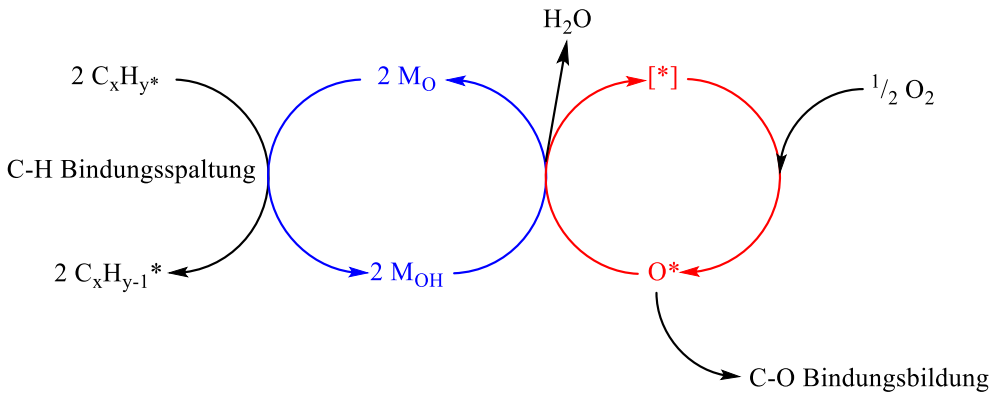

Abbildung 2-21: Katalysezyklus der oxidativen Dehydrierung von Ethan an M1. Mit M_O – Gittersauertstoff; M_{OH} – Gitterhydroxylgruppe; [*] – freie Oberflächenstelle; O* - adsorbierter Oberflächensauerstoff.[249]

Das Reaktionsnetzwerk und der Mechanismus sind hierbei konsistent mit weiteren Publikationen zur oxidativen Dehydrierung von Ethan.[250][251][252][251] Weiterhin konnte gefunden werden, dass die Elementarreaktionen einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus folgen [253] [254], wobei Mars-van-Krevelen-[255] und Eley-Rideal-Mechanismen [256] ebenfalls vorgeschlagen wurden.

Solsona et al. berichten von Versuchen zur Kristallisation der M1 Phase bei Zugabe verschiedener Oxide, um geträgerte M1-Katalysatoren zu erhalten.[257] Dabei wurde deutlich gezeigt, dass jegliches Oxid (SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2) die Bildung der M1 Phase stört und die Katalysatoren gegenüber dem Vollkatalysator weniger selektiv sind. Durch Beschichtung von Katalysatorträgern kann dieses Kristallisationsproblem technisch umgangen werden und wurde durch die Clariant bereits in einem Patent gezeigt[258]. Der positive Effekt von weiteren Promotern zu dem MoVTeNb-Oxid wurde an Ce und Bi gezeigt [259][260]. Im Fall von Ce konnte die Ausbeute an Aromaten von 36 % zu 54 % bei gleichbleibender Selektivität zu Ethen erhöht werden.

2.6.2 Oxidative Dehydrierung von Propan

Die oxidative Dehydrierung von Propan wurde ebenfalls am MoVNbTe-Oxid durchgeführt.[261] In diesem Zusammenhang wurde davon berichtet, dass das Propen sehr schnell an diesen Oxiden weiterreagiert, wobei Acrylsäure und Essigsäure erhalten wird.[237] Propen konnte hierbei nur als Intermediat bei geringen Propan-Umsätzen in signifikanten Mengen gemessen werden. Besonders aufschlussreich waren Studien von *Hävecker et al.* und *Naumann d'Alnoncourt et al.*, die ein dynamisches Verhalten in der Oberflächenstruktur MoVNbTe-Oxids feststellen konnten [262][263]. Dabei blieb die Bulk-Struktur des Materials über die verschiedenen Bedingungen gleich. Bei Zugabe von Wasserdampf konnten sie zeigen, dass sich V^{5+} und Te an der Oberfläche anreichern und Mo^{6+} verringert. Durch weiteres Zuschalten und Wegschalten des Wassersdampfs konnten sie zeigen, dass der Prozess reversibel ist. Die Oberflächenkonzentration des V^{4+} war dabei konstant unter allen

Bedingungen. Entsprechend wurde aus den Daten ein Reaktionsnetzwerk vorgeschlagen. Dabei bildet Propan eine Alkoxid-Spezies mit dem MoVNbTeO aus. Dieses Alkoxid reagiert anschließend zu CO oder Propen. Das Propen wird weiter zur Acrylsäure oxidiert. Die Acrylsäure kann dabei unter Decarboxylierung zu CO_2 und Ethen weiterreagieren. Das Ethen wird zur Essigsäure oxidiert, die weiter zu CO und CO_2 oxidiert werden kann. Das Reaktionsnetzwerk ist hierbei konsistent mit den Vermutungen von *Donaubauer et al.*, wobei das Wasser eine essentielle Rolle für die aktiven Zentren spielt und für die Bildung der Carbonsäuren. Das Modell scheitert bei der Erklärung von der Bildung von Aceton im Produktspektrum.

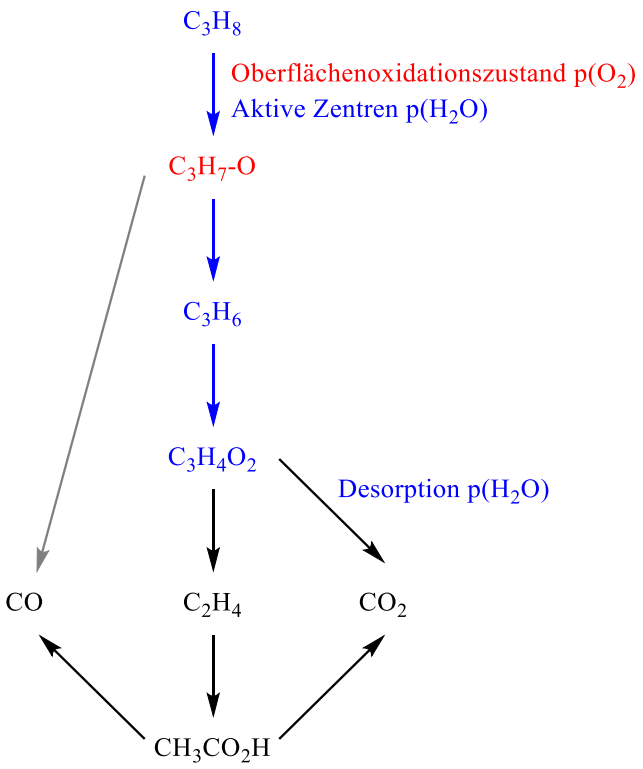

Abbildung 2-22: Reaktionsnetzwerk bei der oxidativen Dehydrierung von Propan.[263]

Insgesamt unterscheidet sich die oxidative Dehydrierung von Ethan und Propan in der vorliegenden Kinetik, da das Allyl-C des Propens besonders leicht aktiviert und weiteroxidiert wird.[264] Der Unterschied in der Reaktivität kann anhand der Stabilität der C-H Bindungen erklärt werden. Durch den stabilisierenden Effekt der Doppelbindung kann die Bindung am Allyl-CH des Propens sowohl homolytisch als auch heterolytisch leicht gespalten werden.[265]

2.7 Themenstellung der Dissertation

Bei Betrachtung der Literatur zur Aromatisierung von kurzkettigen Alkanen, der Reduktion von Kohlenstoffdioxid und der oxidativen Dehydrierung von Ethan und Propan konnten einige Lücken und allgemeine Trends beobachtet werden. Im Allgemeinen konnte festgestellt werden, dass die

signifikanten Neuerungen in der Aromatisierung aus der Optimierung der Dehydrierung stammen. Ein geringerer Effekt wurde für die Modifikation der Kristallitgröße und der Porosität abgeleitet.

Zunächst sollte für die nicht-oxidative Aromatisierung der Effekt der Reaktionsparameter untersucht werden, um Referenzwerte zur Literatur zu erhalten. Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich Nebenprodukte wie Naphtalin und Methan in signifikanten Mengen bilden, da diese in einigen Fällen vernachlässigt wurden.

Als erster, neuer Ansatz sollte die Aromatisierung von Ethan mit der Zugabe von Kohlenstoffdioxid untersucht werden. Das Kohlenstoffdioxid könnte durch Folgereaktion mit dem Wasserstoff das Gleichgewicht sowohl der Dehydrierung von Ethan, als auch der Aromatisierung in Richtung der Aromaten verschieben. Für die Aktivierung des Kohlenstoffdioxids wird hier die Zugabe von Fe, Cu und Ni als Co-Katalysatoren für die RWGS und die Methanisierung vorgeschlagen. Diese sollen auf dem ZnO als Träger zunächst aufgebracht werden und das modifizierte ZnO in einem Festphasenionenaustausch mit einem H-ZSM-5 zu einem bimetallischen Katalysator umgesetzt werden. Derartige Katalysatoren konnten in diesem Zusammenhang nicht in der Literatur gefunden werden. Weiterhin werden die Verhältnisse von Kohlenstoffdioxid zu Ethan untersucht, um die Adsorptionseffekte im Sinne eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zu untersuchen.

Die Zugabe von Sauerstoff wurde im Rahmen von der Aromatisierung von Methan und Propan untersucht [266]. Bei Methan ist der Umsatz bei Zugabe von Sauerstoff stark gestiegen. Für Ethan gibt es jedoch keine Quellen, die diesen Effekt untersucht haben. Weiterhin ist kein Beispiel bekannt, indem ein M1 Katalysator in Kombination mit einem H-ZSM-5 für eine oxidative Route zu den BTX-Aromaten genutzt wurde. Dementsprechend sollten Betriebsparameter und verschiedene Verhältnisse der Katalysatoren umfassend untersucht werden. Außerdem sollte der Einfluss von diversen Übergangsmetallen (z.B. Zink, Gallium usw.) auf der Zeolith-Komponente im Zusammenspiel mit dem M1 betrachtet werden. Ferner müssen die Stabilitäten der Materialien nach der Katalyse überprüft werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparation der Katalysatoren

Alle Katalysatoren wurden durch die Modifikation bestehender kommerzieller Materialien erhalten. Der H-ZSM-5 (Si / Al: 12.5, 45, 90, 200) und das MoVTeNbO Mischoxid (weiterhin als M1 bezeichnet) wurden durch die Clariant AG bereitgestellt. Die Zeolithe wurden kalziniert (1 °C min^{-1}, 500 °C, 4 h, Luft) bevor sie weiterverwendet wurden, um Reste des Templats sowie andere Rückstände zu entfernen. Sofern nicht anders genannt, wurde der H-ZSM-5 mit einem Si / Al-Verhältnis von 12.5 als Standardmaterial für alle katalytischen Versuche verwendet.

Die Katalysatoren wurden für die katalytische Messung auf eine Korngrößenfraktion von 215 – 300 µm klassiert, in dem das Pulver zu Tabletten gepresst und diese gemörsert wurden.

3.1.1 Imprägnierte Katalysatoren

Für die Imprägnierung der Zeolithen wurden etwa 5 – 10 g des Zeolithen in einem Becherglas mit einer Metallsalz-Lösung des jeweiligen Metals (Fe, Cu, Ni, Ga, Zn, Pt) suspendiert und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die Suspension wurde bei 50 °C eingeengt und das nasse Material im Trockenschrank bei 100 °C über Nacht getrocknet. Anschließend wurde die Probe im Muffelofen mit einer Heizrate von 1 °C min^{-1} auf 500 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für 4 h kalziniert.

3.1.2 Kationenausgetauschte Zeolithe

a) Flüssigphasen-Ionenaustausch

Für den Ionenaustausch in flüssiger Phase wurde der H-ZSM-5 in einer Zinknitrat-Lösung (1 mol/L) suspendiert und bei 50 °C für 4 h gerührt. Danach wurde die Probe filtriert und getrocknet. Der Ionenaustausch wurde so dreimal wiederholt. Der modifizierte Zeolith wurde im Muffelofen mit einer Heizrate von 1 °C min^{-1} auf 500 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für 4 h kalziniert.

b) Festphasen-Ionenaustausch

Für den Festphasen-Ionenaustausch wurde eine adaptierte Route nach Tegeler gewählt [267][42]. Hierzu wurde der Zeolith mit dem Metalloxid vermengt und in Petrolether 40/60 suspendiert. Diese Mischung wurde für 10 min im Ultraschallbad homogenisiert. Der Überstand wurde dekantiert und filtriert. Danach wurde das Material im Trockenschrank bei 50 °C über Nacht getrocknet. Das Gemisch wurde im Muffelofen mit einer Heizrate von 1 °C min^{-1} auf 500 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für 4 h kalziniert.

3.1.3 Physikalische Mischungen

Die Katalysatoren für die oxidative Aromatisierung wurden hergestellt in dem der gepresste M1 mit dem gepressten Zeolithen in einem festen Verhältnis zwischen 5 – 90 % M1 bzw. 95 – 10 % ZSM-5 gemischt wurde. Das Gemisch wurde so in der Katalyse verwendet.

Alternativ wurden der M1 und der H-ZSM-5 in einem Mörser in einem Verhältnis von 40 / 60 gemischt und intensiv miteinander vermengt. Das Gemisch wurde anschließend mit Petrolether 40/60 suspendiert und wurde für 10 min im Ultraschallbad homogenisiert.

3.1.4 Nomenklatur der Proben

Die Proben wurden entsprechend der Syntheseroute in vier Kategorien unterteilt:

- Imprägnierte Katalysatoren: Metall oder Metalloxid / Träger
- Festphasenionenaustausch: [Metalloxid + H-ZSM-5]
- Flüssigphasenionenaustausch: Metall-ZSM-5
- Physikalische Mischung: M1 + H-ZSM-5
- Physikalische Mischung: M1 + Metall oder Metalloxid / H-ZSM-5

Die Proben aus dem Festphasenionenaustausch werden immer nach der thermischen Behandlung und somit nach der Austauschreaktion angegeben. Bei unbehandelten Proben ist dies explizit gekennzeichnet (assyn). Die Auflistung der verwendeten Katalysatoren ist in Tabelle 3-1 gegeben.

Tabelle 3-1: Liste der verwendeten Katalysatoren mit Nomenklatur und Beladung

Route	Bezeichnung	Beladung (Metall) / wt.%	Beladung / mmol g^{-1}
-	H-ZSM-5	-	-
-	H-ZSM-5_45	-	-
-	H-ZSM-5_90	-	-
-	H-ZSM-5_200	-	-
Imprägnierung	ZnO / H-ZSM-5	1.96	0.306
Imprägnierung	Ga_2O_3 / H-ZSM-5	2.08	0.306
Imprägnierung	Pt / H-ZSM-5	1.76	0.306
Imprägnierung	Fe_2O_3 / H-ZSM-5	1.67	0.306
Imprägnierung	CuO / H-ZSM-5	1.90	0.306
Imprägnierung	NiO / H-ZSM-5	5.63	0.306
Imprägnierung	CuO / ZnO	7.24	1.23
Imprägnierung	NiO / ZnO	6.72	1.23
Imprägnierung	Fe_2O_3 / ZnO	6.42	1.23
Festphasen IE	[ZnO + H-ZSM-5]	10	-
Festphasen IE	[CuO / ZnO + H-ZSM-5]	10*	-
Festphasen IE	[NiO / ZnO + H-ZSM-5]	10*	-
Festphasen IE	[Fe_2O_3 / ZnO + H-ZSM-5]	10*	-
Flüssig IE	Zn-ZSM-5	-	-
Phys. Mischung	M1 + H-ZSM-5	5 – 90 + 95 - 10	-
Phys. Mischung	M1 + X / H-ZSM-5	40 + 60	-

*bezogen auf das modifizierte ZnO

3.2 Charakterisierung der Katalysatoren

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die Struktur der Katalysatoren wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PANalytical Empyrean, Niederlande) charakterisiert. Das verwendete Anodenmaterial der Röntgenröhre ist Kupfer und die Wellenlänge entspricht beiden Linien der Cu K_α-Strahlung. Die Röntgenquelle wurde mit einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA betrieben. Der Röntgenstrahl wurde mit der Divergenzblende (0.125 °), der Streustrahlblende (0.5 °), dem Sollerspalt (0.04 rad) und einer Blende (4mm) fokussiert. Die Messung sind im Reflektionsmodus in einer Bragg-Brentano Geometrie erfolgt. Der Detektor war eine PIXcel1D-Medipix3 der im scanning line Modus bei 255 aktiven Kanälen misst. Die gebeugten Strahlen wurde mit einem Sollerspalt (0.04 rad) und einer Streustrahlenblende von 7.5 mm fokussiert. Die Auflösung der Messung betrug 0.01 ° bei einer Messzeit pro Messpunkt von 0.5 s.

Zur Probenpräparation wurde das pulverförmige Material in einem Probenhalter mit Hilfe einer Vorrichtung gepresst. Der Probenhalter wurde während der Messung kontinuierlich rotiert.

Die durchschnittliche Partikelgröße (*d*) der Kristalle wurde über die Scherrer-Gleichung (1) berechnet.[268][269]

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \tag{1}$$

mit K - Scherrer-Formfaktor (K = 0.89); β - Reflexbreite bei halber Intensität in Bogenmaß; λ - Wellenlänge der Röntgenstrahlung (Cu K_α = 0.154 nm); θ - Bragg Winkel in Bogenmaß.

3.2.2 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische (TG) Messungen wurden an einer Mettler Toledo TGA 2 durchgeführt. Die Probenmenge betrug dabei zwischen 5 – 10 mg und es wurde ein Alumina Tiegel (70 µL) verwendet. Von den Messkurven wurden Blindmessungen der entsprechenden Alumina-Tiegel abgezogen.

Die Analysen wurden von 40 bis 1000 °C mit einer Temperaturrampe von 10 °C/min in synthetischer Luft gemessen. Die Flussrate des Gases durch den Ofenraum betrug 50 mL/min.

3.2.3 Kernresonanzspektroskopie

Die Festkörper-MAS-NMR-Messungen wurden an einem Bruker AVANCE III 500 durchgeführt. Der Spinner (Zirkonoxid, 1.9 mm) wurde mit einer Frequenz von 14 kHz rotiert. Für die Messungen vom ^{27}Al-Kern wurden eine Messfrequenz von 130.4 MHz und für den ^{1}H-Kern eine Messfrequenz von 500 MHz verwendet.

3.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde an einem Thermo Fischer ESCALAB 250 Xi mit monochromatischer Al-K_α Strahlung durchgeführt. Die Spektren wurden auf das C1s Signal bei 284.8 eV referenziert.[270] Alle Detailspektren wurden mit einer Schrittweite von 0.05 eV, Zeitintervall (*dwell time*) von 100 ms und über 10 Scans gemittelt. Die experimentellen Spektren wurden mit Voigt Funktionen angepasst und ein Shirley-Hintergrund abgezogen. Die Atomverhältnisse wurden mittels der Peakintensitäten und der atomaren Sensitivitätsfaktoren aus der NIST XPS Datenbank ermittelt.[271]

3.2.5 Inverse Temperatur programmierte Reduktion

Die inverse Temperatur programmierte Reduktion (iTPR) ist ein thermoanalytisches Verfahren, dass zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur verwendet wird. Hierbei wird eine Probe in einem wasserstoffhaltigen Gasfluss erwärmt und die Konzentration des Wasserstoffs über die Zeit detektiert. Im speziellen wird der Wasserstoff mit Kohlenstoffdioxid zu Methan an einem Katalysator umgesetzt und dieses mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID)

detektiert. Durch diese Methode konnte die Empfindlichkeit gegenüber der klassischen TPR, die mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor betrieben wird, gesteigert werden.[272][273]

Die Messungen wurden in einer speziell konzipierten Anlage der AG Rößner durchgeführt. Die Proben (50 – 100 mg) wurden mit Quarzwolle in einem Quarzglasrohr (U-Form) fixiert und in einem programmierbaren Ofen mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 1000 °C erhitzt. Als Reduktionsmittel wurde 5-Vol% H_2 in N_2 verwendet (Mischung durch MFCs) und der Probenraum mit einer Flussrate von 25 mL/min durchströmt. Vor dem Methanisierer wurden 1 mL/ min CO_2 zugegeben und der Methanisierer bei 300 °C betrieben.

Nach Einbau der Probe und Umschalten auf Reaktor wurde ca. 1 h gewartet, bis die Basislinie konstant war und das Experiment durchgeführt werden konnte. Vor Beginn wurde eine Kühlfalle (Eis / Wasser 5 °C) installiert und die Analyse gestartet. Die Probe wurde im Temperaturprogramm bei 200 °C für 30 min vorgetrocknet, um das Wasser aus den Materialien zu entfernen. Dies war bei Zeolith-haltigen Proben wichtig.

3.2.6 Thermodynamische Rechnungen

Es wurden thermodynamische Rechnungen mit Hilfe von Aspen Plus V9 anhand von stöchiometrischen Gleichgewichtsreaktoren durchgeführt (NRTL-Modell). Dabei waren die Gleichgewichtsumsätze die beobachteten Größen in den meisten Fällen. Diese Werte dienen zur Darstellung der Limitierungen bei verschiedenen Bedingungen (z. B. Zugabe von CO_2) und sind eine Basis für die Einordnung der katalytischen Daten (vgl. Abschnitt 5.3).

3.3 Mikroreaktionstechnische Anlage

3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Gasphasen-Experimente zur Untersuchung der katalytischen Aktivität wurden in eine Mikroreaktionsanlage durchgeführt, die in Zusammenarbeit mit Karl Stefan Petrasz konzipiert und in den Technischen Werkstätten der Universität Oldenburg angefertigt wurde. Ein vereinfachtes Fließschema ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

Die Gasversorgung der Anlage wird durch Teflonleitungen (TECHLAB, 1/8“), die mit Überdruck operiert werden, gewährleistet. Die Gase werden über Magnetventile (Brükert) zugeschaltet und mittels der Mass-Flow-Controller (MFC, Bronkhorst) reguliert. Die Verbindungen zum Reaktor wurden mit Edelstahlleitungen (1/8“) realisiert. Das Reaktorrohr wird als Innenrohr innerhalb eines Edelstahlrohr (1/4“) platziert. Die Probe wird dabei durch einen Rohrofen mit Glühwendel (elektronische Werkstätte, Universität Oldenburg) erwärmt und durch einen JUMO-Regler reguliert.

Nach dem Reaktorraum befindet sich eine Kühlzone, die auf 160 °C temperiert wurde, um den Gasstrom vorzukühlen und ein schlagartiges Kondensieren zu verhindern. Nach der Kühlzone folgt ein Steigrohr,

das in die Kühlfalle (Swagelok, 3/8“), die bei 95 °C betrieben wird, hineinragt. In dieser werden gezielt Hochsieder wie bspw. Anthracen auskondensiert, um ein Verstopfen der Leitungen während der Messung zu unterbinden und die Kontamination der GC-Säulen zu verhindern. Die isolierte Transferleitung (1/8“) von der Kühlfalle zum Gaschromatographen wurde bei 140 °C beheizt, um das Kondensieren der Analyten zu verhindern. Die Leitung ragt bis in die Ventilbox der zwei 6/2-Wege-Ventile, die für die on-line GC-Analyse verwendet wurden. Die Abgasleitung nach der Ventilbox wurde analog zur Transferleitung isoliert und bei 140 °C beheizt. Dies ist wichtig, da ein Auskondensieren den Anlagendruck verändern würde und somit die Analytik über die Probenschleifen hinfällig wäre. Die gesamte Anlage wurde über ein Steuergerät (elektronische Werkstätte, Universität Oldenburg) und eine entsprechende Software (entwickelt von Dipl. Ing. Dieter Schmidt, Universität Oldenburg) angesteuert und geregelt.

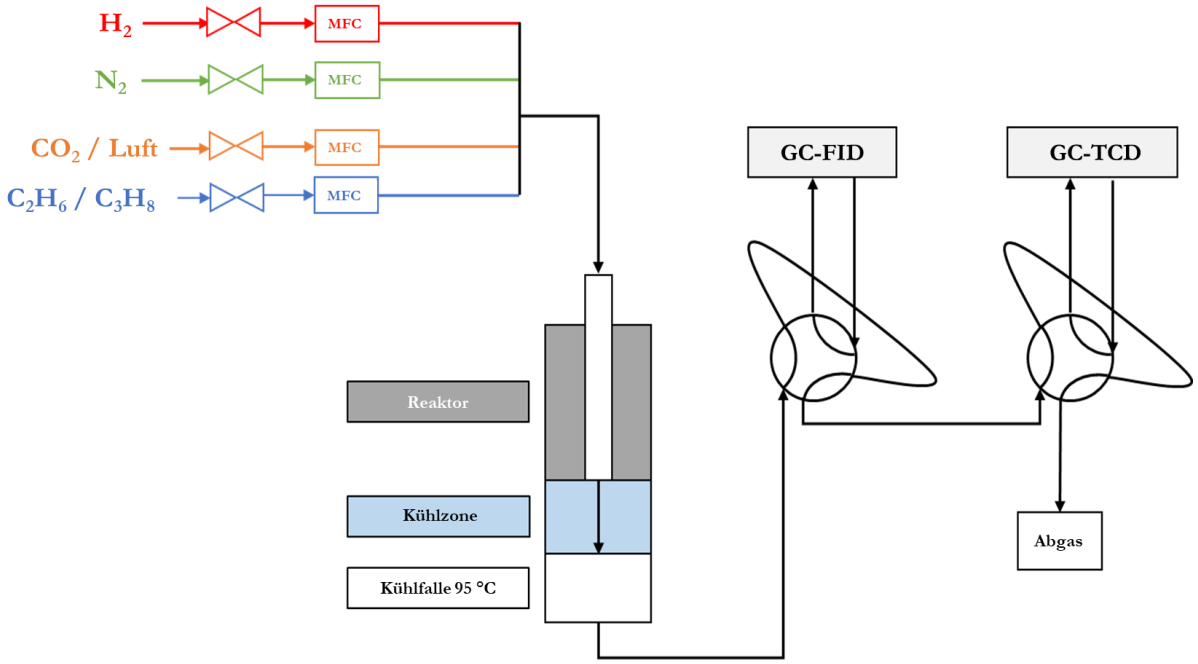

Abbildung 3-1: Vereinfachte, schematische Darstellung der Versuchsanlage.

3.3.2 Katalytische Messung

Für katalytische Messungen wurde der Katalysator mit Quarzwolle und einer Referenzleere in einer definierten Position des Reaktorrohrs platziert, um eine Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten und einen vertikalen Temperaturgradienten durch das Katalysatorbett zu verhindern (s. Anhang A). Der Katalysator wurde nach dem Einbauen mit Stickstoff für 30 min gespült. Das Totvolumen der Anlage wurde mit 70 mL bestimmt und wurde für den Start der Messungen (TOS = 0 h) mit einer Korrektur um die Totzeit berücksichtigt. Die Messbedingungen der katalytischen Messungen sind jeweils in den Beschriftungen mitaufgeführt.

Die Anlage wurde vor den Messungen und nach den Messungen mit Referenzgasmessungen in regelmäßigen Abständen überprüft, um die gemessenen Daten zu verifizieren. Dies musste als Alternative zu Bypassmessungen durchgeführt werden, da eine Bypass-Schaltung nicht technisch realisiert werden konnte in Hinblick auf die hohen Temperaturen und potenzielle Hochsieder.

3.3.2.1 Aromatisierung von Ethan und Aromatisierung von Ethan mit Kohlenstoffdioxid

Die Aromatisierung von Ethan wurde bei verschiedenen Katalysatormengen, Temperaturen und Ethan-Partialdrücken durchgeführt, die in Tabelle 3-2 zusammengefasst sind. Zur Verdünnung der Reaktanden und als Ausgleichsgas, um eine konstante Gesamtflussrate zu erreichen, wurde Stickstoff als inertes Trägergas verwendet. Als Katalysatoren wurden für die nicht-oxidative Ethanaromatisierung imprägnierte Zeolithe und durch Festphasen-Ionenaustausch hergestellten Katalysatoren verwendet. Der Katalysator wurde im Stickstoffstrom auf die Zieltemperatur erwärmt und dort für eine 30 min gehalten. Dann wurde der jeweilige Reaktand (Ethan / Propan) zugegeben und die Messung gestartet. Nach der Messung wurde der Katalysator ausgebaut und für weitere Charakterisierungen aufbewahrt.

Für die Untersuchung der CO_2 Reduktion und der Aromatisierung im Beisein von CO_2 wurden die Katalysatoren in einem Wasserstoffstrom (16 Vol.% in N_2) bei 500 °C für 1 h reduziert. Zunächst wurde die Reduktion von CO_2 mit H_2 untersucht, um zu prüfen in welchem Maße RWGS oder Methanisierung bei 500 °C stattfinden. Bei der Aromatisierung von Ethan im Beisein von CO_2 wurde die Temperatur und verschiedene Verhältnisse von CO_2 untersucht.

Tabelle 3-2: Reaktionsparameter für die nicht-oxidative Aromatisierung von Ethan und Aromatisierung unter Zugabe von CO_2.

Reaktion	Katalysatormasse / mg	Temperatur / °C	Edukt	Edukt / CO_2 Verhältnis	Gesamtflussrate / mL min^{-1}
NA Ethan	200 – 300	500 – 600	C_2H_6	-	3.75 – 50.00
Reduktion von CO_2	200 – 300	500 – 550	H_2 CO_2	2 / 1	10 – 50.00
Ethan Aromatisierung mit CO_2	200 – 300	500 – 550	C_2H_6 CO_2	5 / 1 bis 1 / 2	10 – 50.00

Es wurden dynam. Versuche durchgeführt, bei denen die Katalysatoren zunächst nur mit Ethan und Stickstoff betrieben wurden und nach 4 h CO_2 hinzugegeben wurde. Nach weiteren 4 h wurde das CO_2 dann wieder aus dem Eduktstrom entfernt (vgl. Tabelle 3-3). Als Katalysatoren wurden die Zeolithen aus dem Festphasen-Ionenaustausch, die Zn, Fe, Cu und Ni enthalten, verwendet.

Tabelle 3-3: Messparameter für die dynamischen Switch-Versuche mit Kohlenstoffdioxid bei der Aromatisierung von Ethan.

TOS / h	Flussraten / mL min^{-1}		
	C_2H_6	CO_2	N_2
0	5	0	25
3.75	5	5	20
6. 5	5	0	25

Weiterhin wurde das Verhältnis von CO_2 zu Ethan variiert und der Einfluss mit den in Tabelle 3-4 angegebenen Parametern untersucht.

Tabelle 3-4: Messparameter für den Einfluss des Partialdrucks von Kohlenstoffdioxid auf die Aromatisierung.

p(CO_2)	Flussraten / mL min^{-1}		
	C_2H_6	CO_2	N_2
0	5	0	15
0.05	5	1	14
0.25	5	5	10
0.5	5	10	5

3.3.2.2 Oxidative Aromatisierung von Ethan und Propan mit Luftsauerstoff

Für die oxidative Aromatisierung von Ethan mit Luftsauerstoff wurde eine Parameteroptimierung (*Design of Experiment*) durchgeführt, da das System bisher nicht literaturbekannt war und ein optimaler Betriebspunkt für weitergehende Untersuchungen essenziell ist. Als kritische Parameter wurden hierbei die GHSV, die Menge an M1 im Gesamtkatalysator, Si / Al-Verhältnis des Zeolithen sowie die Reaktionstemperatur als kritische Parameter festgelegt. Die Ausgangsparameter wurden auf Grundlage der Literaturwerte von der oxidativen Dehydrierung von Ethan festgelegt und einigen technischen Limitierungen der Anlage. Auf Grund der Explosionsgrenzen der Kohlenwassserstoff-Sauerstoff-Gemische wurden nur Edukt-Zusammensetzungen mit einem Überschuss an Kohlenwasserstoffen untersucht. Hierbei wurde gegenüber der Literatur ausschließlich Luftsauerstoff anstelle von reinem Sauerstoff verwendet.

Der Katalysator wurde stets im Reaktionsgemisch auf die gewünschte Temperatur erhitzt und dort gehalten. Die Messung wurde bei Erreichen der Zieltemperatur gestartet. Nach der Reaktion wurde der Katalysator aus dem Reaktor ausgebaut und für weitere Charakterisierungen aufbewahrt.

Die Optimierung wurde in zwei Stufen unterteilt, um den untersuchten Parameterraum überschaubar zu halten. Die verschiedenen Werte sind in

Tabelle 3-5 für alle Messungen zusammengefasst. Im ersten Schritt der Optimierung wurde die Verweilzeit (vgl. Gleichung (2)), sowie der Anteil von M1 und Zeolithkomponente variiert. Für die GHSV wurden drei Werte von 956, 478, 239 h^{-1} festgelegt und für die Mengenvariation zehn Verhältnisse zwischen 0 und 100 wt% M1. Mit den optimalen Parametern aus der ersten Stufe wurde entsprechend mit vier Si / Al-Verhältnissen sowie drei Reaktionstemperaturen weitere Reaktionsbedingungen systematisch verändert.

$$\tau = \frac{m_{Kat}}{\dot{n}} \tag{2}$$

mit τ – Verweilzeit, m_{Kat} – Masse des Katalysators, $\dot{n}$ - Stoffmengenstrom

Tabelle 3-5: Varrierte Messparameter für die Parameteroptimierung bei der oxidativen Aromatisierung von Ethan.

Stufe 1		Stufe 2	
M1-Anteil / wt. %	τ / h g mol^{-1}	Si / Al-Verhältnis	Reaktionstemperatur / °C
0	33.1	12.5	380
5	16.5	45	400
10	11.0	90	420
30	5.51	200	
40			
50			
60			
70			
90			
100			

m = 300 mg; TOS = 3 h

Mit den optimierten Betriebsbedingungen wurden Versuche durchgeführt in Bezug auf die Langzeitstabilität (TOS = 8h) sowie die Regenerierbarkeit des Katalysators. Hierzu wurde nach 8 h Katalysatorbelastung, das Ethan aus dem Eduktstrom entfernt und 4 h bei 380 °C in Luftsauerstoff regeneriert. Danach wurde erneut Ethan zugegeben und die katalytische Aktivität überprüft.

Weiterhin wurden Versuche durchgeführt bei denen die Zeolithkomponente mit Zn, Ga, Fe, Pt oder Cu modifiziert wurde, um die Effekte mit der nicht-oxidativen Route zu vergleichen.

Für die oxidative Aromatisierung von Propan wurde im Rahmen des Forschungspraktikums von Niko Kruse, Universität Oldenburg ebenfalls ein *Design of Experiment* mit der Menge an M1, der GHSV und der Temperatur durchgeführt. Regenerationsmessungen sowie die Auswirkungen von Modifikationen der Zeolithen wurden mit optimierten Parametern analog den Experimenten mit Ethan durchgeführt.

3.3.3 On-line Gaschromatographie

Der verwendete Gaschromatograph (Shimadzu, 2010 Plus) war mit zwei Säulen ausgestattet, auf die Proben aus dem Gasstrom des Mikroreaktionsanlage injiziert werden konnten. Dies erfolgte über zwei beheizte 6-Wege-Ventile, die an die jeweiligen Kanäle angeschlossen waren. Auf der ersten Säule, die eine Kombination aus der Vorsäule (Rt-Q-BOND PLOT) sowie der zweiten Säule (Supelco Carboxen 1010 PLOT) war, wurden die Permanentgase getrennt. Die Detektion erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Vorsäule diente als Opfersäule, um die längerkettigen Kohlenwasserstoffe aufzufangen. Außerdem begünstigte die Vorsäule die Trennung der Permanentgase. Die Vorsäule wurde in regelmäßigen Abständen gewechselt. Die dritte Säule (HP-5) diente der Trennung der Paraffine und der aromatischen Verbindungen. Die Analyten wurden hierbei über einen Flammenionisationsdetektor bestimmt. Die Parameter der GC-Säule sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst und die Messmethode mit allen wichtigen Parametern ist in Tabelle 3-7 skizziert.

Tabelle 3-6: Verwendete Stationäre Phasen für die Produktanalytik.

Stationäre Phase	1	2	3
	Rt-Q-BOND PLOT (Vorsäule)	Carboxen 1010 PLOT	HP-5
Max. Säulentemperatur / °C	300	250	325
Länge / m	0.3	30.0	30.0
Innendurchmesser / mm	0.32	0.32	0.32
Filmdicke / µm	10	15	0.25
Anmerkung	Stationäre Phase 1 und 2 verbunden via Agilent Quarzglasverbinder für PLOT-Säulen		

Die Messung und Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Shimadzu GC Software. Die Peaks konnten in den meisten Fällen durch das Programm erfasst und korrekt integriert werden. Bei dem WLD-Kanal mussten die Signale für Propen und Propan bei einigen Messungen von Ethan manuell korrigiert werden. Die Identifikation der Analyten erfolgte durch Injektion von Referenzverbindungen.

Die Auflistung aller zugeordneten Verbindungen für beide Kanäle befindet sich im Anhang unter Abschnitt 8.2.

Tabelle 3-7: Verwendete GC-Methode zur Trennung der Analyten für beide Kanäle.

	Kanal A	**Kanal B**
Stationäre Phase	CP Poraplot Q (Vorsäule) Supelco Carboxen 1010 PLOT	HP-5
	Ventilbox und Probenschleifen	
Temperatur / °C	140	140
Probenschleife / µL	200	500
	Temperaturprogramm und Inletparameter	
Ofenprogramm	35 °C, 8.5 min; 24 °C min^{-1} 250 °C, 13.0 min	
Trägergas	N_2	H_2
Kontrollmodus	Geschwindigkeit (*velocity*)	Geschwindigkeit (*velocity*)
Druck / kPa	78.0	5.3
Säulenfluss / mL min^{-1}	2.00	0.30
Split Verhältnis	10	15
Gesamtgasfluss / mL min^{-1}	26.0	6.8
	Detektorparameter	
Detektor	WLD	FID
Detektortemperatur / °C	260	300
Gasflüsse / mL min^{-1}		H_2 40.0 Luft 400.0
	Make-Up (N_2)* 8.0	Make-Up (N_2) 30.0
	Analyten	
	H_2, O_2, CO, CH_4, CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8	C_4-C_8 Paraffine, Benzol, Alkylbenzole (C_7-C_{10}), Naphalin, Alkylnaphtaline (C_{11}-C_{13})

Make-Up* entspricht bei dem WLD dem Referenzgasstrom.

3.4 Auswertung der katalytischen Daten

Bestimmung der Stoffmengen und des Umsatzes

Die Bestimmung der Stoffmengen erfolgte durch die ermittelten Peakflächen der jeweiligen Komponente. Die Peakflächen der Komponenten aus dem WLD-Kanal wurden hierbei jeweils mit Kalibrierfaktoren CF_{WLD} in die Stoffmengen umgerechnet (vgl. Gleichung (3)). Die dazugehörigen Kalibriergeraden sind im Anhang (vgl. Abschnitt 8.2) dargestellt.

$$n_i = \frac{A_i}{CF_{WLD}} \tag{3}$$

Tabelle 3-8: Kalibrierfaktoren für die verschiedenen Komponenten für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Komponente	Kalibrierfaktor CF_{WLD}
H_2	$9.67661\ 10^{11}$
CH_4	$3.37967\ 10^{11}$
CO_2	$4.32960\ 10^{11}$
C_2H_4	$1.00435\ 10^{12}$
C_2H_6	$1.00435\ 10^{12}$
C_3H_6	$3.45309\ 10^{11}$
C_3H_8	$3.45309\ 10^{11}$

Die Peakflächen der Komponenten aus dem FID-Kanal wurden mittels der *Effective Carbon Number*-Methode (ECN)[274] und einer Ethan-Kalibriergerade bzw. Propan-Kalibriergerade in die Stoffmengen umgerechnet (vgl. Gleichung (4)). Die verwendeten ECN-Werte und RF-Werte sind in Tabelle 3-9 dargestellt.

$$n_j = A_j \cdot CF_{FID} \cdot RF \tag{4}$$

Tabelle 3-9: Kalibrierfaktoren für die verschiedenen Komponenten für den Flammenionisationsdetektor.

Komponente	ECN	RF (Ethan)	RF (Propan)
Kohlenwasserstoff C_nH_x	n	2 / n	3 / n
Essigsäure	1	2 / 1	3 / 1
Acrylsäure	1.95	2 / 1.95	3 / 1.95

Mit $CF_{FID,\ Ethan} = 6.98602\ 10^{-14}$; $CF_{FID,\ Propan} = 6.20849\ 10^{-14}$

Die Berechnung des Umsatzes erfolgte mit den ermittelten Stoffmengen nach Gleichung (5):

$$X = \frac{n_{0,\,C2H6} - n_{C2H6}}{n_{0,\,C2H6}}\,100\% \tag{5}$$

Mit n_{C2H6} – Stoffmenge von Ethan zum Zeitpunkt t, $n_{0,\,C2H6}$ – Stoffmenge von Ethan zu Beginn des Versuchs;

Die Berechnungen erfolgten für die Messungen von Propan analog. Die Stoffmengen zu Beginn des Versuchs wurden vor und nach dem Versuch durch Referenzmessungen mit der gleichen Gaszusammensetzung ermittelt und mit Leermessungen abgeglichen.

Bestimmung der Selektivität

Die Selektivität wurde mit den Stoffmengen der einzelnen Komponenten und der stöchiometrischen Faktoren berechnet. Dabei wurden nur die Produkte, die aus dem Reaktor austreten berücksichtigt. Weiterhin wurden die Selektivitäten auf 100 % referenziert und Wasserstoff separat betrachtet, sodass vergleichbare C-Selektivitäten zu den Literaturdaten erhalten wurden. Die Berechnung erfolgte gemäß Gleichung (6):

$$S = \frac{n_k}{n_{C2H6,0} - n_{C2H6}}\,\frac{|\nu_{C2H6}|}{\nu_k}\,100\% \tag{6}$$

Mit n_k – Stoffmenge des Produkts k Zeitpunkt t, ν_{C2H6} – Stöchiometrischer Faktor von Ethan, ν_k – Stöchiometrischer Faktor vom Produkt k.

Die Akkumulation durch Verkokung während der Aromatisierung von Ethan wurde in erster Näherung vernachlässigt.

Wasserstoffbilanz bei der nicht-oxidativen Aromatisierung von Ethan

Auf Grundlage der gemessenen Stoffmengen des Wasserstoffs und der diversen Aromatisierungsprodukte wurde eine Wasserstoffbilanz berechnet. Hierzu wurde anhand des gemessenen Wasserstoffs und der umgesetzten Stoffmenge an Ethan das experimentelle H_2 Äquivalent, im folgenden H_{exp}, bestimmt (vgl. Gleichung (7)).

$$H_{exp} = \frac{n_{H2}}{n_{0,\,C2H6} - n_{C2H6}} \tag{7}$$

Aus den Produktstoffmengen und anhand der stöchiometrischen Faktoren φ wurde eine theoretische Menge an Wasserstoff ermittelt. Diese Werte wurden auf die umgesetzte Stoffmenge an Ethan referenziert. Über die Summe über alle Produkte i lässt sich die Wasserstoffbilanz darstellen (vgl. Gleichung (8)). Die vollständige Übersicht über alle betrachteten Reaktionen ist dem Anhang unter Abschnitt 8.3 zu entnehmen. Beispielrechnungen für Methan, Propan, Benzol und Graphit sind in Tabelle 3-10 aufgeführt:

$$\sum_i H_{eq,i} = \frac{n_k \cdot \varphi_k}{n_{0,\,C2H6} - n_{C2H6}} \tag{8}$$

Mit φ_k – Stöchiometrischer Faktor des Produkts k in Bezug auf Wasserstoff

Tabelle 3-10: Darstellung zu H_2 Äquivalenten aus den Teilreaktionen der Aromatisierung

Reaktionsgleichung			H_{eq}
$C_2H_6 + H_2$	$\longrightarrow$	$2\ CH_4$	-1
C_2H_6	$\longrightarrow$	$2/3\ C_3H_8 + 1/3\ H_2$	1/3
C_2H_6	$\longrightarrow$	1/3 $+ 2\ H_2$	2
C_2H_6	$\longrightarrow$	$2\ C + 3\ H_2$	3

Durch Vergleich des theoretischen und experimentellen Wertes, kann die Bilanz eruiert werden. Mit Hilfe der berechneten Wasserstoffmengen aus der Summe und den Komponenten lässt sich deutlich zeigen, wie einzelne Produkte zur Wasserstoffbildung beitragen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Katalysatoren

4.1.1 Charakterisierung der Katalysatoren zur Aromatisierung von Ethan

4.1.1.1 ZnO-basierte ZSM-5 Katalysatoren

Die Katalysatoren, die via Festphasenionenaustausch hergestellt wurden, wurden mittels Röntgendiffraktrometrie charakterisiert. Zunächst wurden die physischen Mischungen mit verschiedenen Gewichtsanteilen an ZnO (2, 5, 10, 15 wt.% als „assyn“ bezeichnet) untersucht. Dabei konnten die typischen Reflexe für H-ZSM-5[275] und ZnO[276] identifiziert werden (vgl. Abbildung 4-1). Mit steigendem Anteil an ZnO konnte ein deutlicher Anstieg in der Signalhöhe bei den Reflexen des ZnO bei 31.74 ° (100), 34.39 ° (002), 36.21 ° (101) und 47.49 ° (110). Nach der Behandlung bei 500 °C ist zu erkennen, dass die Reflexe für das ZnO insbesondere bei den Materialien mit 2, 5 und 10 wt.% abgenommen haben. Dies entspricht den Ergebnissen von *Hagen et al.* bei Untersuchungen des Festphasenionenaustausches mit metallischem Zink.[267] Änderungen in den Reflexen des H-ZSM-5 konnten hierbei für keine der Proben festgestellt werden (vgl. Abbildung 4-2).

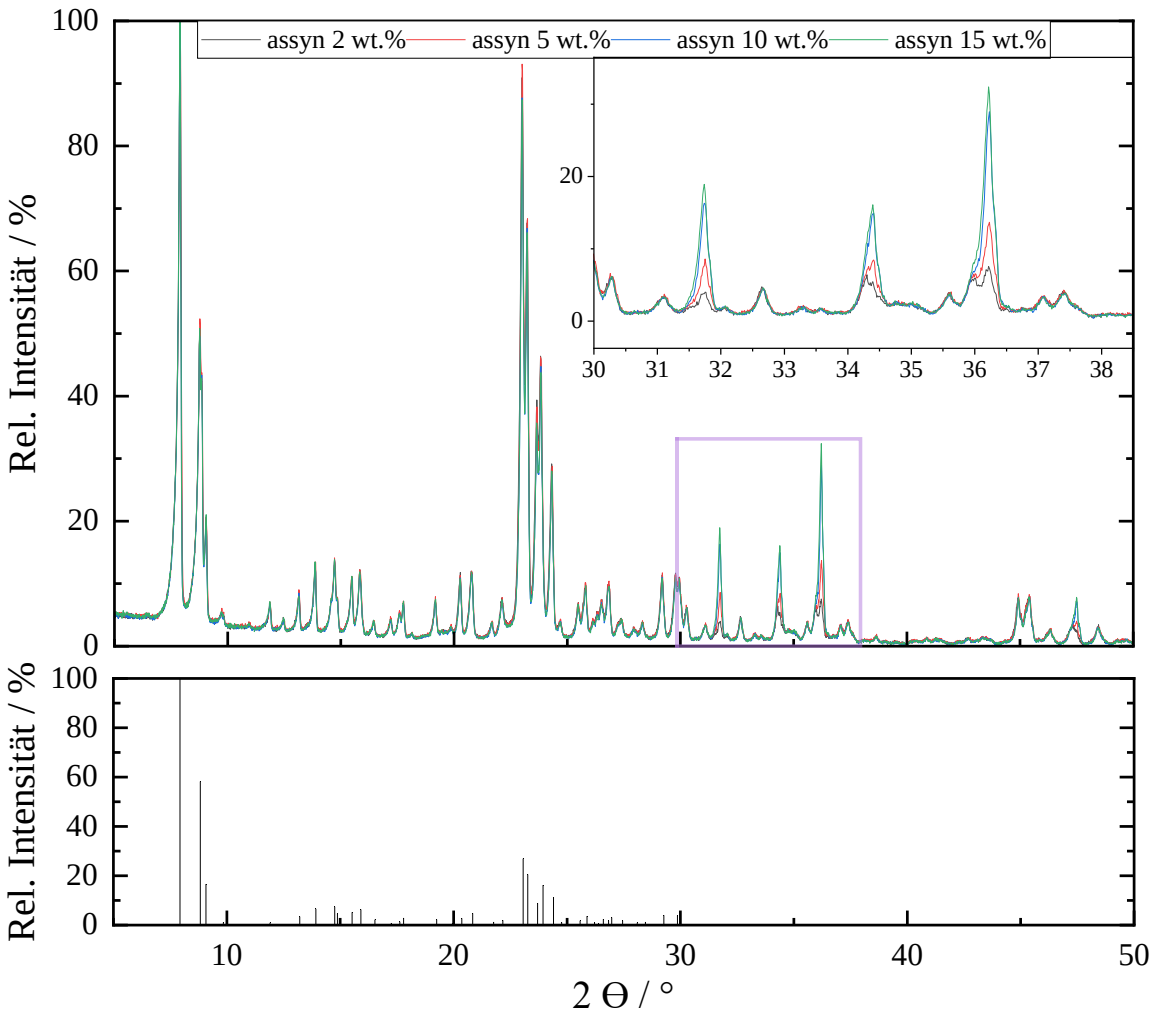

Abbildung 4-1: Röntgendiffraktogramme von Mischungen aus ZnO und H-ZSM-5. Untere Abbildung zeigt ein Strichmuster für den H-ZSM-5[275].

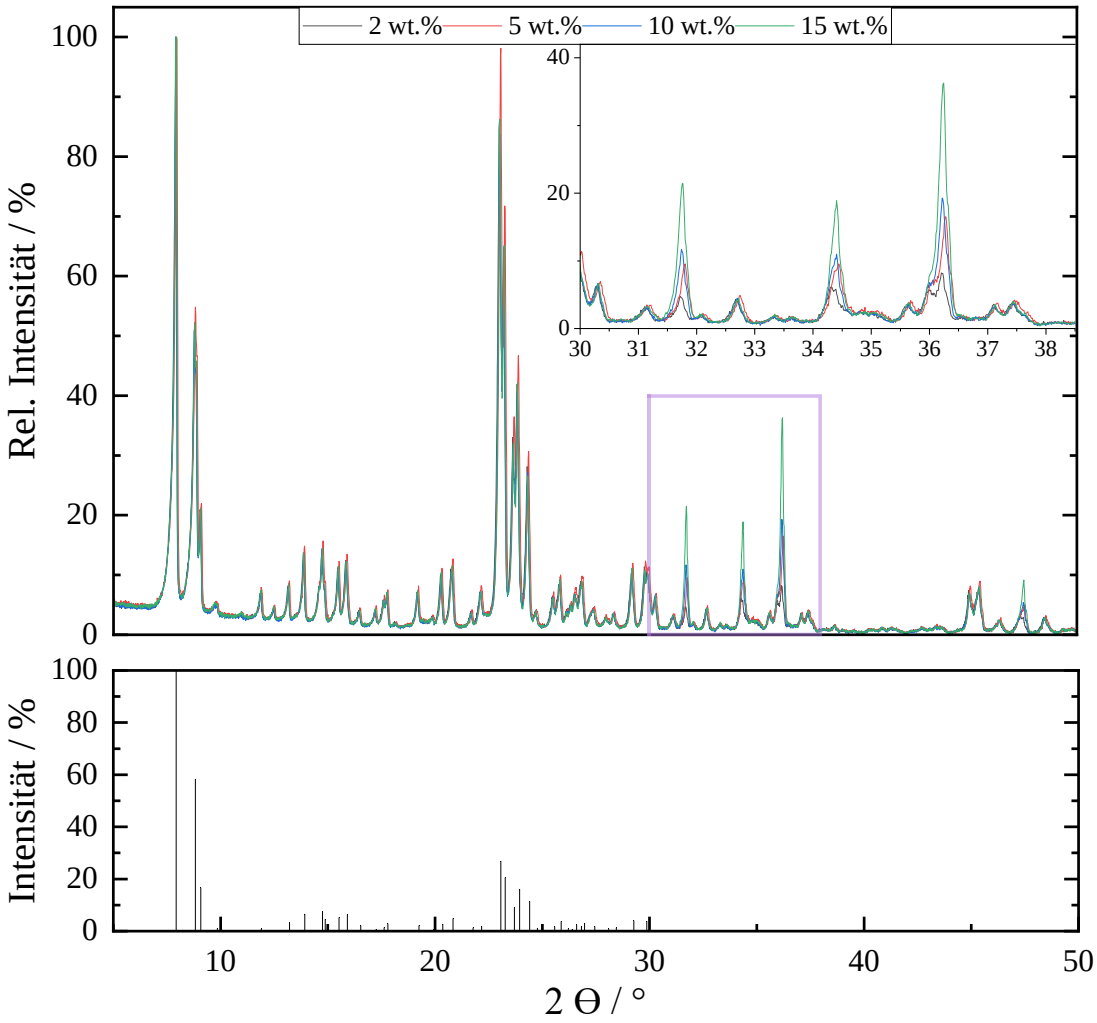

Abbildung 4-2: Röntgendiffraktogramme von verschiedene [ZnO + H-ZSM-5] nach thermischer Behandlung bei 500 °C. Untere Abbildung zeigt ein Strichmuster für den H-ZSM-5[275].

Weiterhin wurden diese Proben in Hinblick auf die vorhandenen Zinkspezies mittels XPS untersucht (vgl. Abschnitt 2.1.3). Für Referenzmessungen wurden metallisches Zink und ZnO untersucht und Signale bei 1021.7 eV und 1022.0 eV gefunden. Durch Vergleich mit Literaturdaten konnte nach dem Austausch $ZnOH^+$ bei 1023.7 eV und Zn^{2+} bei 1021.8 eV identifiziert werden. Es konnte keine $(Zn\text{-}O\text{-}Zn)^+$-Spezies trotz hoher Beladung identifiziert werden.[82][277,278][278] Die schwarze Linie entspricht der Auger-Linie des Sauerstoffs O KL_1L_1. Es konnte für alle Proben die Bildung der $ZnOH^+$ Spezies nachgewiesen werden. Die relative Menge an $ZnOH^+$ zu Zn^{2+} nahm mit zunehmender Beladung leicht ab von 27 % bis zu 21 %. Geht man davon aus, dass das $ZnOH^+$ Verhältnis dem Austauschgrad entspricht, können entsprechende Beladungen auf Kationenplätzen im Zeolithen abgeschätzt werden. Durch die Überlagerung des Signals des ZnO (Zn^{2+}) mit dem des Zeolithen (Zn^{2+}) sind keine weiteren Aussagen in Bezug zum Austauschgrad bzw. Umsatz der Festphasenreaktion zu treffen. Dier Ergebnisse der Auswertung des XPS-Spektrum sind in Tabelle 4-1 zu finden.

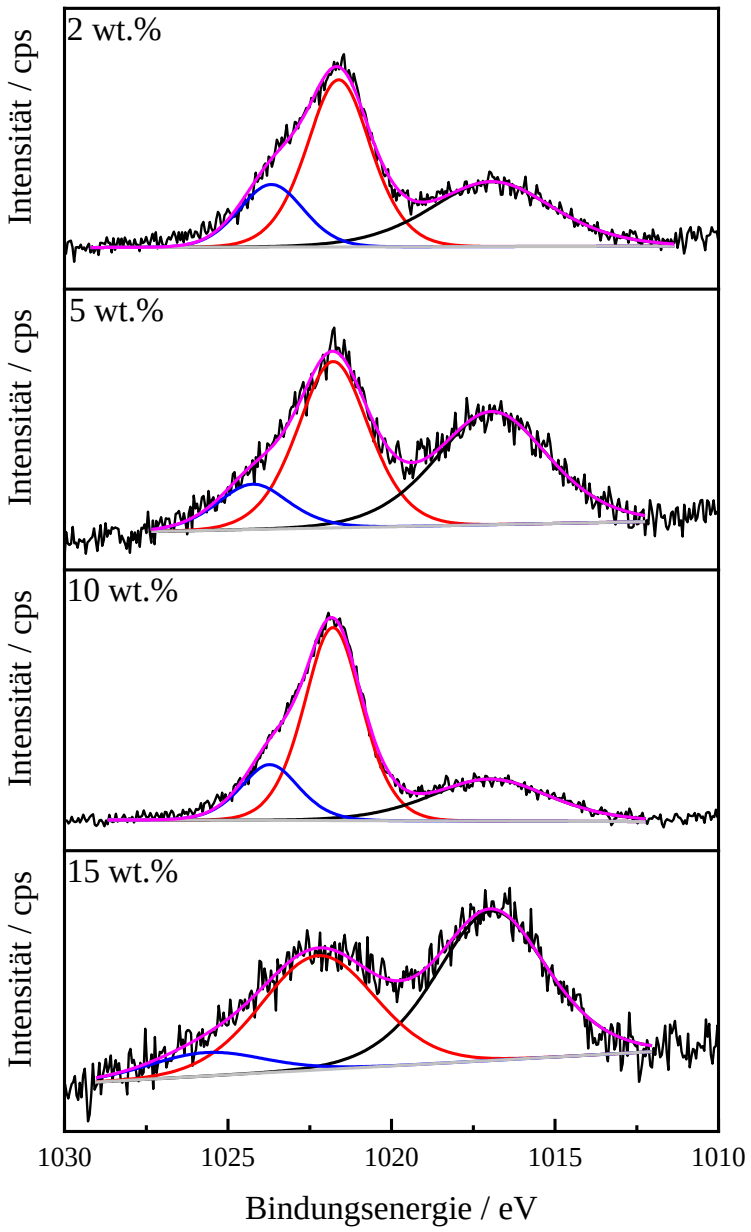

Abbildung 4-3: Röntgenphotoelektronenspektrum Zn 2p der [ZnO + H-ZSM-5] mit verschiedenen Beladungen an ZnO.

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Auswertung des Zn 2p Spektrum verschiedener Mischung aus [ZnO + H-ZSM-5] nach thermischer Behandlung bei 500 °C.

Probe	Zn		Theo. $ZnOH^+$-Beladung
	$[ZnOH]^+$	Zn^{2+}	wt.%
[ZnO + H-ZSM-5] 2 wt.%	27	73	0.54
[ZnO + H-ZSM-5] 5 wt.%	21	79	1.05
[ZnO + H-ZSM-5] 10 wt.%	22	78	2.2
[ZnO + H-ZSM-5] 15 wt.%	21	79	3.15

4.1.1.2 Imprägnierte ZSM-5 Katalysatoren

Es wurden weitere ZSM-5 Katalysatoren durch Imprägnierung mit verschiedenen Metallsalzen erhalten. Die Modifkatoren waren dabei Ni, Cu, Fe, Pt, Ga und Zn. In den Röntgendiffraktogrammen der Proben konnten nur im Fall von Pt zusätzliche Reflexe identifiziert werden, die den Reflexen von Pt^0 (1 1 1) 39.54 ° und (0 0 2) 45.986 ° entsprechen.[279] Änderungen bei den Reflexen des H-ZSM-5 konnten nicht festgestellt werden.

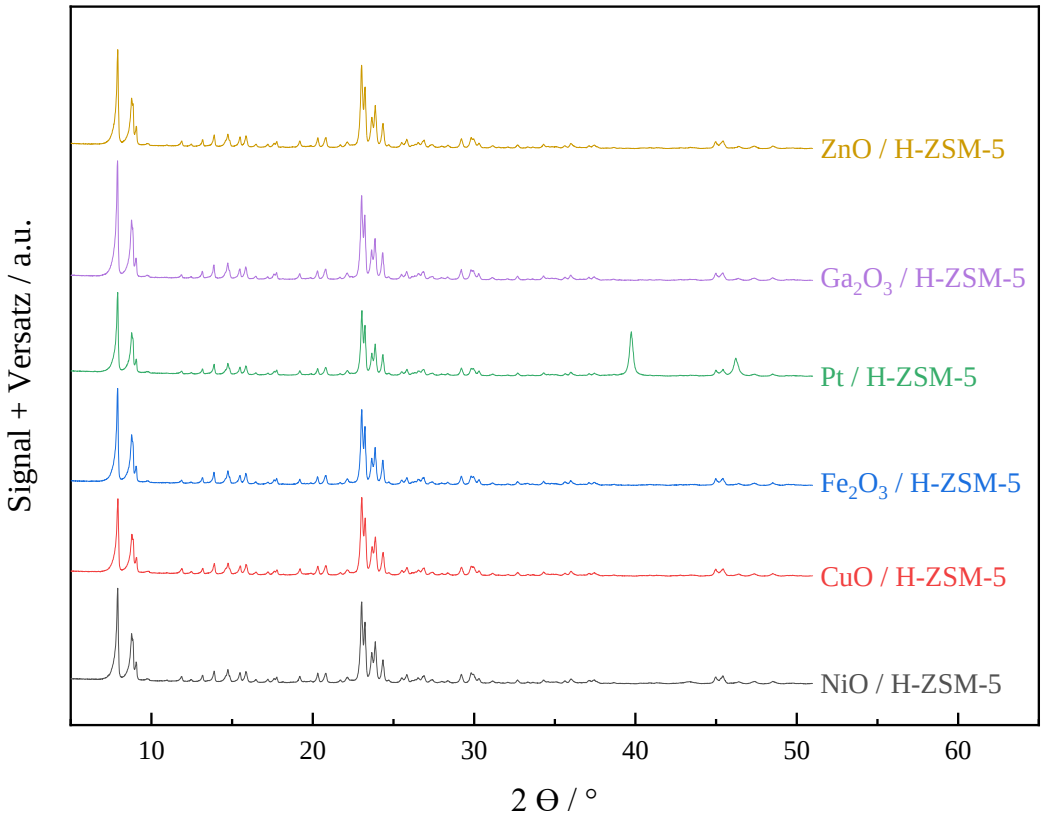

Abbildung 4-4: Röntgendiffraktogramme von imprägniertem H-ZSM-5 mit Ni, Cu, Fe, Pt, Ga und Zn nach thermischer Behandlung bei 500 °C.

Zur weiteren Charakterisierung der vorliegenden Spezies wurden iTPR-Profile der imprägnierten Proben gemessen. Im Fall von Zn (560 °C), Pt (650 °C) und Ga (400 °C) konnten positive Signale, also die Bildung bzw. Desorption von Wasserstoff verzeichnet werden. Nur bei der Fe-Probe konnte man ein Reduktionssignal erkennen (380 °C).[272] Eine Reduktion von NiO (330 °C) und CuO (280 °C) lassen sich nur erahnen. Trotz der erhöhten Probenmenge von 100 mg konnten durch die geringe Beladung keine deutlichen iTPR-Profile erhalten werden.

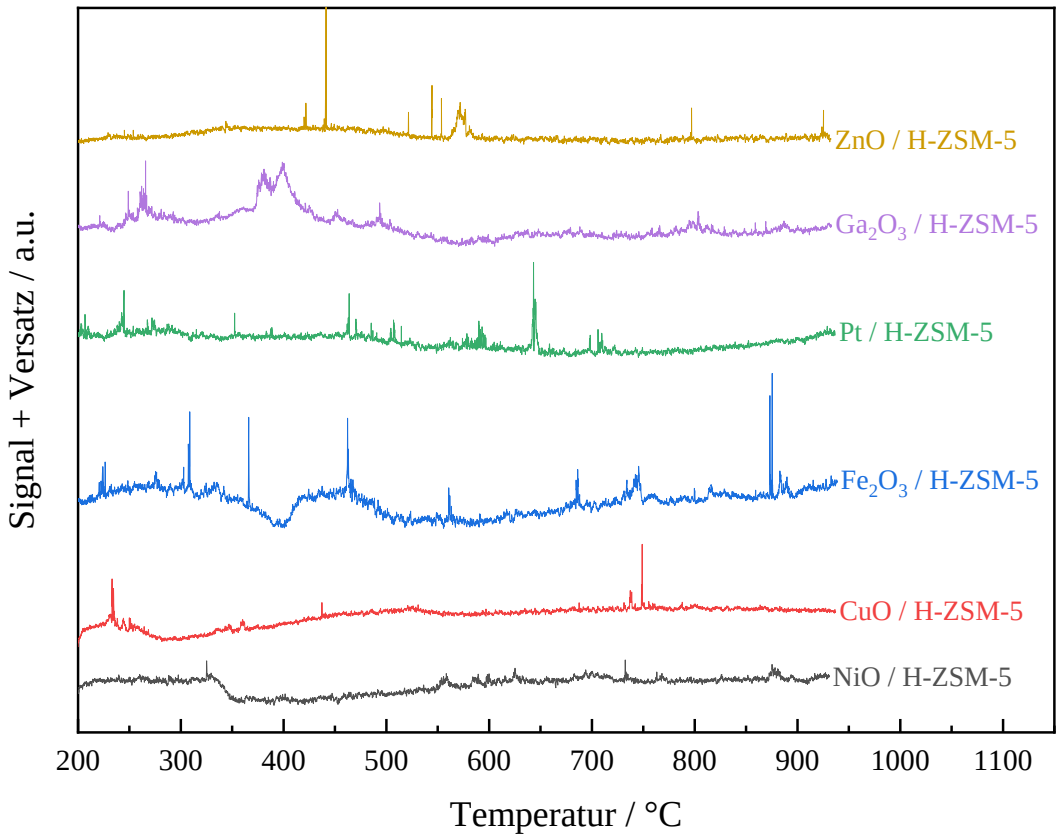

Abbildung 4-5: iTPR-Profile der imprägnierten Zeolithe. m_{Probe} = 100 mg, 10 °C/min, 5 % H_2 in N_2, V_{Total} = 25 mL min^{-1}, V_{CO2} = 1 mL min^{-1}.

4.1.2 Charakterisierung der bimetallischen ZSM-5-Katalysatoren

Es wurden bimetallische Materialien mit ZnO als Träger und einem CO_2-Aktivator (Ni, Cu oder Fe) durch Imprägnierung hergestellt. Im Diffraktogramm sind die Reflexe für ZnO zu erkennen (vgl. Abschnitt 4.1.1.1). Außerdem konnten die Reflexe für NiO mit 37.28 ° (1 0 1), 37.34 ° (0 0 3) und 43.33 ° (0 1 2) identifiziert werden.[280] Entsprechend konnten die Reflexe für CuO mit 35.66 ° (0 0 2), 38.84 ° (1 1 1) identiziert werden.[281] Die Fe-Probe konnte als Fe_3O_4 bzw. Magenetit identifiziert werden mit 29.88 ° (0 2 2), 35.23 ° (1 1 3), 42.83 ° (0 0 4).[282]

Mithilfe der Scherrer-Gleichung wurden die Kristallitgrößen mit den Hauptreflexen der Oxide bestimmt: NiO / ZnO 23.1 nm, CuO / ZnO 26.6 nm, Fe_3O_4 / ZnO 11.7 nm.

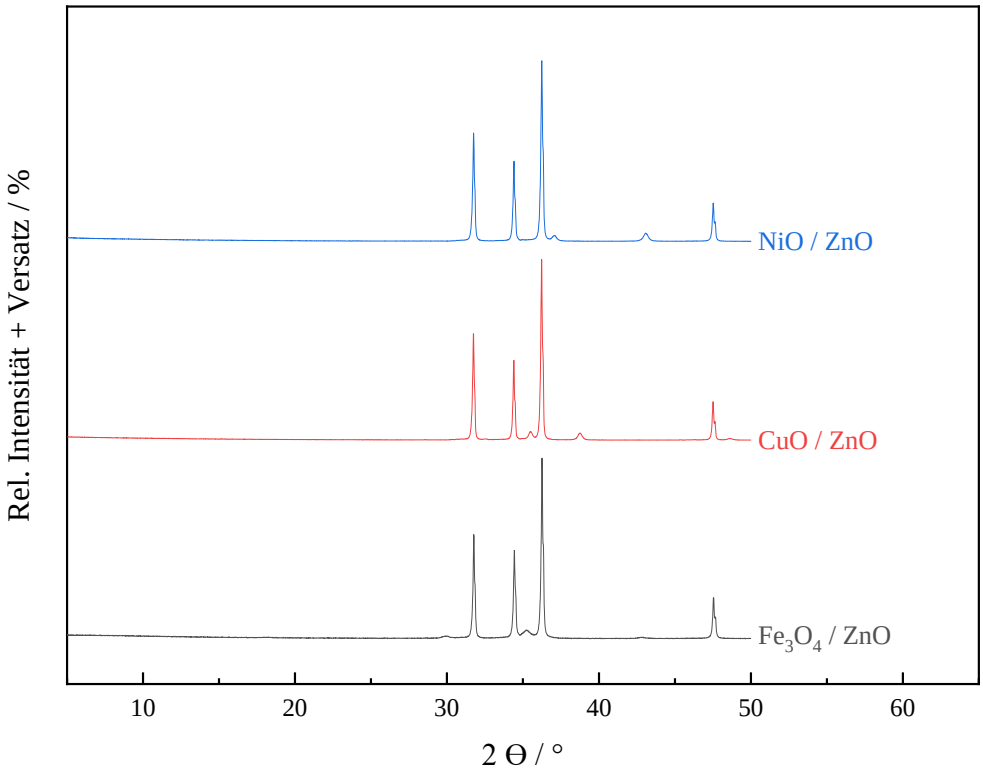

Abbildung 4-6: Röntgendiffraktogramme der Ni, Cu und Fe imprägnierten ZnO-Proben nach thermischer Behandlung bei 500 °C.

Die Materialien wurden mit H-ZSM-5 entsprechend dem Protokoll für den Festphasenionenaustausch gemischt und thermisch behandelt. In den Diffraktogrammen dieser Materialien lässt sich erkennen, dass die Reflexe für ZnO zu großen Teilen verschwunden sind. Man sieht eine deutliche Zunahme bei der Signalhöhe der Metalloxid-Reflexe bei allen Proben, die sogar größer als die Signale der Ausgangsverbindungen ist. In allen Fällen ist der Festphasenionenaustausch zu erkennen und läuft mit einem höheren Umsatz ab als in den reinen ZnO-Ansätzen, da die ZnO Reflexe kaum zu erkennen sind. Allerdings ist es möglich, dass es während der Austauschreaktion zur Bildung kleinerer ZnO-Kristallite kommen, die nicht im XRD erfasst werden können. Entsprechend kann abgeleitet werden, dass die Synthese von Mehrkomponentenkatalysatoren durch diese zweistufige Methode aus Imprägnierung und Festphasenionenaustausch möglich ist. Bei der Fe-Probe wurde ein zusätzlicher Reflex bei 35.66 ° identifiziert, der die Bildung von Fe_2O_3 bzw. Hämatit vermuten lässt.[283]

Mithilfe der Scherrer-Gleichung wurden die Kristallitgrößen mit den Hauptreflexen der entsprechenden ausgetauschten Materialien bestimmt: NiO / ZnO + H-ZSM-5 26.4 nm, CuO / ZnO + H-ZSM-5 29.2 nm, Fe_3O_4 / ZnO + H-ZSM-5 23.6 nm. Bei allen Proben ist eine Vergrößerung der Kristallite zu beobachten, die mit der zusätzlichen thermischen Behandlung zusammenhängen kann. Besonders bei der Fe-Probe sieht man eine Verdoppelung der Kristallitgröße.

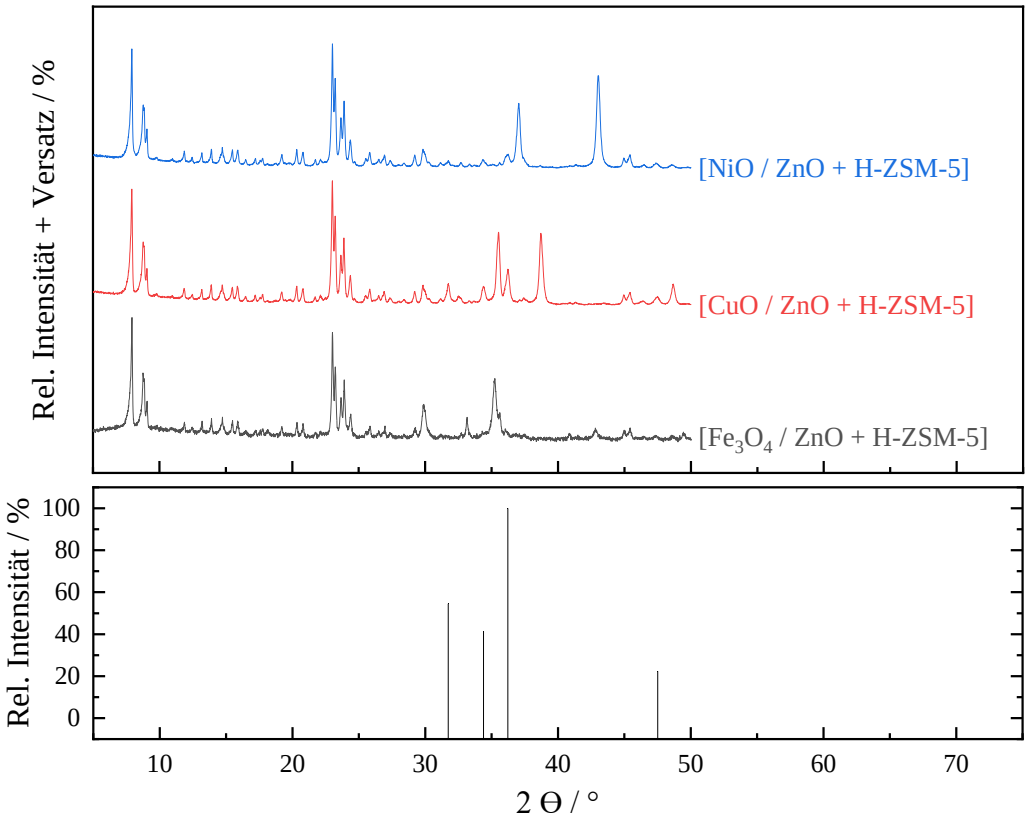

Abbildung 4-7: Röntgendiffraktogramme der Festphasenionenaustausch Proben mit NiO / ZnO, CuO / ZnO und Fe_2O_3 / ZnO mit H-ZSM-5 nach thermischer Behandlung bei 500 °C.

Weiterhin wurden die ausgetauschten, bimetallischen Proben mittels iTPR charakterisiert. Für Fe_2O_3 / ZnO + H-ZSM-5 konnte ein typisches Profil für Magnetit mit 4 Stufen identifiziert werden (405 °C, 576 °C, 629 °C, 708 °C), die bereits von *Einemann et al.* an demselben Setup identifiziert wurden.[273] Dabei überlagern sich die zweite und dritte Stufe und entsprechen den Reduktionen zu Eisen und Wüstit. Eine Verschiebung der Temperaturmaxima gegenüber den Literaturwerten kann auf Grund der kleineren Probenmenge an Fe_3O_4 bzw. Fe_2O_3 erklärt werden.[272] Das Profil zeigt hierbei, dass Fe_2O_3 neben Fe_3O_4 auftritt, welches nicht im Diffraktogramm detektiert werden konnte. Für CuO / ZnO + H-ZSM-5 konnte ein breites Signal identifiziert werden (302 °C), welches Litertaturdaten von CuO entspricht. Dabei könnten sich zwei Signale unter dem breiten Signal verbergen, die durch *Luo et al.* anhand der Partikelgrößen bei CuO erklärt wurden.[284] Bei NiO / ZnO + H-ZSM-5 konnte ein typischer Reduktionspeak (506 °C) gefunden werden, der Literaturdaten entspricht. Dabei ist bekannt, dass die Partikelgröße bei NiO sich mit thermischer Behandlung verändert und dies das TPR-Profil beeinflusst.[285] Der zweite Peak kann durch die zuvor genannten Partikelgrößen oder durch die Bildung von NiZn-Oxiden erklärt werden.

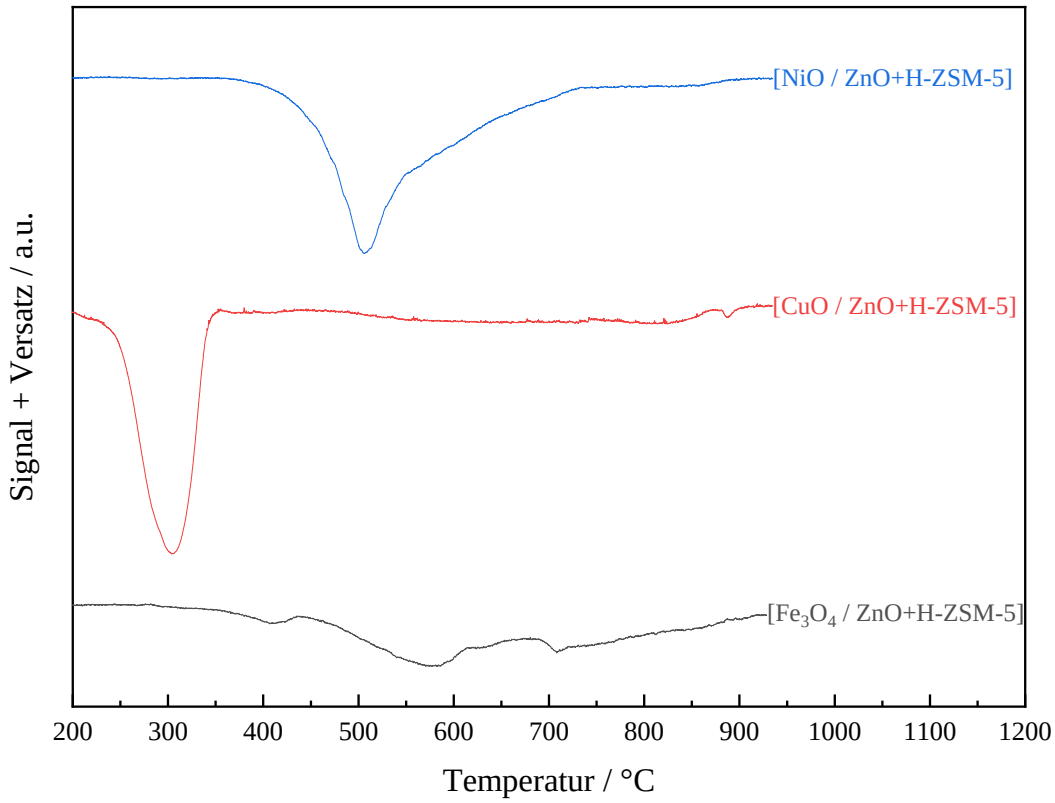

Abbildung 4-8: iTPR-Profile der modifizierten Zinkoxide mit anschließendem Ionenaustausch. m_{Probe} = 100 mg, 10 °C/min, 5 % H_2 in N_2, V_{Total} = 25 mL min^{-1}, V_{CO2} = 1 mL min^{-1}.

4.1.3 Charakterisierung des M1 und physikalischer Mischungen mit ZSM-5

4.1.3.1 Untersuchung des Reduktionsverhaltens des MoVNbTeO M1

Zur Charakterisierung des MoVNbTe-Oxids wurden zunächst V_2O_5, MoO_3 und Nb_2O_5 in der iTPR untersucht, um Referenzwerte für die Reduktionsstufen zu erhalten.

Für V_2O_5 konnten die literaturbekannten 3 Stufen identifiziert werden:

- 673 °C : $3\ V_2O_5 + 2\ H_2 \rightarrow V_6O_{13} + 2\ H_2O$
- 711 °C : $V_6O_{13} + H_2 \rightarrow VO_2 + H_2O$
- 944 °C : $2\ VO_2 + H_2 \rightarrow V_2O_3 + H_2O$

Die Asymmetrien in den Peaks zwischen dem ersten und zweiten Peak sowie beim letzten Reduktionsschritt können durch das Vorhandensein weitere Suboxide VO_x erklärt werden in Analogie zu Arbeiten zur Reduktion von Fe_2O_3 das mehrere Reduktionschritte überlagert stattfinden.[286][287][273]

Für MoO_3 konnten drei Reduktionschritte ermittelt werden (727 °C, 790 °C, 979 °C). Die ersten beiden Stufen entsprechen der Reduktion von MoO_3 zu MoO_2 und unterscheiden sich durch die Reduktion von Polymolybdat-Spezies und der Reduktion von kristallinem MoO_3. Die dritte Stufe entspricht der Reduktion von MoO_2 zu Mo^0.[288] Das Nioboxid zeigte keine Reduktion.

Beim Vergleich der drei Referenzmaterialien mit dem Profil des M1 lässt sich feststellen, dass das Reduktionsverhalten sich stark von den Referenzen unterscheidet. In der Literatur wurden durch *Arriba et al.* und *Botella et al.* bereits von TPR-Untersuchungen am M1 berichtet. [248][289] Allerdings wurden die Reduktionspeaks nicht weiter gedeutet bzw. die Ergebnisse kommentiert. Somit wurde durch weitere Untersuchungen versucht das Reduktionsverhalten des M1 besonders im Bereich von 400 – 800 °C aufzulösen.

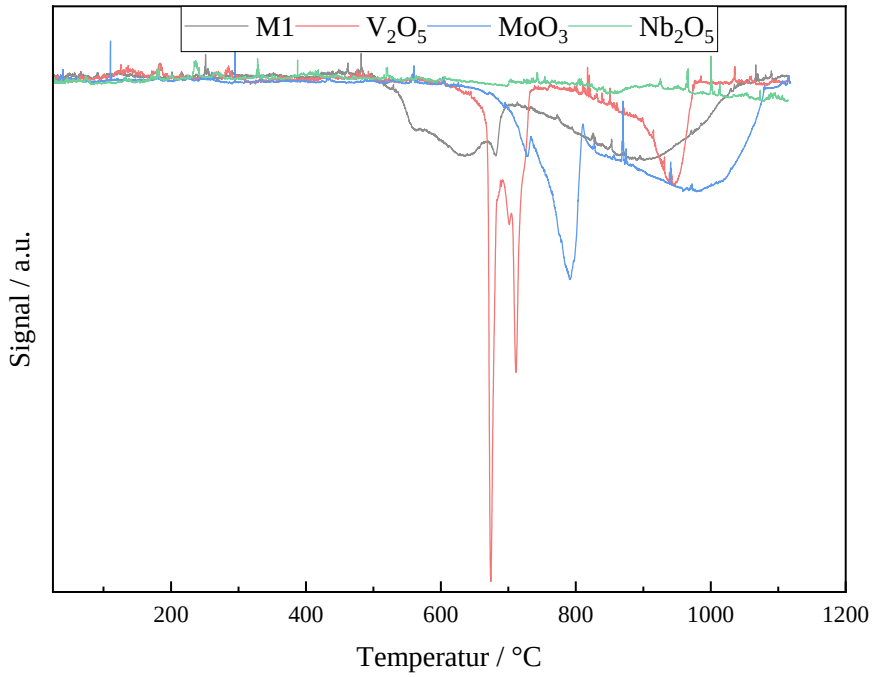

Abbildung 4-9: iTPR-Profile von M1, V_2O_5, MoO_3 und Nb_2O_5. m_{Probe} = 100 mg, 10 °C/min, 5 % H_2 in N_2, V_{Total} = 25 mL min^{-1}, V_{CO2} = 1 mL min^{-1}.

Mit Hilfe von Dekonvolution konnten drei Reduktionspeaks bestimmt werden. Für weitere Studien wurden zwei Reduktionen in der iTPR durchgeführt und die Versuche bei 530 °C und 660 °C abgebrochen.

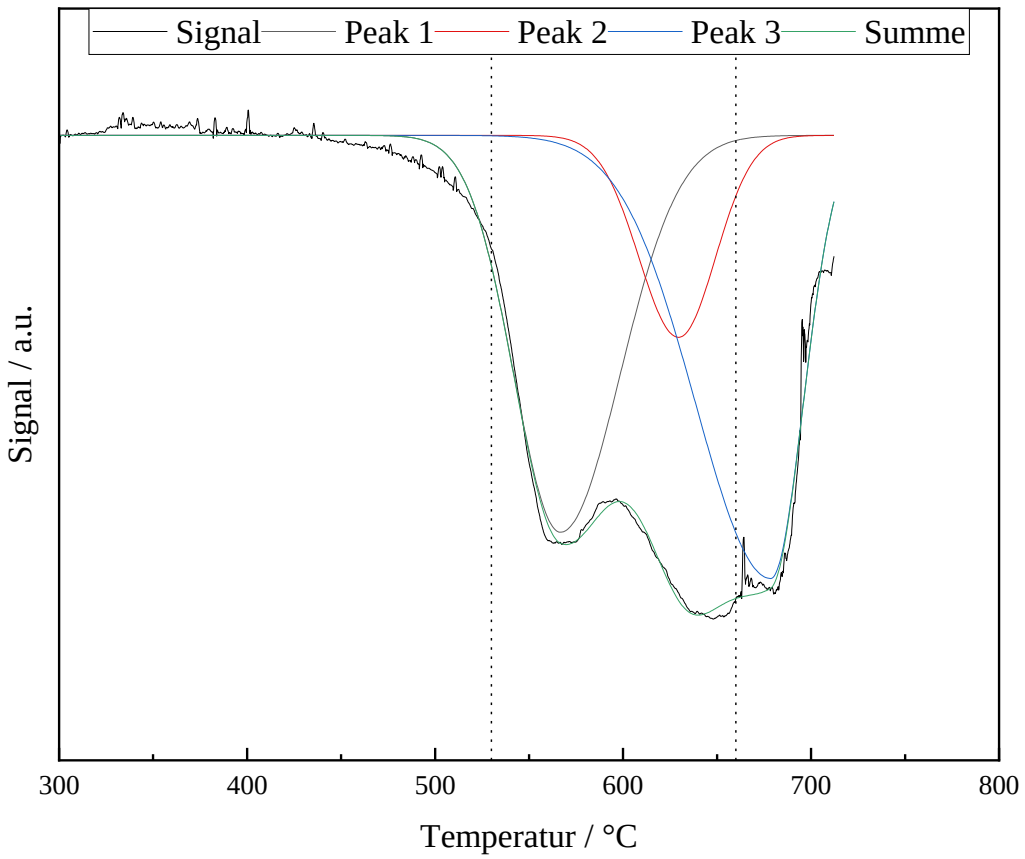

Abbildung 4-10: Dekonvolution des iTPR-Profils des M1. m_{Probe} = 100 mg, 10 °C/min, 5 % H_2 in N_2, V_{Total} = 25 mL min^{-1}, V_{CO2} = 1 mL min^{-1}.

Tabelle 4-2: Ergebnis der Dekonvolution des iTPR-Profils des M1-Katalysators.

Peak	Start / °C	Maximum / °C
1	463	567
2	597	648
3	664	680

Die Proben aus den abgebrochenen iTPR-Messungen wurden mit XPS untersucht, um die Reduktionsprozesse an der Oberfläche genauer zu untersuchen. Dabei konnte der Kontakt mit der Umgebungsluft nicht ausgeschlossen werden, sodass weitere Oxidationsprozesse stattfinden konnten. Die Zuordnung der Signale erfolgte gemäß Literaturdaten.[290] Eine Zusammenfassung der Peakverhältnisse der Mo, V, und Te Spektren ist in Tabelle 4-3 zu finden.

Für Mo 3d Spektren muss betont werden, dass die Zuordnung der Signale durch Aufspaltung und Überlagerung in Mo $3d_{5/2}$ und Mo3 $d_{3/2}$ erschwert wurde. Dabei ist es möglich, dass Spezies in der Anpassung nicht berücksichtigt wurden.[291] Für die Auswertung der Signale der reduzierten Proben wurde entsprechend *Baltrusaitis et al.* vorgegangen.[292] Für die Referenzverbindung konnten analog zu

Concepcion et al. zwei Mo^{6+}-Spezies detektiert werden (vgl. Abbildung 4-11). Nach dem ersten Reduktionsschritt ist eine Mo^{6+} Spezies zu beobachten.[290] Weiterhin sind sowohl Mo^{5+}, als auch Mo^{6+} vorhanden. Nach dem zweiten Reduktionsschritt nimmt folglich die Menge an Mo^{6+} weiter ab und Mo^{5+} und Mo^{4+} nehmen zu.

Insgesamt konnten 6 Signale wie folgt zugeordnet werden:

- Mo $3d_{5/2}$: Mo^{6+} 236.1 eV, Mo^{5+} 233.9 eV, Mo^{4+} 233.4 eV
- Mo $3d_{3/2}$: Mo^{6+} 232.6, Mo^{5+} 230.9, Mo^{4+} 229.5 eV

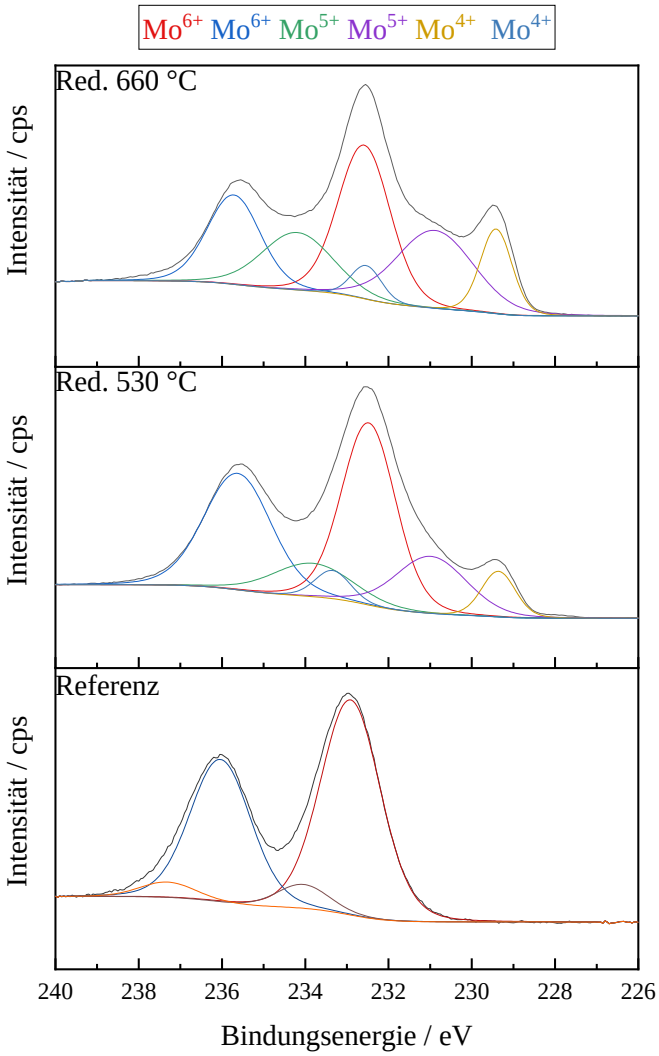

Abbildung 4-11: Mo 3d XPS-Spektrum der Referenz und der bei 530 °C und 660 °C reduzierten Proben aus der iTPR.

Für die Auswertung des V 2p wurden die Signale zusammen mit den O 1s Signalen gefittet (vgl. Abbildung 4-12). Für das Referenzmaterial konnten V^{4+} und V^{5+} analog zu den Literaturdaten gefunden werden.[290] Beide lagen im gleichen Verhältnis vor (vgl. Tabelle 4-3). Nach dem ersten

Reduktionsschritt war V^{4+} die Hauptspezies. Eine weitere V-Spezies konnte bei 514.7 eV gefunden werden, die als $V(OH)_3$ interpretiert wurde, da V_2O_3 eine Verschiebung von 515.4 eV vorweist.[271] Nach dem zweiten Reduktionsschritt ist eine signifikante Menge an $V(OH)_3$ vorhanden.

Insgesamt konnten 3 Signale wie folgt zugeordnet werden:

- V $2p_{3/2}$: V^{5+} 517.5, V^{4+} 516.4 , V^{3+} ($V(OH)_3$) 514.7 eV.

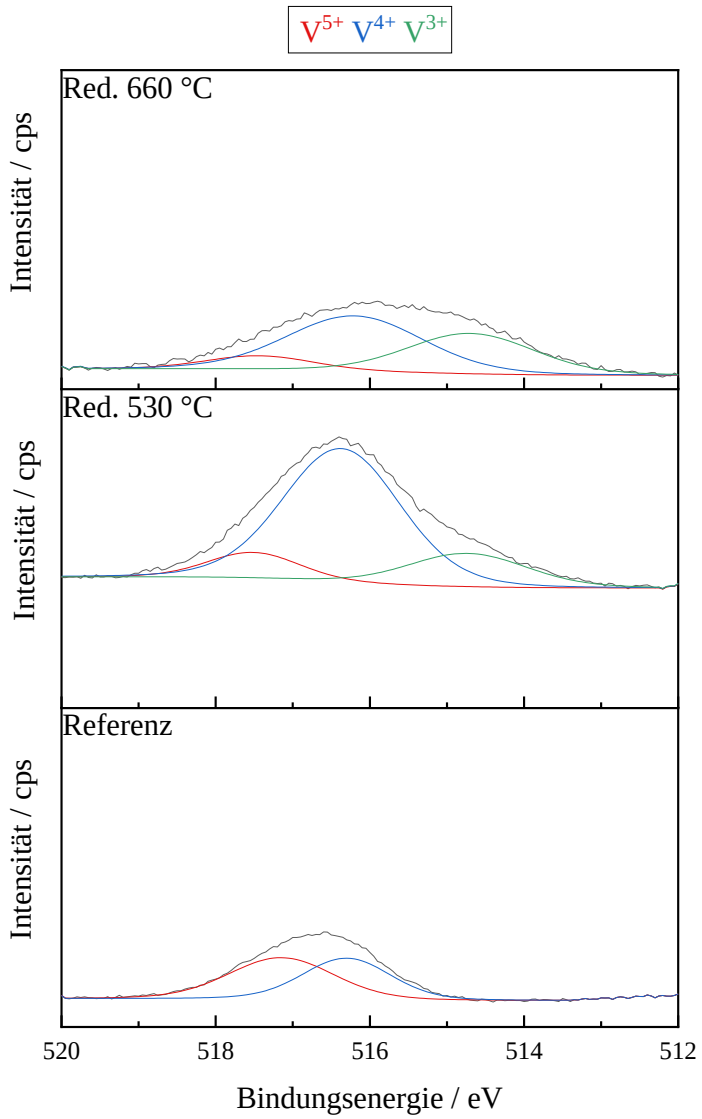

Abbildung 4-12: V $2p_{3/2}$ XPS-Spektrum der Referenz und der bei 530 °C und 660 °C reduzierten Proben aus der iTPR.

Zuletzt wurden die Spektren von Te betrachtet. In der Referenz sind ein kleiner Teil an Te^{6+} und der Großteil Te^{4+}. Dies wurde auch von *Concepcion et al.* berichtet.[290] Nach dem ersten Reduktionsschritt wurde Te^0 bei 527.7 eV detektiert.[271] Nach dem weiteren Reduktionsschritt nimmt die Menge an Te^{4+} wieder zu, was zunächst merkwürdig erscheint. Allerdings muss bei dieser Betrachtung berücksichtigt werden, dass elementares Tellur einen Schmelzpunkt von 449 °C und einen Siedepunkt von 988 °C hat (vgl. Tabelle 4-4).[293] Dadurch ist es sehr wahrscheinlich, dass das Te flüssig oder sogar gasförmig,

während der Messung aus der Heizzone des Ofens ausgetragen wird. Dies macht sich auch an dem abnehmenden Anteil an Te bemerkbar (vgl. Tabelle 4-3).

Insgesamt konnten 3 Signale wie folgt zugeordnet werden:

- Te 3 $d_{5/2}$: Te^{6+} 577.7 eV, Te^{4+} 576.4 eV, Te^{0} 527.7 eV

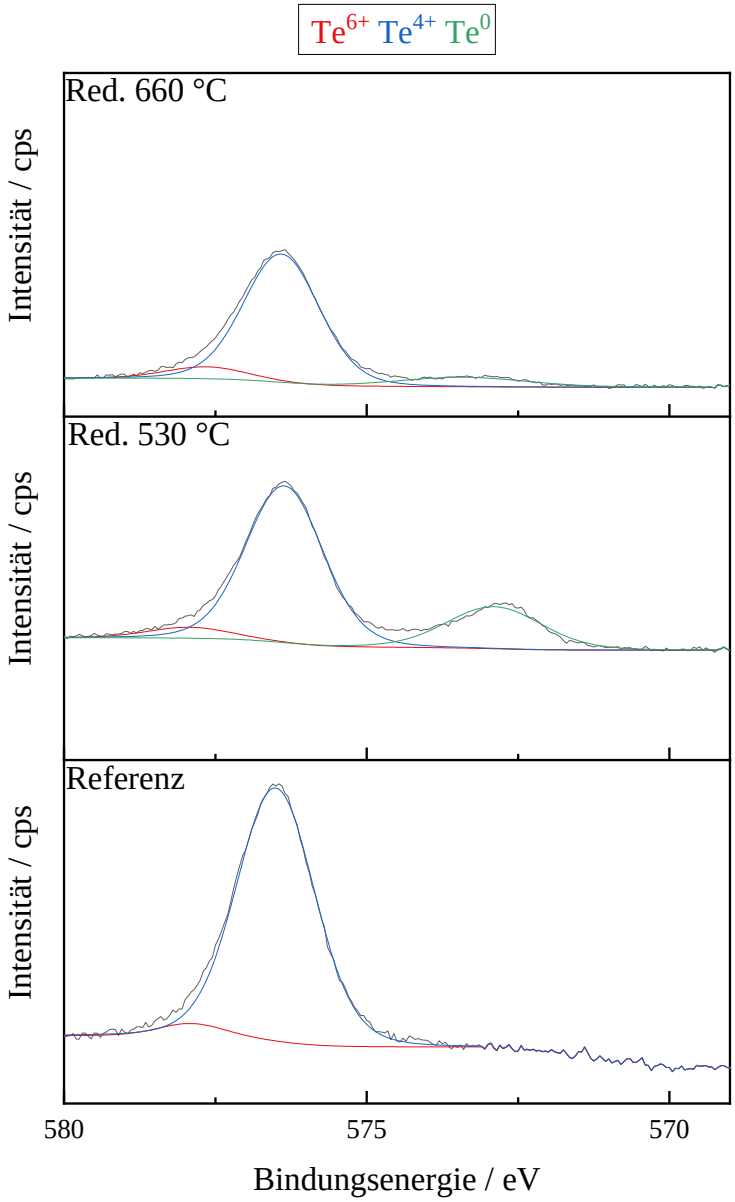

Abbildung 4-13: Te 3 $d_{5/2}$ XPS-Spektrum der Referenz und der bei 530 °C und 660 °C reduzierten Proben aus der iTPR.

Insgesamt verändert sich während des ersten Reduktionsschritts bereits der Te-Gehalt wesentlich. Weiterhin erscheinen die Reduktionsprozesse zunächst gut getrennt in der iTPR, allerdings konnten keine klaren Stufen durch die spektroskopischen Methoden bestätigt werden. Zusätzlich laufen die Reduktionen zwischen den Oxidationsstufen bei allen Elementen nicht vollständig ab. Beispielsweise lag Mo^{6+} in der Referenz und den reduzierten Proben vor. Es kann festgestellt werden, dass im ersten

Schritt ein großer Teil des Te reduziert wird und sich Mo anreichert. Im zweiten Schritt findet eine Anreicherung des Nb, welches keine Reduktionsverhalten zeigte, an der Oberfläche statt. Es konnte durch *Naumann d´Alnoncourt et al.* gezeigt werden, dass der M1 bei Zugabe von Wasserdampf seine Oberflächenzusammensetzung dynamisch verändert.[263] Dieser Effekt kann auch während der Reduktion von Relevanz sein, da im Laufe der Reduktion Partialdruck vom Wasser durch das Probenbett steigt. Für eine genaue Zuordnung aller Reduktionspeaks des M1 wären zusätzliche spektroskopische Untersuchungen notwendig, um die Prozesse besser zu beleuchten.

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den XPS-Spektren von Mo 3d, V $2p_{3/2}$ und Te $3d_{5/2}$ der reduzierten Proben aus der iTPR gegen die Referenz.

Probe	Gehalt / at.%	Mo / %			V / %			Te / %		
	Mo / V / Nb / Te	Mo^{6+}	Mo^{5+}	Mo^{4+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}	Te^{6+}	Te^{4+}	Te^{0}
Referenz	72 / 9 / 7 / 11	100*	0	0	53	47	0	8	92	0
Red. 530 °C	78 / 8 / 7 / 6	64	25	11	11	71	18	5	71	24
Red. 660 °C	78 / 6 / 11 / 5	48	37	15	10	53	37	8	82	10

4.1.3.2 Post-katalytische Charakterisierung der gemischten M1 und H-ZSM-5 Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden nach den katalytischen Untersuchungen mit Thermogravimetrie untersucht, um den Gehalt an Koks zu bestimmen. Dabei wurde ein Bereich von 300 – 700 °C gewählt.[294] Weitere Stufen, die aus den Ausgangsmaterialien resultieren, sind von 40 – 250 °C Wasser und 700 – 1000 °C die Zersetzung des M1 (vgl. Abbildung 4-14). Dieser starke Zersetzungsprozess über 800 °C kann durch die Flüchtigkeit von MoO_3, V_2O_5 und der Telluroxide erklärt werden. Die Zunahme der Masse des M1 von 400 – 600 °C kann durch die Oxidation von V^{4+}, Te^0 und Te^{4+} erklärt werden.

Für einen besseren Vergleich wurden der Koksgehalt relativ zur Menge an ZSM-5 betrachet. Die Zersetzung des M1 wurde relativ auf die Menge an M1 in den Mischungen bezogen. Die Zusammenfassung der Ergebnisse für die Mischung von 30 – 70 wt.% an M1 bzw. 70 – 30 wt.% H-ZSM-5 sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Die TG-Kurven sind im Anhang zu finden (vgl. Abschnitt 8.4.1).

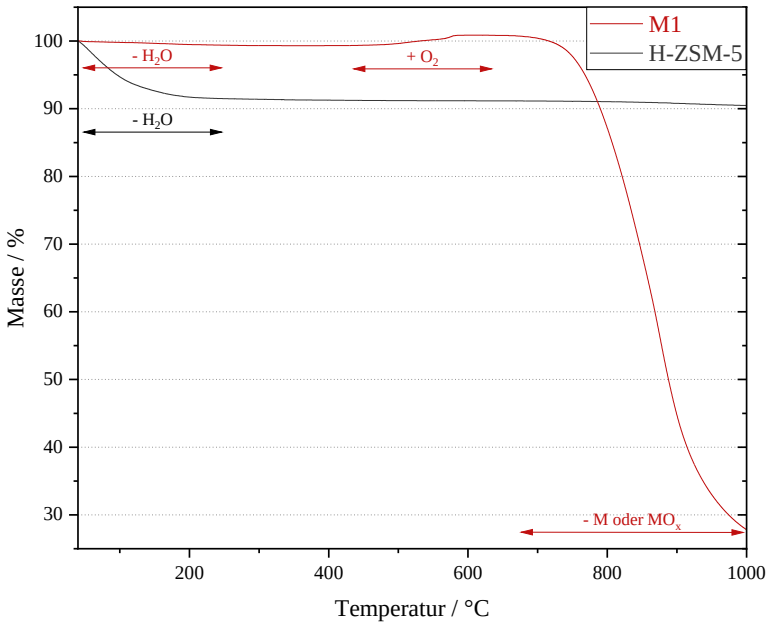

Abbildung 4-14: Thermogravimetrie der Ausgangsmaterialien M1 und H-ZSM-5 von 40 – 1000 °C.

Tabelle 4-4: Übersicht der Schmelzpunkte und Siedepunkte Mo-, V-, Te- und Nb-Oxide.[293]

Komponente	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C
MoO_3	802	1155
Nb_2O_5	1512	
Te	449	988
TeO_2	733	1245
TeO_3	430	
VO_2	1545	
V_2O_5	681	1750

Bei der Betrachtung der Koksmenge ist dabei zunächst ein Trend zu erkennen, dass mit sinkendem ZSM-5 Anteil auch die Menge Koks sinkt. Betrachtet man dies allerdings relativ zur Zeolithmenge ist zu erkennen, dass die größte Menge Koks bezogen auf den Zeolithen bei einer Mischung von 50 / 50 vorliegt. Bei der Zersetzung des M1 im Temperaturbereich über 600 °C zeigt sich folglich, dass mit steigendem Anteil an M1 die Stufe weiter steigt. Relativ betrachtet ist die Zersetzung beim geringsten Anteil an M1 am höchsten. Insgesamt wird deutlich, dass die relative Betrachtung der Stufen wichtig für eine Interpretation der Daten ist. Der Zusammenhang zu den katalytischen Messungen wird unter Abschnitt 4.2.3.4 diskutiert.

Tabelle 4-5: TG-Messungen von verwendeten Mischungen von M1 und H-ZSM-5. M1 + H-ZSM, T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Probe	Stufe / wt.%				
M1 / Zeolith	Wasser	Koks	Zersetzung M1	Koks / Zeolithanteil	Zersetzung / M1-Anteil
30 / 70	3.30	5.08	18.66	0.38	3.26
40 / 60	2.89	4.32	25.03	0.40	3.50
50 / 50	2.70	3.72	29.16	0.44	3.45
60 / 40	2.05	2.79	36.47	0.38	3.32
70 / 30	2.52	1.61	43.44	0.28	3.20

Weiterhin wurden Regenerationsversuche im Rahmen der Untersuchungen der oxidativen Aromatisierung durchgeführt. Das Material zeigt im Diffraktogramm Unterschiede zum M1, H-ZSM-5 und einer physikalischen Mischung (M1 40 / H-ZSM-5 60). Dabei sieht man deutlich eine Zunahme des Hauptreflexes der M1-Phase bei 22.16 ° im Vergleich zu den anderen Proben (graue, gestrichelte Linie; vgl. Abbildung 4-15).[295] Vergleichsweise nimmt die Intensität der ZSM-5 Hauptreflexe ab (rote, gestrichelte Linie; vgl. Abbildung 4-15). Die strukturellen Veränderungen im Zeolithen können durch das entstehende Wasser aus der oxidativen Dehydrierung von Ethan und der Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe erklärt werden. Dadurch kann es teils zur Dealuminierung des Zeolithen kommen, insbesondere da lange Verweilzeiten für die Versuche gewählt wurden und die Regenerationsversuche vergleichsweise lange Laufzeiten von 30 h hatten. Weiterhin konnten *Geng et al.* bei Versuchen zur nicht-oxidativen Aromatisierung von Ethen eine ähnliche Abnahme der Kristallinität beobachten, was die Autoren auf die hohen Temperaturen zurückführen.[296] Die Änderung des Reflexes bei 23.1 ° wurde von *Triantafilllidis et al.* als Merkmal für die Dealuminierung festgestellt.[297]

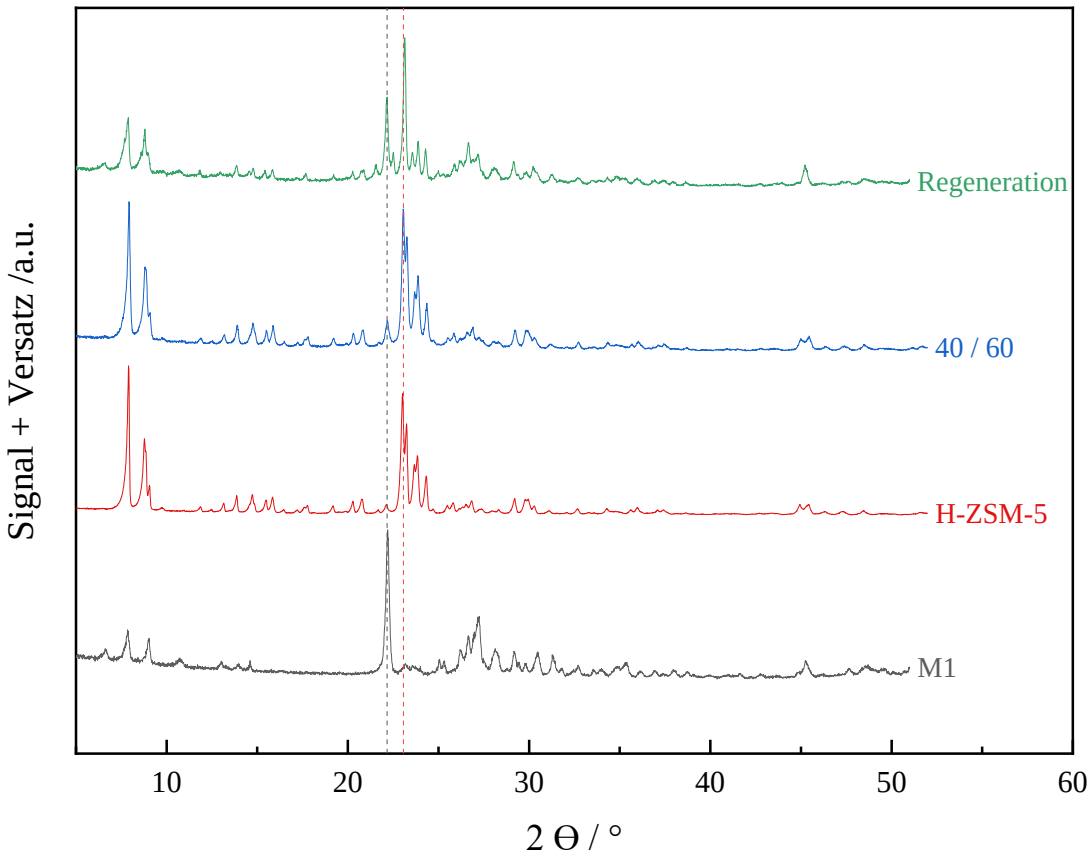

Abbildung 4-15: Röntgendiffraktorgramme der verwendeten Mischungen aus M1 und H-ZSM-5 nach einem katalytischen Lauf und zwei Regenerationszyklen sowie M1 und H-ZSM-5 als Referenzen.

Auf Grund der strukturellen Änderungen wurden zusätzlich ^{27}Al-Messungen durchgeführt, um die Materialien auf Dealuminierung zu untersuchen. Das Spektrum zeigte, dass für die Referenz und die regenerierte Probe die tetraedrische Al-Spezies (Al(IV)-1 53 ppm) und oktaedrische Al-Spezies (Al(VI) 0 ppm) vorliegen.[298] Durch Integration der Peaks und Kalibrierung des tetraedrischen Signals auf 1 wurden die Spektren ausgewertet (vgl. Tabelle 4-6). Die regenerierte Probe zeigt hierbei, dass die Menge an oktaedrischen Al abnimmt gegenüber der Referenz (M1 + H-ZSM-5). Bei genauerer Betrachtung wird allerdings deutlich, dass die Peakbreite wesentlich zunimmt. Besonders im Bereich von 53 – 20 ppm ist eine deutliche Asymmetrie zu erkennen. Unter diesem Signal können zusätzlich tetraedrisches (Al(IV)-2) als auch pentakoordiniertes Al (Al(V)) vorliegen.[299] Weiterhin kann eine Überlagerung von Signalen von Al_2O_3 (65 ppm) mit dem tetraedrischen Signal des Zeoltihen stattfinden.[298] Somit konnten zwar Veränderungen im Zeolithen festgestellt werden, allerdings konnte keine deutliche Erhöhung des Peaks bei 0 ppm verzeichnet werden.

Dazu fällt das zusätzliche Signal bei -54 ppm auf. Ein ähnliches Verhalten konnte in Fe / H-ZSM-5 beobachtet und durch die Kopplung des paramagnetischen Fe^{3+} mit dem Al erklärt werden.[300] In diesem Kontext wurde Te als Quelle für diese Kopplung vermutet, da dieses unter Reaktionsbedingungen reduziert werden könnte. Ein derartiges Verhalten konnte bereits für Te und

$TeVO_x$ in ESR-Messungen und NMR-Messungen beobachtet werden[301][302], welche diese Vermutung zulassen.

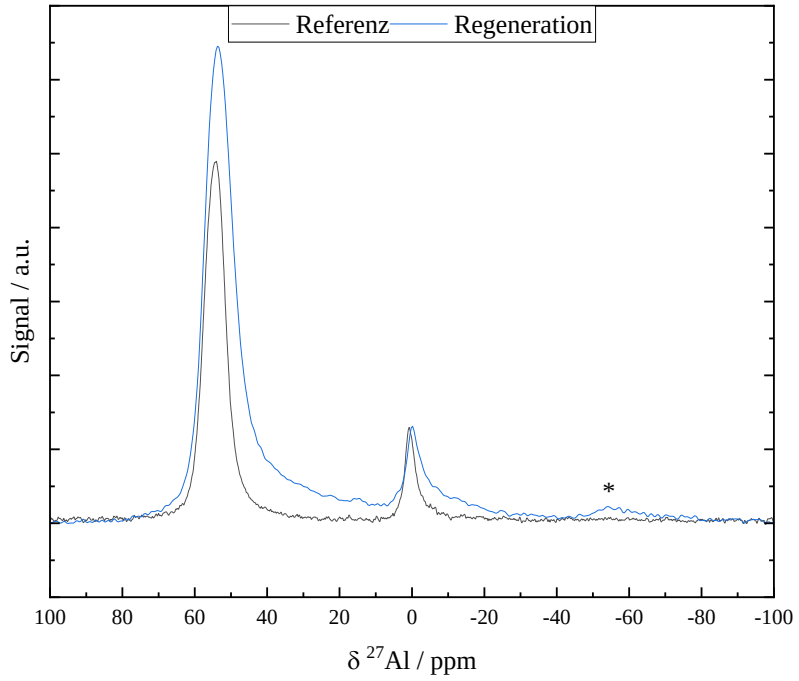

Abbildung 4-16: ^{27}Al-MAS-NMR der Referenz und der Regeneration. M1 + H-ZSM. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Tabelle 4-6: Ergebnisse der Integration der ^{27}Al-MAS-Spektren.

Probe	^{27}Al Al(IV)	^{27}Al Al(VI)
M1 + H-ZSM-5 (Referenz)	1	0.1647
Regeneration	1	0.1040

Zusätzlich zu den NMR-Messungen wurden der gebrauchte Katalysator und der regenerierte Katalysator mittels XPS untersucht, um strukturelle Änderungen an der M1-Komponente beurteilen zu können. Die Spektren (Mo 3d, V $2p_{3/2}$ und Te $3d_{5/2}$) wurden analog zu den Messungen der reduzierten M1-Proben durchgeführt. Die Spektren sind im Anhang gezeigt (s. Abschnitt 8.4.2.2) und die Ergebnisse der Auswertung in Tabelle 4-7 zusammengefasst.

Nach einem katalytischen Experiment von 8 h ist eine Anreicherung von Te und eine Abnahme von Mo an der Oberfläche zu erkennen. Dabei verändert sich das Verhältnis der Oxidationsstufen nur beim Te geringfügig von Te^{6+} zu Te^{4+}. Nach dem Durchlauf mit zwei Regenerationszyklen entspricht die Oberflächenzusammensetzung der des Referenzmaterials. Dabei ist ca. 3 % mehr V^{5+} als zuvor an der Oberfläche. Beim Te sind in diesem Zusammenhang die stärksten Veränderungen zu erkennen. Es sind

signifikanten Anteile an Te^0 (19 %) an der Oberfläche. Weiterhin ist mehr Te^{6+} als im Referenzmaterial und im verwendeten Material zu sehen. Es ist davon auszugehen, dass vor allem Te bei den Reaktionsbedingungen von 380 °C bereits reduziert und oxidiert werden kann. Allerdings treten die Redoxprozesse erst im Laufe der Regeneration und der weiteren katalytischen Durchläufe auf. Insgesamt kann neben der Deaktivierung des Zeolithen von einer Deaktivierung des M1 durch die Reduktion zu Te^0 ausgegangen werden, allerdings bleibt gemäß den XRD-Messungen die Struktur zunächst erhalten. Im Zusammenhang mit den ^{27}Al-Messungen konnte mittels der XPS-Messungen die Bildung von Te^0 bestätigt werden, womit die Hypothese der NMR-Messungen bestätigt werden konnte.

Tabelle 4-7: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den XPS-Spektren von Mo 3d, V $2p_{3/2}$ und Te $3d_{5/2}$ der Mischung aus M1 und H-ZSM-5 nach einem katalytischen Lauf und zwei Regenerationszyklen. M1 + H-ZSM. 40 / 60 (M1 + ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Probe	Gehalt / at.%	Mo / %			V / %			Te / %		
	Mo / V / Nb / Te	Mo^{6+}	Mo^{5+}	Mo^{4+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}	Te^{6+}	Te^{4+}	Te^0
Referenz	72 / 9 / 7 / 11	100*	0	0	53	47	0	8	92	0
Post-Kat. 8 h	77 / 8 / 7 / 7	100*	0	0	54	46	0	4	96	0
Regeneration	72 / 8 / 7 / 12	100*	0	0	57	43	0	16	65	19

Der regenerierte Katalysator wurde mittels TG untersucht. Dabei kann im Vergleich zu einer entsprechenden verwendeten Referenzmischung (40 / 60) beobachtet werden, dass der Koksanteil bei der regenerierten Probe geringer ist, bezogen auf den Zeolith-Anteil. Der Anteil der M1 Zersetzung ist bei der regenerierten Probe deutlich geringer. Diese Beobachtung lässt sich durch eine Zersetzung des M1 unter den Regenerationsbedingungen erklären, wodurch der Abbau in der TG geringer ausfällt. Im Zusammenhang mit den XPS-Messungen lässt sich der Massenverlust mit dem Austritt von Te-Spezies aus dem Material erklären.

Tabelle 4-8: TG-Messungen von der verwendeten 40 / 60 Mischung und dem regenerierten Katalysator. M1 + H-ZSM. 40 / 60 (M1 + ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Probe	Stufe / wt.%				
M1 / Zeolith	Wasser	Koks	Zersetzung M1	Koks / Zeolithanteil	Zersetzung / M1-Anteil
Post-Kat. 8 h	2.89	4.32	25.03	0.40	3.50
Regeneration	4.22	4.89	20.0	0.34	2.08

4.1.3.3 Charakterisierung der Mischungen aus M1 und modifizierten H-ZSM-5 Katalysatoren

Die modifizierten ZSM-5 Katalysatoren wurden mit M1 gemischt und das Reduktionsverhalten in der iTPR analog zum Abschnitt 4.1.3.1 untersucht. Dabei sollte untersucht werden, ob es zu einer Aktivierung des Wasserstoffs durch die Co-Katalysatoren (z. B. Pt) kommt und der aktivierte Wasserstoff zum M1 migriert und dort das Material bei geringeren Temperaturen reduziert. Solche Effekte konnten bereits beim NiO mit Pt beobachtet werden.[303] Insgesamt ist in allen Profilen zu beobachten, dass diese die gleiche Form haben und die Reduktionspeaks bei denselben Temperaturen erfasst, werden konnten. Gegenüber den vorherigen Messungen an reinem M1 konnte allerdings kein dritter Peak im Bereich von 500 – 700 °C beobachtet werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der M1 durch die Zugabe des Zeolithen verdünnt wurde und sich damit der Partialdruck vom entstehenden Wasser während der Reduktion verändert. Dabei hat das Verhältnis von Wasser zu Wasserstoff signifikante Effekte auf die ablaufenden Reduktionsprozesse.[304][305] Die Temperaturmaxima können sich dabei sowohl zu niedrigeren, als auch zu höheren Temperaturen verschieben.

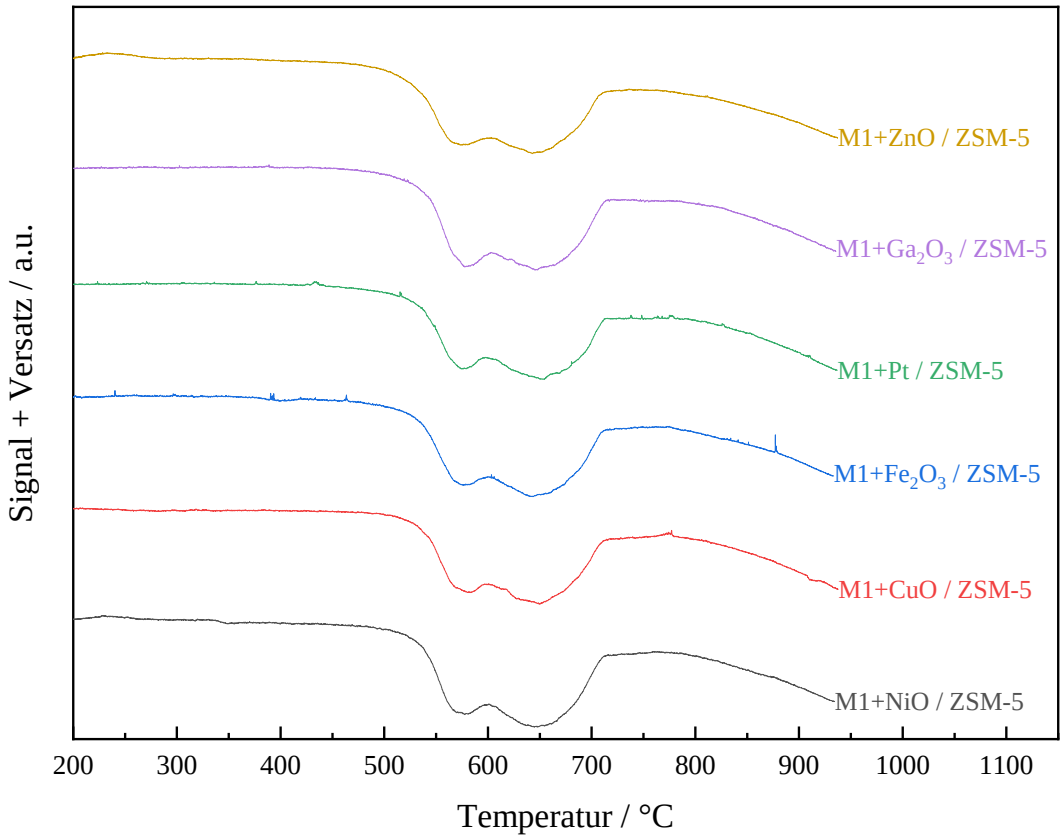

Abbildung 4-17: iTPR-Profile von Mischungen aus M1 und imprägnierter ZSM-5. m_{Probe} = 100 mg, 10 °C/min, 5 % H_2 in N_2, V_{Total} = 25 mL min^{-1}, V_{CO2} = 1 mL min^{-1}.

Post-katalytische Charakterisierung der Mischungen aus M1 und modifizierten H-ZSM-5 Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden nach der Katalyse auf mögliche strukturelle Änderungen mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Für alle modifizierten Proben lassen sich die gleichen Änderungen bei dem Reflex bei 23.1 ° gegenüber den vorherigen Referenzmessungen (vgl. Abbildung 4-15) feststellen. Diese ähneln der regenerierten Probe bei der eine Dealuminierung beobachtet werden konnte. Bei den Reflexen des M1 ist ersichtlich, dass der Hauptreflex bei 22.2 ° (100 %; M1) geringer ausfällt als zuvor. Weiterhin ist bei der Pt-Probe zu erkennen, dass dieser Reflex eine hohe Intensität im Vergleich zu allen anderen Proben besitzt. Außerdem sind die Reflexe für Pt^0, wie bei vorherigen Messungen vorhanden (vgl. Abbildung 4-4). Es ist wie bei der regenerierten Probe davon auszugehen, dass es zu einer Deaktivierung während der Reaktion durch strukturelle Veränderungen kommt.

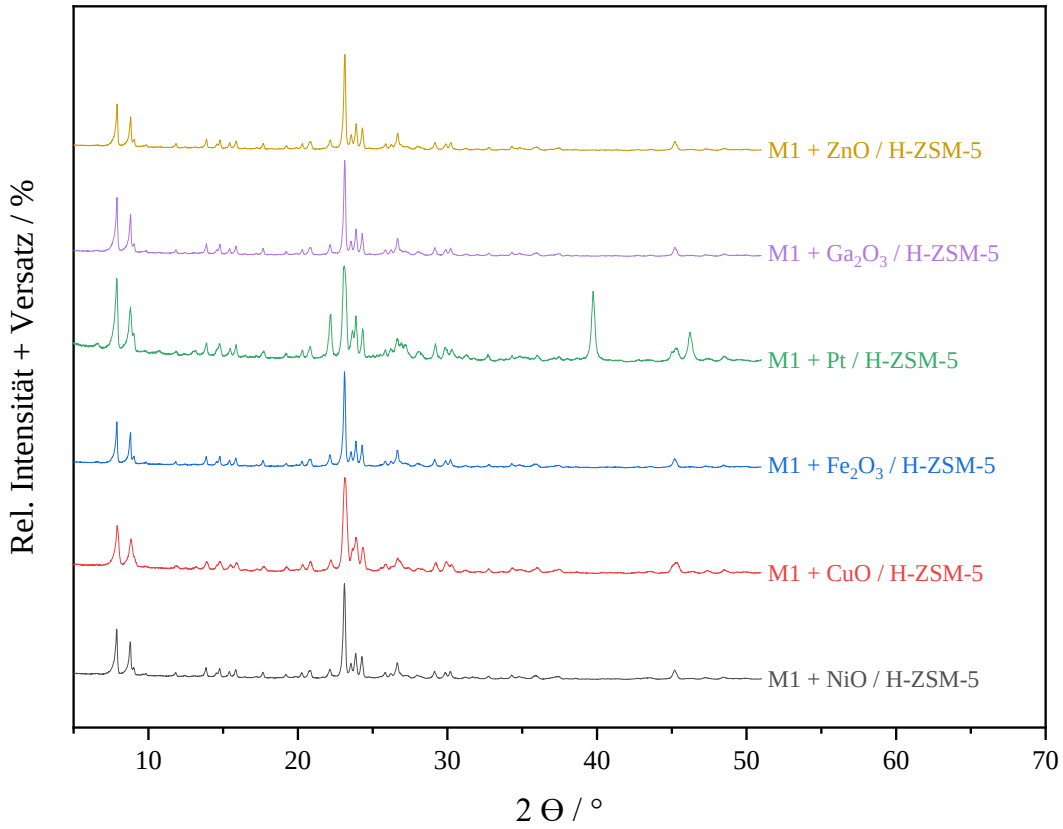

Abbildung 4-18: Röntgendiffraktogramme der modifizierten ZSM-5 + M1 Katalysatoren nach der oxidativen Aromatisierung von Ethan. . 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, TOS = 8 h, m_{Kat} = 300 mg, $O_2 : C_2H_6 = 0.4$, $\tau = 33.1$ h g mol^{-1}.

Die ^{27}Al-MAS-NMR der modifizierten Katalysatoren zeigen ein ähnliches Verhalten der regenerierten Probe. Dabei konnten beide Peaks bei 53 ppm und 0 ppm für tetraedrisches und oktaedrisches Al beobachtet werden. Dabei konnte für die modifizierten Proben eine wesentliche Verbreiterung beim tetraedrischen Signal beobachtet werden. Diese Veränderung könnte durch das Vorhandensein von weiteren tetraedrischen Al-Spezies und / oder pentakoordinierten Al-Spezies erklärt werden. Auffällig

war hierbei Pt, welches nur eine geringe Veränderung der Verhältnisse der Peakflächen vorweist. Weiterhin konnte bei allen modifizierten Proben der Peak bei etwa -54 ppm wie zuvor bestimmt werden, der auf Te^0 zurückgeführt wird. Die gezeigten Daten wurden bei 380 °C erhalten, sodass in diesem Fall vermutlich der Beginn der Dealuminierung zu sehen ist.

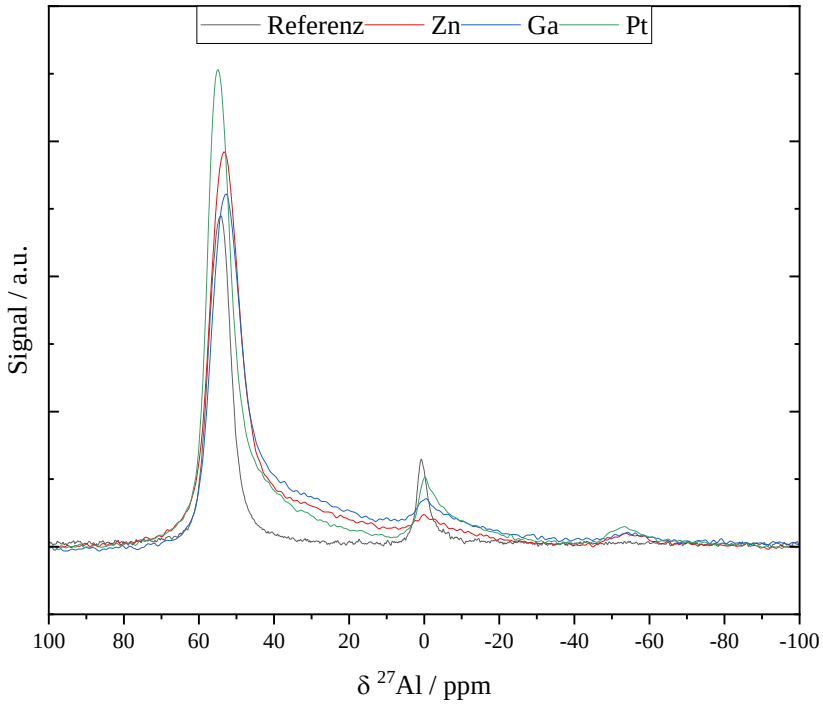

Abbildung 4-19: ^{27}Al-MAS-NMR der Referenz und der Mischung aus M1 + imprägnierten Zeolithen (hier Zn, Ga, Pt) nach einem katalytischen Versuch. M1 + H-ZSM. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, TOS = 8 h, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

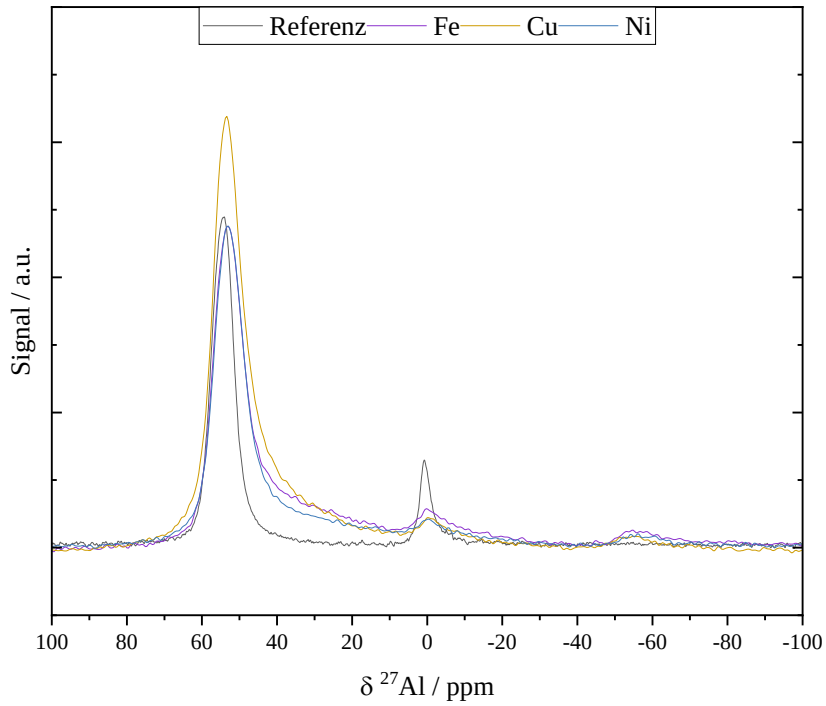

Abbildung 4-20: ^{27}Al-MAS-NMR der Referenz und der Mischung aus M1 + imprägnierten Zeolithen (hier Fe, Cu, Ni) nach einem katalytischen Versuch. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, TOS = 8 h, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Tabelle 4-9: Ergebnisse der Integration der ^{27}Al-MAS-Spektren (vgl. Abbildung 4-19; Abbildung 4-20)

Probe	^{27}Al Al(IV)	^{27}Al Al(VI)
Referenz	1	0.1647
M1 + Zn / H-ZSM-5	1	0.0410
M1 + Ga / H-ZSM-5	1	0.0617
M1 + Pt / H-ZSM-5	1	0.1304
M1 + Fe / H-ZSM-5	1	0.0666
M1 + Cu / H-ZSM-5	1	0.0383
M1 + Ni / H-ZSM-5	1	0.0334

Die Spektren (Mo 3d, V $2p_{3/2}$ und Te $3d_{5/2}$) wurden analog zu den Messungen der reduzierten M1-Proben und der regenerierten Probe durchgeführt. Die Spektren sind im Anhang gezeigt (s. Abschnitt 8.4.2.3) und die Ergebnisse der Auswertung in Tabelle 4-10 zusammengefasst.

Bei der Oberflächenzusammensetzung sind die größten Veränderungen bei Fe und Ni zu sehen. Dabei wurde Te stark an der Oberfläche angereichert und Mo ist entsprechend gesunken. Darauf folgen Zn und Ga bei denen auch eine Anreicherung von Te festgestellt werden konnte. Bei Cu konnte hingegen ein erhöhter Anteil an Nb und verminderter Anteil an Te identifiziert werden. Pt zeigt als einzige Probe sogar eine Anreicherung von Mo und eine signifikante Abnahme von Te ähnlich zum Cu.

Bei keiner Probe konnte in Bezug auf die Oxidationsstufen bei Mo eine Veränderung festgestellt werden. Die stärkste Veränderung beim Verhältnis von V^{5+} / V^{4+} konnte in folgender Abfolge Ga > Fe, Pt > Zn > Cu, Ni ermittelt werden. Dies suggeriert, dass die Promotoren die Oberflächenzusammensetzung beim V teils stark beeinflussen. Da keine Reduktion von V^{4+} zu V^{3+} beobachtet werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Co-Katalysatoren die Oxidation des V^{4+} zu V^{5+} oder eine irreversible strukturelle Veränderung fördern. Ein allgemeiner Trend bezogen auf die Eigenschaften der Promotoren konnte hierbei nicht abgeleitet werden. Bei Te ist die höchste Bildung von Te^0 in folgender Abfolge gegeben: Ga > Pt > Fe, Cu, Ni > Zn. Dabei zeigt Zn die mit Abstand geringste Reduktion des Te, welches mit der Rekombination des Wasserstoffs zusammenhängen kann (*Porthole*-Mechanismus). Ein anderer Erklärungsansatz wäre, dass die anderen Modifikatoren den Wasserstoff aktivieren. Dieser aktivierte Wasserstoff kann über die Oberfläche zu dem M1 migrieren und dort die verschiedenen Mo-, V- und Te-Spezies reduzieren (*Spillover*-Effekt).

Tabelle 4-10: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den XPS-Spektren von Mo 3d, V $2p_{3/2}$ und Te $3d_{5/2}$ der modifizierten Katalysatoren nach der oxidativen Aromatisierung gegen die Referenz. M1 + H-ZSM. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Probe	Gehalt / at.%	Mo / %			V / %			Te / %		
	Mo / V / Nb / Te	Mo^{6+}	Mo^{5+}	Mo^{4+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{3+}	Te^{6+}	Te^{4+}	Te^0
Referenz	73 / 9 / 7 / 11	100*	0	0	53	47	0	8	92	0
OA H-ZSM-5	77 / 8 / 7 / 7	100*	0	0	54	46	0	4	96	0
OA Zn	70 / 8 / 7 / 15	100	0	0	60	40	0	15	77	8
OA Ga	71 / 7 / 6 / 15	100	0	0	75	25	0	25	47	28
OA Pt	79 / 7 / 6 / 8	100	0	0	66	34	0	8	69	23
OA Fe	66 / 9 / 7 / 18	100*	0	0	68	32	0	20	61	19
OA Cu	73 / 6 / 13 / 8	100	0	0	56	44	0	17	67	16
OA Ni	67 / 6 / 5 / 22	100	0	0	54	46	0	8	75	17

Die modifizierten Katalysatoren wurden auf ihren Koksgehalt und den Anteil der Zersetzung mit TG untersucht. Der Gehalt an Koks folgt in absteigender Abfolge:

Koks: Fe, Ni > H-ZSM-5, Ga > Zn > Cu > Pt

Dabei zeigt sich, dass die Co-Katalysatoren nur im Fall von Fe und Ni mehr Koks bilden als der Katalysator mit H-ZSM-5. Außerdem konnte ein Einfluss der Promotoren auf die M1-Zersetzung festgestellt werden:

M1-Abbau (Austritt der flüchtigen Oxide): Zn >> Pt > H-ZSM-5 > Cu > Ga > Fe > Ni.

Entsprechend kann vermutet werden, dass bei der Zn-haltigen Probe die geringste Zersetzung des M1 auftritt. Dies kann mit der Eigenschaft zusammenhängen, dass an Zn-Zentren der Wasserstoff aus der Aromatisierung rekombinieren kann. Die weitere Einordnung der Ergebnisse der spektroskopischen Messungen und TG erfolgt im Kontext der katalytischen Messungen unter Abschnitt 4.2.3.7.

Tabelle 4-11: TG-Messungen von verwendeten Mischungen von M1 und modifizierten ZSM-5 Katalysatoren. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Probe	Stufe / wt.%		
Modifikation	Wasser	Koks	Zersetzung M1
H-ZSM-5	2.89	4.32	25.03
Zn	1.77	3.53	36.88
Ga	2.38	4.29	23.30
Pt	3.74	1.82	26.27
Fe	2.39	5.08	22.90
Cu	3.61	2.55	24.11
Ni	2.79	5.04	18.93

4.2 Katalytische Ergebnisse

4.2.1 Nicht-oxidative Aromatisierung von Ethan

4.2.1.1 Thermodynamische Rechnungen zur Aromatisierung von Ethan

Für eine Beurteilung der thermodynamischen Limitierung der Aromatisierung von Ethan wurden thermodynamische Rechnungen von 200 – 1000 °C durchgeführt. Dabei ist basierend auf dem generellen Mechanismus der Aromatisierung davon auszugehen, dass Ethen als Schlüsselintermediat fungiert (vgl. Abschnitt 2.1.1). Deswegen wurde die Dehydrierung von Ethan, die Aromatisierung von Ethan und die Aromatisierung von Ethen einzeln betrachtet (s. Abbildung 4-21). Dabei erreicht die Dehydrierung selbst bei 1000 °C keinen vollständigen Umsatz ($X \geq 99$ %). Die Ethan-Aromatisierung läuft hingegen vollständig bei 850 °C ab. Die Ethen-Aromatisierung zeigt über den gesamten Temperaturbereich vollständigen Gleichgewichtsumsatz. Daraus lässt sich schließen, dass die Dehydrierung von Ethan der thermodynamische Schlüsselschritt ist. Diese thermodynamischen Ergebnisse decken sich mit kinetischen Untersuchungen an verschiedenen Katalysatoren zur Aromatisierung von Ethan (vgl. Abschnitte 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4). Die thermodynamische Limitierung für die Aromatisierung von Ethan lässt sich insbesondere im Temperaturbereich von ca. 400 – 600 °C (14.9 – 81.5 %) feststellen.

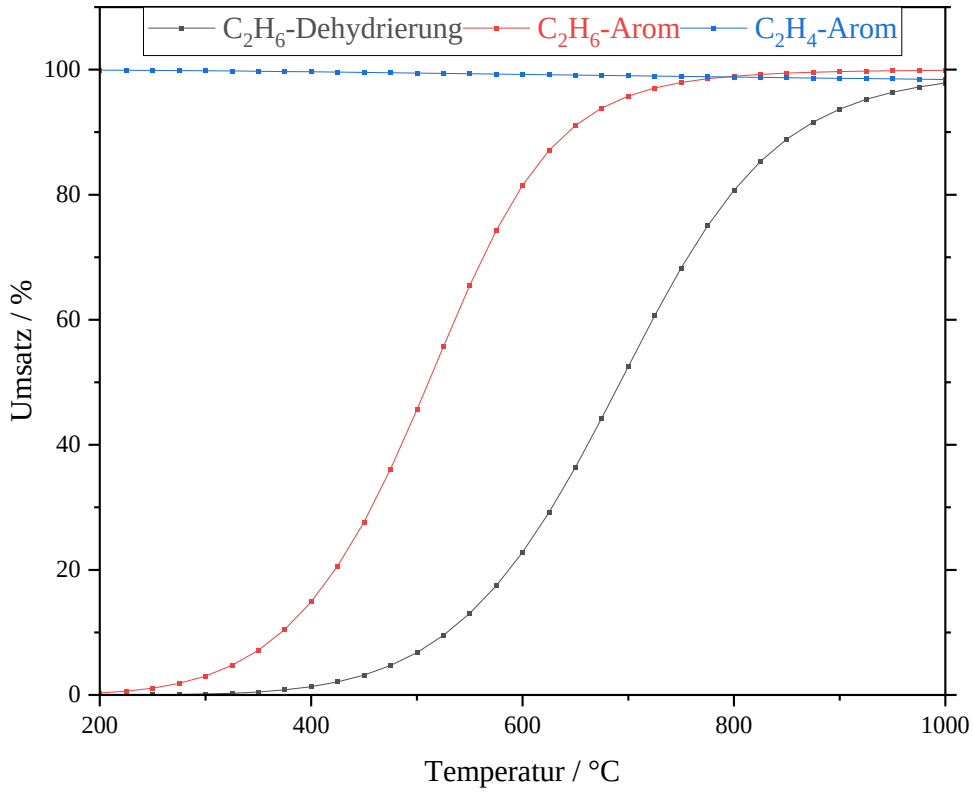

Abbildung 4-21: Gleichgewichtsumsatz gegen die Temperatur für die Dehydrierung von Ethan, Aromatisierung von Ethan und Ethen.

Für ein vollständiges Bild der Aromatisierung reicht es allerdings nicht aus nur exemplarisch die Bildung von Benzol zu betrachten. Es ist bekannt, dass sich bei der Aromatisierung neben Benzol auch Toluol, Xylole und C_{9+} Aromaten bilden. In diesem Fall wurde Naphtalin als größerer Aromat betrachtet. In der Literatur konnten keine Ansätze bzw. Rechnungen, bei denen mehrere konkurrierende Reaktionen zu den verschiedenen Aromaten ablaufen gefunden werden konnte.

Das Ziel dieser Rechnungen war es den Effekt von mehreren Parallelreaktionen (alle Aromatisierungen) auf den Umsatz zu untersuchen, wenn Ethan zu Benzol, Ethan zu BTX und Ethan zu BTX + Naphtalin reagiert. Dabei zeigt sich bei den Umsätzen maximale Differenzen von 2-3 % bei Vergleich von Benzol zu BTX und von Benzol zu BTX + Naphtalin (vgl. Abbildung 4-22 A). Somit scheint der Effekt bezogen auf den Umsatz marginal zu sein. Betrachtet man allerdings im Fall der vier Komponenten das Produktspektrum ist zu erkennen, dass sich dieses über den Temperaturbereich wesentlich verändert und somit auch die jeweilige thermodynamische Triebkraft. Bei niedrigen Temperaturen ist Toluol das Hauptprodukt der vier Reaktionen. Ab 275 °C wird Benzol zum Hauptprodukt bis zu einer Temperatur von 900 °C, wo Naphtalin den größten Anteil einnimmt. Weiterhin ist interessant, dass ab 450 °C Naphtalin gegenüber Toluol bevorzugt gebildet wird. Dabei wird Naphtalin selten bei katalytischen Versuchen hervorgehoben und verbirgt sich vermutlich in den Zusammenfassungen von C_{9+}-Aromaten. Xylol trägt im Allgemeinen keinen signifikanten Beitrag zu der Aromatisierung bei. Signifikante

Mengen an Xylol in Produktströmen lassen sich folglich nur anhand von kinetischen Effekten erklären. Insgesamt zeigen die Rechnungen, dass bei der Betrachtung des Umsatzes auch die höheren Aromaten berücksichtigt werden müssen, da diese in Temperaturbereichen von 500 – 600 °C einen signifikanten Teil der Produkte einnehmen könnten.

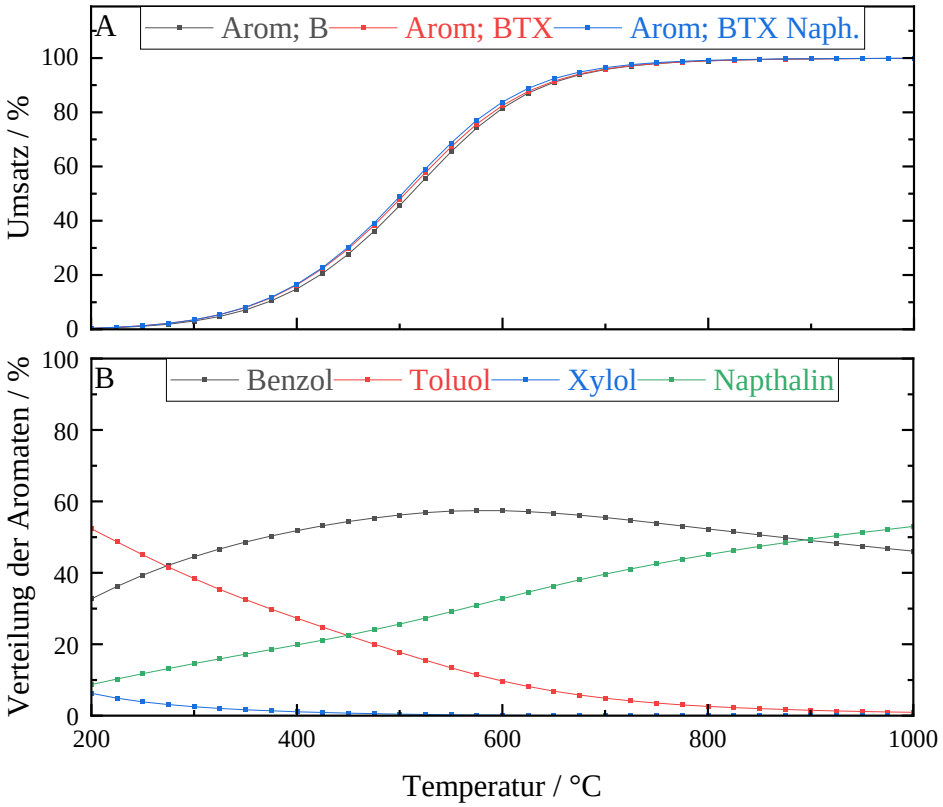

Abbildung 4-22: A) Gleichgewichtsumsätze mit Benzol; BTX oder BTX + Napthalin als Produkte. B) Verteilung der Aromaten im Fall von BTX + Naphtalin gegen die Temperatur.

Eine weitere Reaktion, die bei der thermodynamischen Betrachtung wichtig ist, ist die Hydrogenolyse von Ethan. Diese ist kritisch, da sie sowohl das Ethan zersetzt als auch den generierten Wasserstoff verbraucht. Das gebildete Methan ist dabei unter den Reaktionsbedingungen inert und muss in allen potentiellen Trennschritten von den anderen Gasen aufwendig abgetrennt werden. Trotz der hohen Relevanz dieser Folgereaktion konnten keine thermodynamischen Rechnungen im Kontext der Aromatisierung von Ethan gefunden werden.

Diese Rechnungen wurden nicht parallel wie im oberen Beispiel durchgeführt, sondern sequentiell in der Reihenfolge: i) Aromatsierung zu Benzol und ii) Hydrogenolyse von Ethan. Der Umsatz wurde nach der Aromatisierung und nach der Hydrogenolyse betrachtet und als Gesamtumsatz für beide Reaktionen zusammengefasst (vgl. Abbildung 4-23). Es zeigt sich, dass bei allen Temperaturen der Gesamtumsatz von der Hydrogenolyse dominiert wird. Der Gleichgewichtsumsatz der Hydrogenolyse ist bei 475 °C bereits vollständig. Insgesamt muss festgestellt werden, dass die Hydrogenolyse bei der Beurteilung des

Umsatzes eine wichtige Rolle spielt. Außerdem kann eine Selbstinhibierung der Aromatisierung auftreten, da der gebildete Wasserstoff das Edukt (Ethan) zu Methan zersetzt.

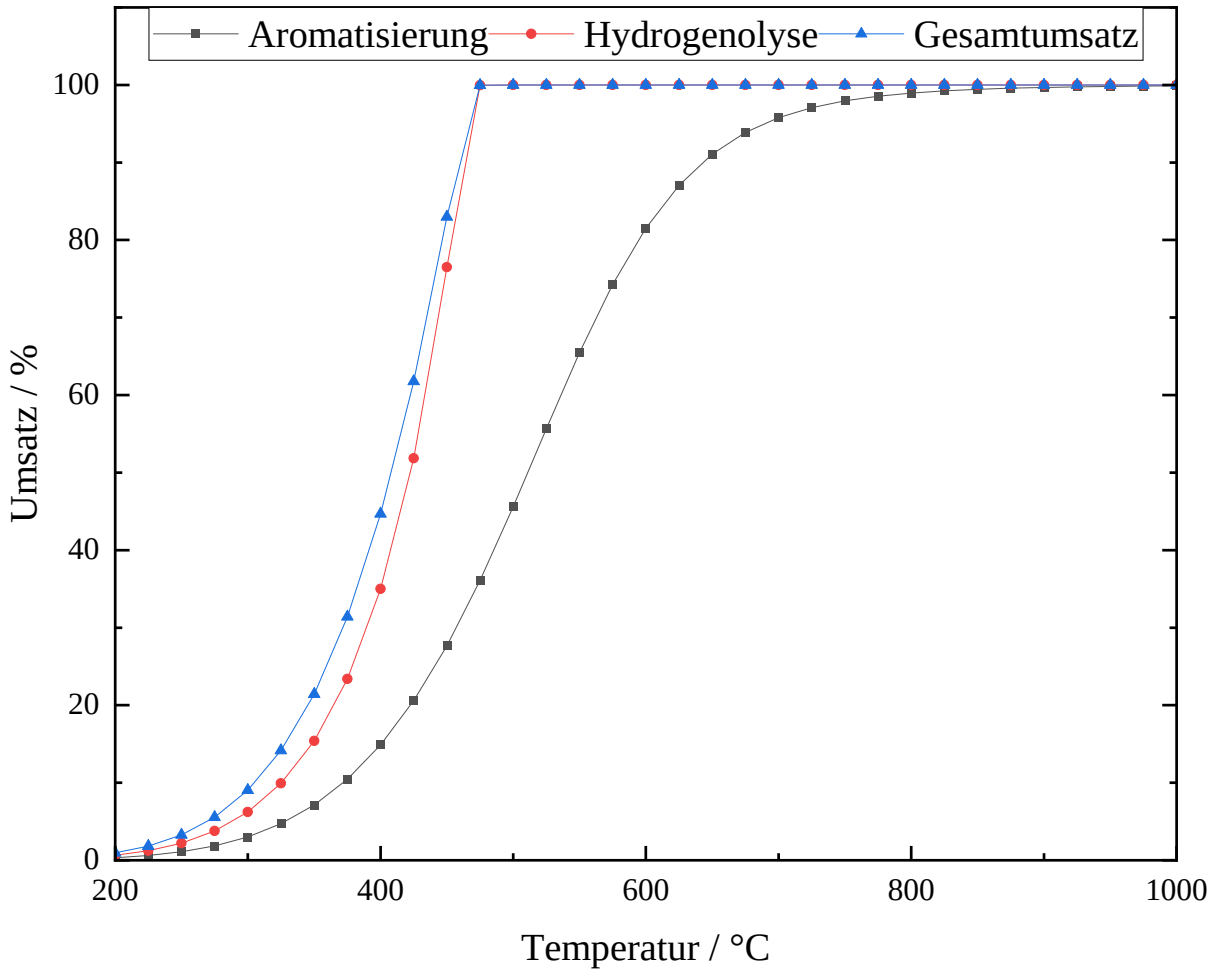

Abbildung 4-23: Gleichgewichtsumsätze der Aromatisierung von Ethan zu Benzol und der Hydrogenolyse von Ethan als Sequenz.

4.2.1.2 Einfluss der Reaktionsparameter auf die nicht-oxidative Aromatisierung von Ethan

Im Rahmen der Literaturdaten kann festgestellt werden, dass die Verweilzeit und Temperatur signifikante Einflussgrößen bei der Aromatisierung von Ethan sind. Zunächst wurde die Verweilzeit variiert und der Effekt auf den Umsatz und Bildung der Aromaten und Methan untersucht. Zu Beginn der Reaktion ist eine Induktionsperiode bei den beiden niedrigeren Verweilzeiten zu sehen (10.3 h g mol^{-1} und 6.2 h g mol^{-1}). Diese lässt auf die Bildung des Carbon-Pools oder des Ionenaustausches des ZnO mit dem Zeolithen schließen. Da der Austausch bereits ex-situ gemäß XPS stattgefunden hat, wurde auf Ersteres geschlossen (vgl. Abschnitt 4.1.1.1). Es zeigt sich, dass bei einer Erhöhung der Verweilzeit von 6.2 h g mol^{-1} zu 33.1 h g mol^{-1} der Umsatz um 6.3 % (TOS = 0.75) erhöht werden konnte (vgl. Abbildung 4-24). Der Umsatz lag im Fall der längsten Verweilzeit bei 21.6 %. Im Vergleich konnten *Hagen et al.* bei einer Verweilzeit von ca. 2 h g mol^{-1} einen Umsatz von 20 %

erreichen. Der Umsatz zeigte ab diesem Wert allerdings auch die Bildung eines Grenzwertes an mit steigender Verweilzeit.[28] Diese Bildung eines Grenzwertes konnte bei den Messdaten ebenfalls festgestellt werden. Der Gleichgewichtsumsatz von ca. 43 % konnte mit dieser starken Erhöhung der Verweilzeit nicht ansatzweise erreicht werden.

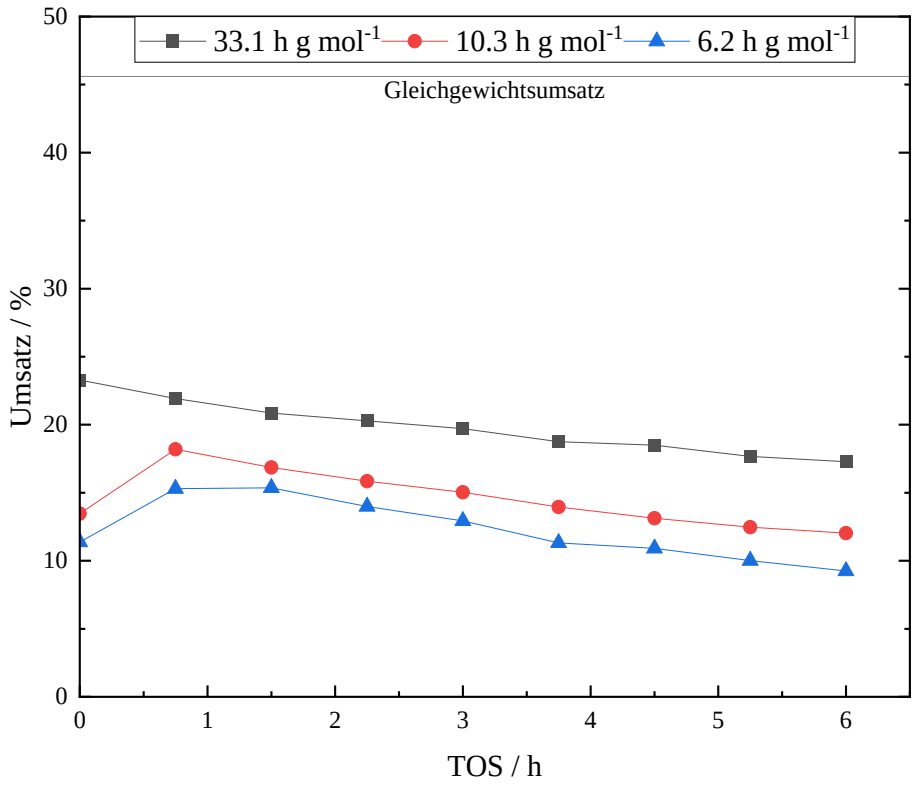

Abbildung 4-24: Umsatz von Ethan gegen TOS bei verschiedenen Verweilzeiten (33.1, 10.3, 6.2 h g mol^{-1}). [ZnO + H-ZSM-5] (10 wt.%), m_{Kat} = 300 mg, T = 500 °C, C_2H_6 / N_2 = 1 / 3.

Betrachtet man die Selektivitäten der BTEX-Aromaten und Methan ist zu erkennen, dass mit steigender Verweilzeit die Bildung des Methans stark steigt. Weiterhin wirkt sich die Erhöhung der Verweilzeit in dem gewählten Bereich negativ auf die Selektivität der BTEX aus. Diese Produktverteilung kann anhand der Hydrogenolyse erklärt werden, die bei hohen Verweilzeiten (τ = 33.1 h g mol^{-1}) bevorzugt abläuft und die Aromatisierung durch das Umsetzen von Ethan inhibiert (vgl. Abbildung 4-25). Dies entspricht dem thermodynamischen Verhalten, welches unter Abschnitt 4.2.1.1 diskutiert wurde. Die Erhöhung des Umsatzes kann unter anderem auf die Hydrogenolyse zurückgeführt werden und der Umsatz nicht nur der Aromatisierung zugeordnet werden. Entsprechend sind höhere Verweilzeiten im Allgemeinen nicht förderlich für die selektive Aromatisierung von Ethan, sondern müssen mit den Selektivitäten betrachtet werden.

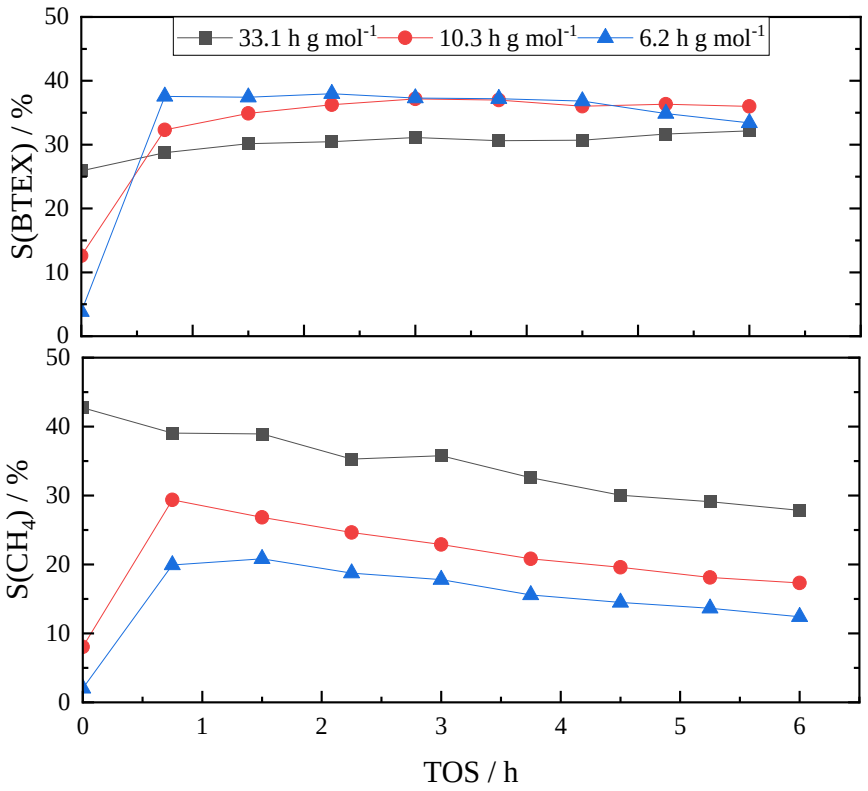

Abbildung 4-25: Selektivitäten von BTEX und Methan gegen TOS bei verschiedenen Verweilzeiten (33.1, 10.3, 6.2 h g mol^{-1}). [ZnO + H-ZSM-5] (10 wt.%), m_{Kat} = 300 mg, T = 500 °C, C_2H_6 / N_2 = 1 / 3.

Als weiterer Reaktionsparameter wurde die Temperatur variiert. Auf Grundlage der vorherigen Messreihe wurde eine Verweilzeit von 6.2 h g mol^{-1} gewählt. Die ausgewählten Temperaturen lagen bei 500 °C, 530 °C, 550 °C und 600 °C. Es ist deutlich, dass der Umsatz durch die Erhöhung der Temperatur ansteigt von 15. 3 % (500 °C, TOS = 0.75 h) auf 37.4 % (600 °C, TOS = 0.75 h) (vgl. Abbildung 4-26). Hierbei konnte erneut eine Induktionsperiode bei 500 °C, 530 °C und bei 550 °C anhand des initialen Umsatzes festgestellt werden. Diese kann auf den Austausch oder die Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools erklärt werden. Trotz erhöhtem Umsatz ist bei Erhöhung der Temperatur eine zunehmende Deaktivierung zu erkennen. Dabei ergeben sich mit steigender Temperatur folgende (lineare) Deaktivierungsraten: 1.15 % / TOS, 2.42 % / TOS, 3.52 % / TOS, 5.36 % / TOS. Dadurch ist bei den Messungen bei 530 °C und 550 °C nach 6 h ein Umsatz von 10 % erreicht. Dem gegenüber zeigte sich bei 600 °C keine Induktionsperiode, da vermutlich die Bildung des Kohlenstoff-Pools oder der Austausch wesentlicher schneller ablief als bei den niedrigeren Temperaturen. Weiterhin nähert sich die Kurve bei 600 °C einem Grenzwert von 20.4 % nach einer Extrapolation an. Diese wesentlichen Unterschiede zwischen der Messung bei 600 °C und den anderen Temperaturen lassen darauf schließen, dass sich der Desaktivierungsmechanismus bei Erhöhung der Temperatur verändert. Durch die Erhöhung der Temperatur kann zum einen Koks-Vorstufen schneller desorbieren und / oder diese Vorstufen schneller hydriert werden.

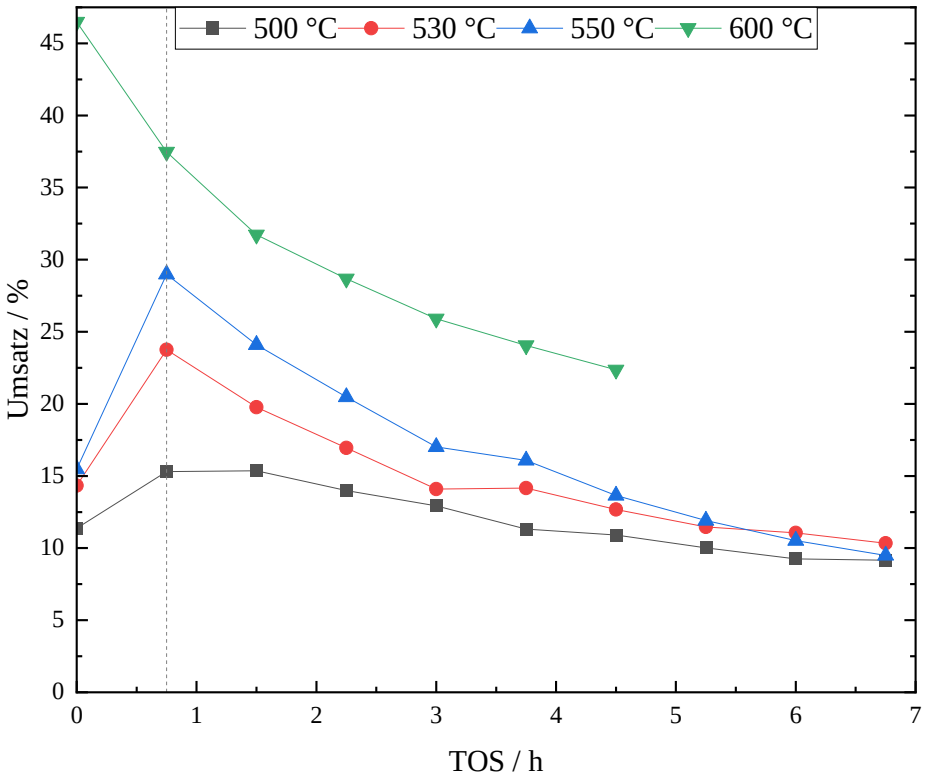

Abbildung 4-26: Umsatz gegen TOS für verschiedene Reaktionstemperaturen T= 500 °C, 530 °C, 550 °C, 600 °C). ZnO + H-ZSM-5 (10 wt.%), m_{Kat} = 300 mg, τ = 6.2 h g mol^{-1}, C_2H_6 / N_2 = 1 / 3.

Die Selektivitäten wurden bei TOS = 0.75 h für die verschiedenen Temperaturen verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Selektivität zu den BTEX-Aromaten bei allen Messungen in einem Bereich um die 39 % liegt. Die Selektivität zu C_{9+}-Aromaten ist bei 550 °C am größten und bei 600 °C am kleinsten, sodass kein eindeutiger Trend bei Variierung der Temperatur festgestellt werden kann. Die Selektivität zu aromatischen Kohlenwasserstoffen ist über alle Temperaturen konstant im Bereich von 48 – 52 %. Ferner steigt die Selektivität zu Methan mit der Temperatur von 500 °C zu 550 °C an, allerdings ist die Selektivität bei der 600 °C Messung mit 16 % am niedrigsten. Diese Beobachtung kann mit der schnelleren Desorption von Intermediaten (z.B. Ethen) zusammenhängen, sodass die Hydrogenolyse als Folgereaktion unwahrscheinlicher wird. Für diese Hypothese spricht außerdem die hohe Selektivität zu Ethen mit 27 % gegenüber den anderen Messwerten. Weiterhin können Koksvorstufen schneller hydriert werden, da die Selektivität zu den höheren Aromaten geringer ist. Die Bildung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen C_{3+} nimmt mit zunehmender Temperatur von 500 °C zu 550 °C leicht ab.

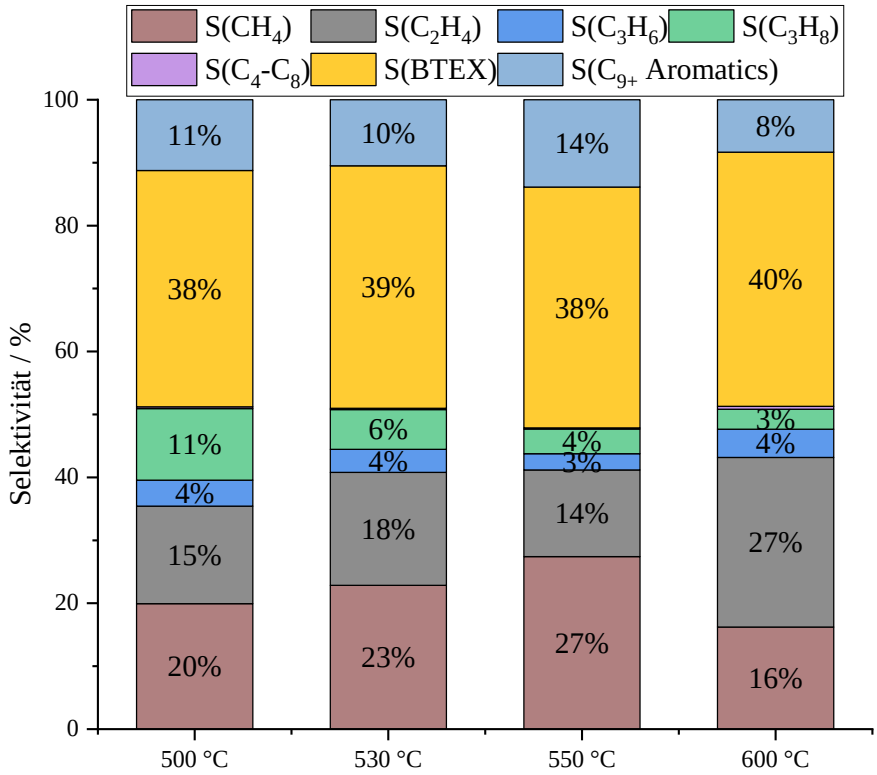

Abbildung 4-27: Selektiviät für verschiedene Reaktionstemperaturen (T= 500 °C, 530 °C, 550 °C, 600 °C) bei TOS = 0.75 h. [ZnO + H-ZSM-5] (10 wt.%), m_{Kat} = 300 mg, τ = 6.2 h g mol^{-1}, C_2H_6 / N_2 = 1 / 3.

4.2.1.3 Einfluss der Modifikationsmethode bei Zn-basierten Katalysatoren

In weiteren Versuchen wurde der Effekt der Zn-Modifikation auf den Umsatz und die Produktselektivitäten der Aromatisierung von Ethan untersucht. Dazu wurden Proben, die durch Festphasenionenaustausch, Imprägnierung und Ionenaustausch erhalten wurden, miteinander verglichen. Für diese Reihe wurden hohe Verweilzeiten verwendet, um den Effekt der Präparationsmethode auf die Hydrogenolyse zu untersuchen. Es lässt sich zuerst feststellen, dass die imprägnierte Probe und die aus dem Ionenaustausch ein ähnliches Umsatz-Zeit-Verhalten vorweisen. Die Katalysatoren aus dem Festphasenionenaustausch zeigen ein besonderes Verhalten, welches sich mit steigender ZnO-Beladung verändert. Die 2 wt.% Probe hat zunächst den geringsten Umsatz, der über die Zeit steigt, bis zu einem Umsatz bei ca. 14 %. Die Probe mit der höheren Beladung zeigt ein ähnliches Verhalten zu der imprägnierten und ionenausgetauschten Probe indem die Aktivität über die Zeit langsam abnimmt. Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass bei der 2 wt.% der Festphasenionenaustausch bei der Präparation nicht vollständig abgelaufen ist. Der Austausch läuft im während des katalytischen Experiments weiterhin ab, wodurch der Umsatz steigt.

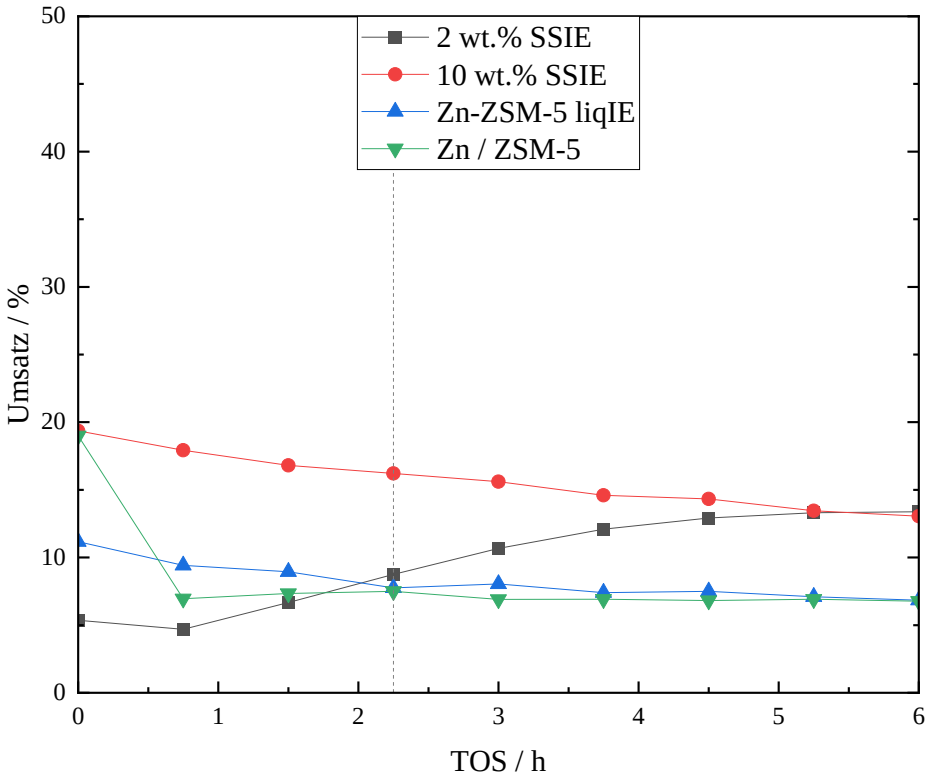

Abbildung 4-28: Umsatz gegen TOS für verschiedene Präparationsmethoden für Zn-basierte Aromatisierungskatalysatoren. T = 500 °C, m_{Kat} = 300 mg, τ = 33.1 h g mol^{-1}, C_2H_6 / N_2 = 1 / 3.

Die Selektivität wurde bei TOS = 2.25 h verglichen, da dort die 2 wt.%, imprägnierte und ionenausgetauschte Probe einen ähnlichen Umsatz haben und nur die Präparation einen Einfluss auf die Produktverteilung hat (vgl. Abbildung 4-29). Generell ist für alle vier Proben zu beobachten, dass die gesamte Selektivität zu Aromaten in einem ähnlichen Bereich mit 47 – 52 % lag. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen drei Proben ist die Selektivität zu Ethen und den C_3 Kohlenwasserstoffen. Diese geringen Unterschiede bei unterschiedlichen Präparationen konnte ebenfalls durch *Roessner et al.* beobachtet werden.[42]

Die 2 wt.% Probe zeigte die geringste Selektivität (17 %) und die flüssig ausgetauschte die höchste Selektivität (28 %) zu Ethen. Entsprechend steigt die Selektivität zu den C_3 Kohlenwasserstoffen mit sinkender Ethen-Selektivität. Dies impliziert, dass beim festphasenionenausgetauschten Katalysator (2 wt.%) die Umsetzung von Ethen schneller ist als an den anderen Materialien. Das Material mit einer 10 wt.% Beladung zeigte gegenüber den anderen Materialien eine höhere Aktivität, was an der erhöhten Hydrogenolyse liegt. Dabei hat die 10 wt.% Probe die höchste Methan-Selektivität mit 36 % gegenüber den 13 % der anderen Proben. Zusätzlich hatte diese Probe die geringste BTEX-Selektivität und die höchste C_{9+}-Aromaten-Selektivität. Dementsprechend lässt sich ableiten, dass überschüssiges ZnO die Aktivität erhöht, allerdings dabei die Selektivität zu Methan wesentlich steigt.

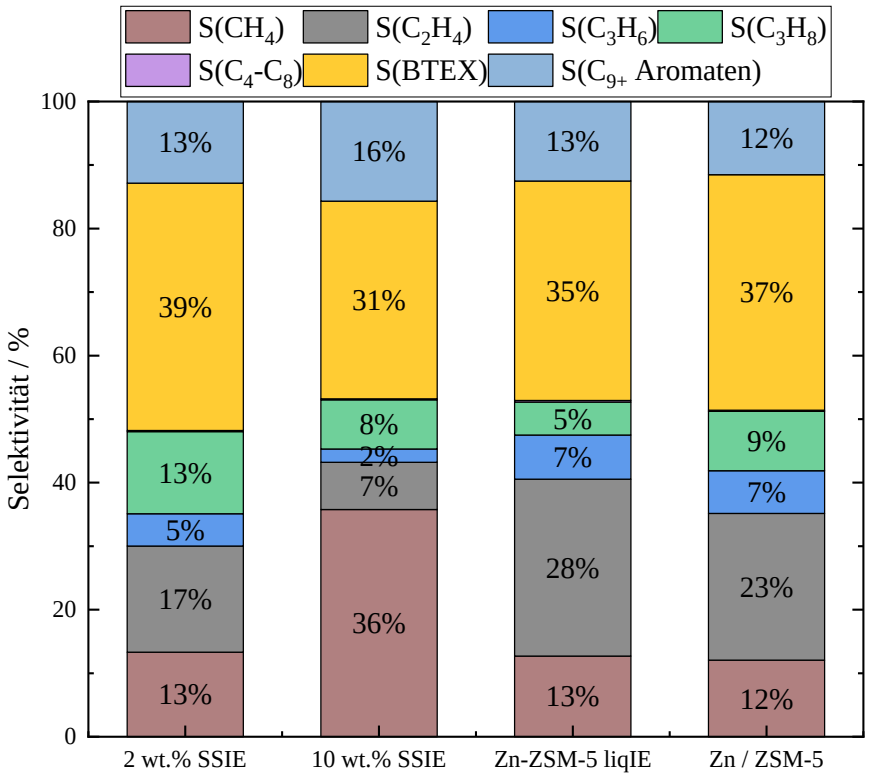

Abbildung 4-29: Selektivität für verschiedene Präparationsmethoden für Zn-basierte Aromatisierungskatalysatoren. T = 500 °C, m_{Kat} = 300 mg, τ = 33.1 h g mol^{-1}, C_2H_6 / N_2 = 1 / 3.

4.2.1.4 Wasserstoffbilanz bei der nicht-oxidativen Aromatisierung von Ethan

Ein wichtiges Koppelprodukt, welches im Zusammenhang mit der Aromatisierung genannt werden muss, ist Wasserstoff. Dennoch wurde in der aktuellen Literatur selten die gebildete Menge an Wasserstoff untersucht und diese in eine Bilanz mit den gebildeten Produkten gesetzt. Mit den vorherigen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Methan ein wichtiger Faktor bei der Betrachtung der Aktivität und Selektivität der Katalysatoren ist. Entsprechend wurde eine H_2-Bilanz für das Produktspektrum aufgestellt und exemplarisch an einigen Produktverteilungen mit dem gemessenen Wasserstoff in Relation gesetzt. Dabei lässt sich die H-Bilanz mit allen möglichen Reaktionen bezogen auf den gebildeten Wasserstoff pro umgesetztes Ethan in einer einzigen Abbildung darstellen (vgl. Abbildung 4-30). Dabei lassen sich vier Grenzfälle bezogen auf die gebildeten Produkte feststellen:

- Negative Wasserstoffbilanz durch Hydrogenolyse (H_{eq} = -1)
- Bildung der C_{2+}-Alkane ($0 \leq H_{eq} < 1$)
- Bildung von Alkenen (H_{eq} = 1)
- Bildung von Aromaten ($1.5 \leq H_{eq} \leq 3$)

Dabei wird nur im Falle der Bildung von Aromaten (oder Graphit) mehr als ein Äquivalent Wasserstoff pro Ethan erhalten. Eine Übersicht über alle Reaktionen und die Stöchiometrie ist im Anhang gegeben (vgl. Abschnitt 8.3).

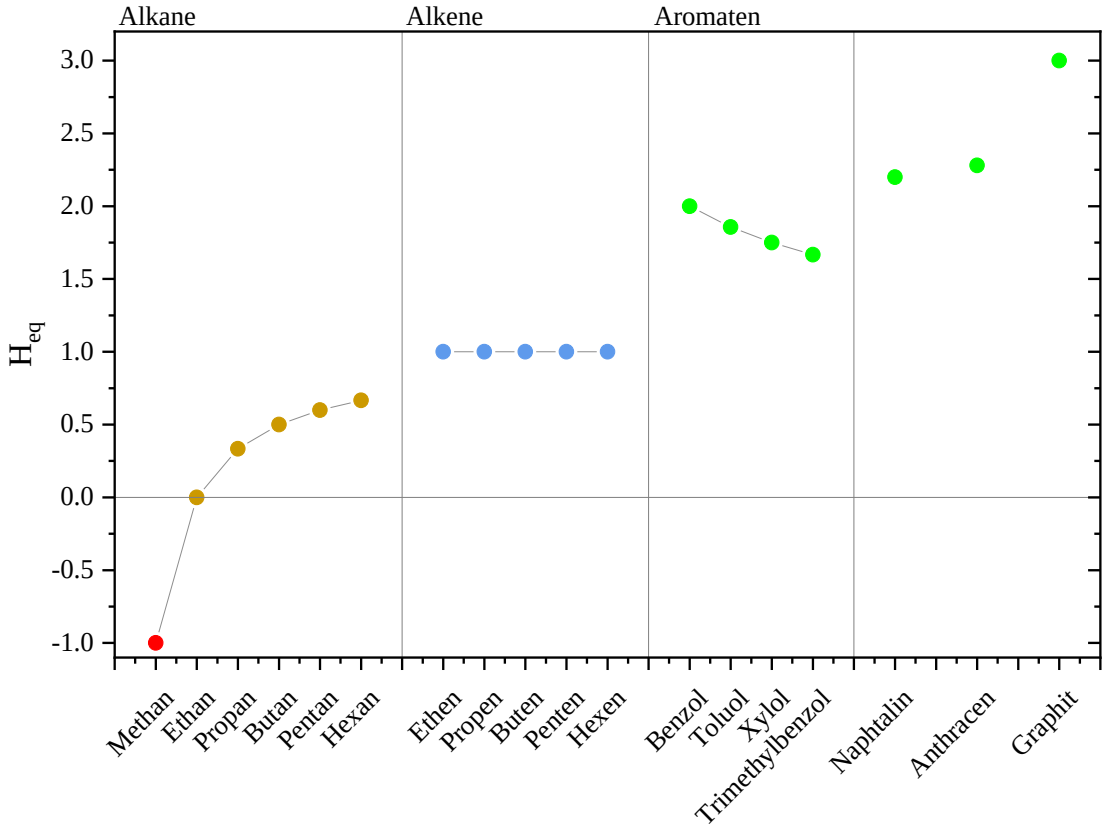

Abbildung 4-30: Darstellung der Teilreaktionen der Aromatisierung und ihrer stöchiometrischen Wasserstoff-Äquivalente pro umgesetztem Ethan.

Diese Bilanzrechnungen wurden auf die temperaturabhängigen Versuche angewendet. Es zeigt sich, dass die Wasserstoffbildung basierend auf den Produkten mit zunehmender Temperatur sinkt von 2.02 auf 1.28 (vgl. Abbildung 4-31). Bei einer einfachen Betrachtung würde nun erwartet werden, dass bei der niedrigsten Temperatur die größte Menge Wasserstoff gebildet wird. Allerdings sinkt der Verbrauch mit steigender Temperatur von -0.65 bis -0.08. In Summe liegt die optimale Temperatur in Hinsicht auf die H_2-Bilanz bei 530 °C (H_{eq} = 1.48). Insgesamt unterscheiden sich die Gesamtwasserstoffbilanzen nur gering, sodass man erkennen kann, dass bei potentiell hoher Menge Wasserstoff (500 °C, Bildung) eine entsprechend große Menge Methan entsteht. Die berechneten Werte lagen dabei nahe den gemessenen Wasserstoffmengen im Gasstrom und zeigten eine maximale Abweichung von 13 % bei einer Temperatur von 600 °C. Generell konnte festgestellt werden, dass die Bilanzen nur eine geringe Differenz vorweisen, wenn Methan, C_3 und die Naphtalin-Derivate berücksichtigt wurden. Diese Betrachtung der Wasserstoffbilanz lässt die Hypothese zu, dass sich die Aromatisierung in Bezug auf die Wasserstoffbildung selbst inhibiert. Der gebildete Wasserstoff reagiert in einer Parallelreaktion (Hydrogenolyse) mit dem Ethan ab. Bei hoher Bildung durch Aromatisierung (500 °C, H_{eq} = 2.02) liegt

ein entsprechender hoher Verbrauch durch Hydrogenolyse vor (500 °C, H_{eq} = -0.65). Verringert sich die Bildung mit steigender Temperatur (600 °C, H_{eq} = 1.28) verringert sich gleichzeitig der Verbrauch (600 °C, H_{eq} = -0.08).

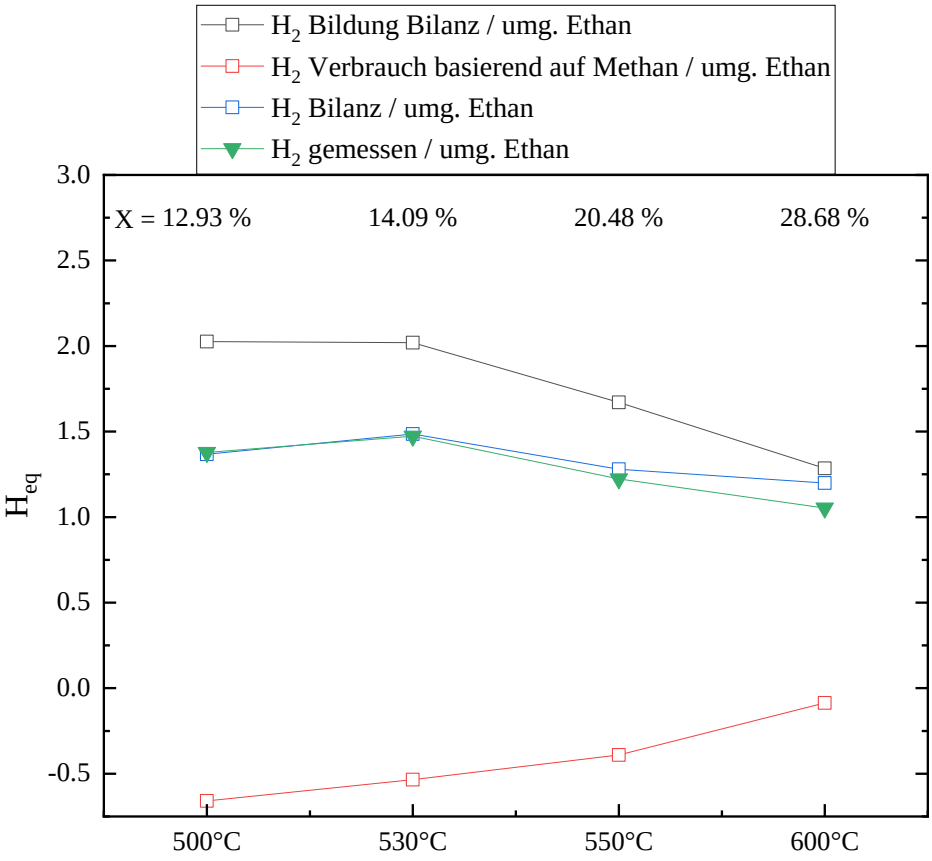

Abbildung 4-31: Berechnete und gemessene Wasserstoff-Äquivalente für verschiedene Temperaturen. Bedingungen: s. Abbildung 4-27.

Da die Bilanz den gemessenen Wasserstoff gut abgebildet hat, wurden die Beiträge der verschiedenen Produkte zu der Wasserstoffbilanz betrachtet (vgl. Abbildung 4-32). Den größten Beitrag zur Bildung lieferten dabei: Benzol > Toluol > Ethen > Naphtalin-Derivate > Ethylbenzol, C_3. Dabei lässt sich feststellen, dass wenig Xylol und Alkylbenzole in allen Fällen gebildet wurden. Der Verbrauch durch Methan war dabei entsprechend wie in Abbildung 4-31 bereits erläutert. Allerdings ist in dieser Darstellung zu erkennen, dass Methan im Fall von 500 °C, 530 °C und 550 °C den gesamten Beitrag von Toluol zur Bilanz ausgleicht. Demzufolge ist für eine eindeutige Beurteilung der Wasserstoffmenge die Betrachtung von Methan wichtig, um die Wasserstoffmenge nicht wesentlich zu überschätzen. Die Naphtalin-Derivate sind außerdem wichtig, um die Wasserstoffmenge nicht zu unterschätzen.

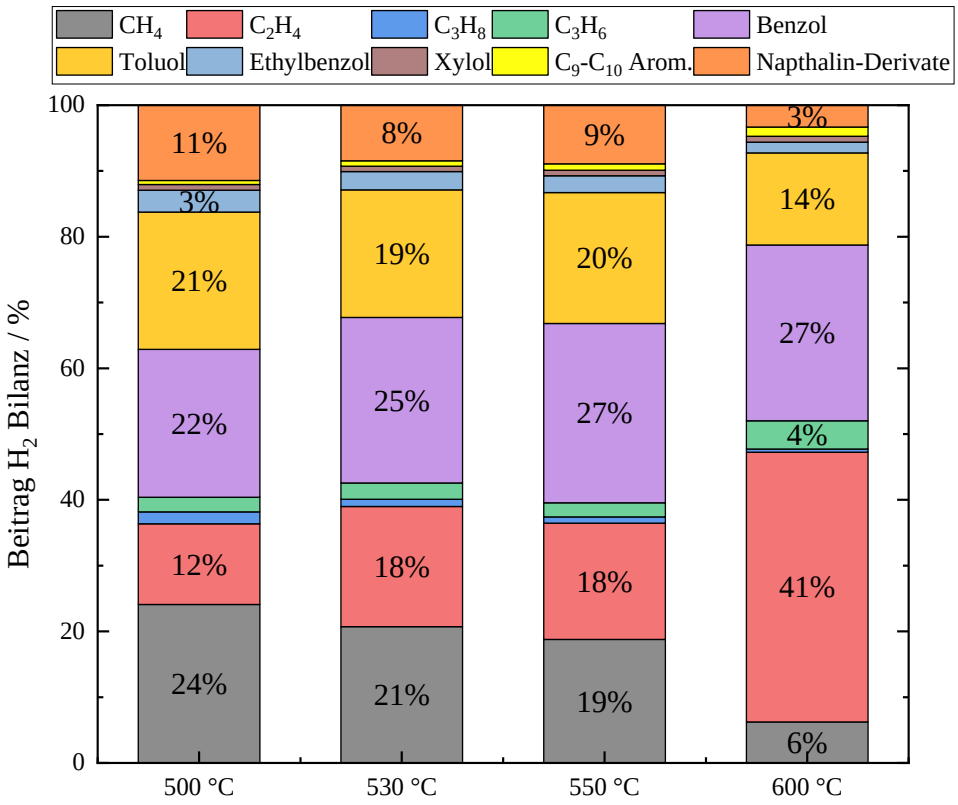

Abbildung 4-32: Beiträge der Produkte zur Wasserstoffbilanz für verschiedene Temperaturen. Bedingungen: s. Abbildung 4-27.

4.2.2 Aromatisierung von Ethan in Präsenz von CO_2

4.2.2.1 Thermodynamischen Rechnungen zur CO_2 Aromatisierung

Bei den vorherigen Messungen konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff ein essentielles Produkt in der Aromatisierung ist und damit die Bildung von Methan begünstigt wird. Weiterhin wurde entsprechend der Literatur vermutet, dass der Wasserstoff auf der Oberfläche die Aromatisierung limitiert.[78] Dabei kann dieser Wasserstoff durch die Zugabe weiterer Komponenten wie Kohlenstoffdioxid in Kohlenstoffmonooxid und Methan umgewandelt werden (vgl. 2.5). Die Zugabe von Kohlenstoffdioxid als H-Akzeptor wurde mit thermodynamischen Rechnungen untersucht. Dabei wurde neben der Temperatur, das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid zu Ethan variiert. Es wurde in zwei Fälle unterschieden:

A. Aromatisierung von Ethan & RWGS von Kohlenstoffdioxid
B. Aromatisierung von Ethan & RWGS von Kohlenstoffdioxid & Methanisierung von CO_2

Diese Unterscheidung wurde im Fall A für den Vergleich mit Literaturdaten[14] gefällt sowie für den Fall B, da dieser im interessanten Temperaturbereich von 400 – 600 °C eine höhere Relevanz hat (vgl. 2.5).

Im Fall A ist zu erkennen (vgl. Abbildung 4-33), dass die Zugabe von Kohlenstoffdioxid in jedem Fall den Umsatz um mindestens 7 % (500 °C) erhöht. Der stärkste Effekt kann bei einem Überschuss an Ethan beobachtet werden mit 26.6 % (500 °C). Der Überschuss wirkt stark positiv, da der Gleichgewichtsumsatz vom Kohlenstoffdioxid auch bei einer 1:1 Stöchiometrie wesentlich von der Wasserstoffmenge abhängt. Ein ähnliches Verhalten in Bezug auf das Verhältnis der beiden Komponenten konnte im Fall B festgestellt werden. Allerdings wurde bei Berücksichtigung der Methanisierung deutlich, dass der Umsatz dadurch um 42.8 % (500 °C) gesteigert werden kann. Der Effekt ist dabei nur bis zu einer Temperatur von 600 °C so stark ausgeprägt, da die Bildung von Methan mit steigender Temperatur endotherm im Vergleich zur Bildung von CO wird. Weiterhin werden für die Bildung von Methan pro Kohlenstoffdioxid vier Wasserstoff-Moleküle benötigt, sodass Wasserstoff in vielen Fällen die Unterschusskomponente ist.

Generell ist bei beiden Ansätzen zu beobachten, dass die Zugabe von Kohlenstoffdioxid ein hohes Potential für die Steigerung des Umsatzes in der Aromatisierung von Ethan hat.

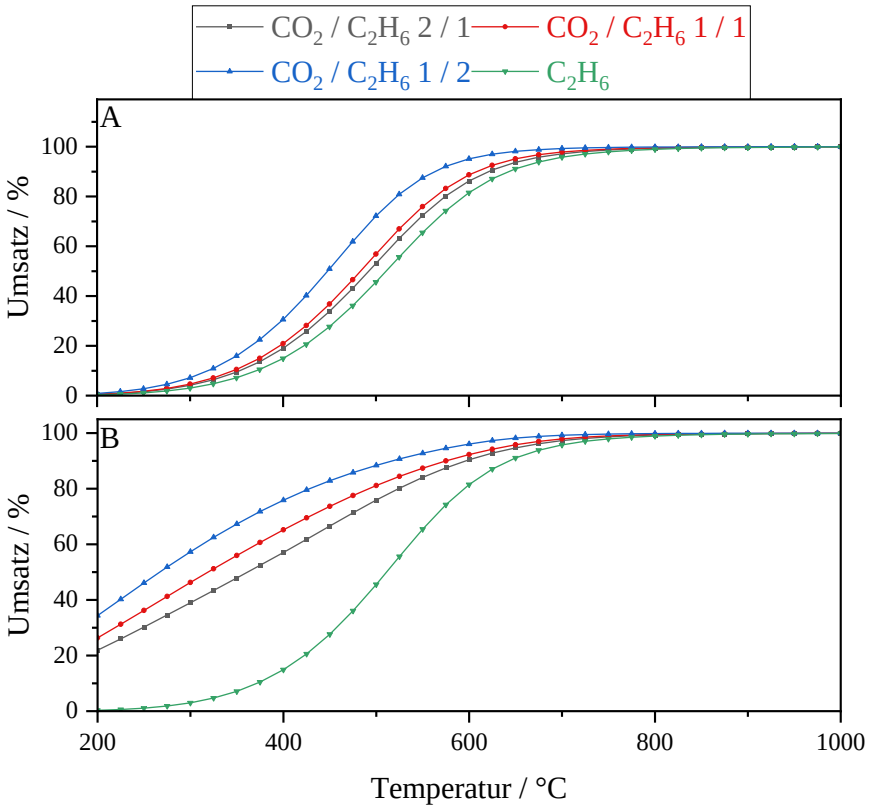

Abbildung 4-33: A) Gleichgewichtsumsätze der Ethan-Aromatisierung mit verschiedenen CO_2 / C_2H_6 Verhältnissen und RWGS. B) Gleichgewichtsumsätze der Ethan-Aromatisierung mit verschiedenen CO_2 / C_2H_6 Verhältnissen und RWGS und Methanisierung.

4.2.2.2 Reduktion von CO_2 an Fe, Cu und Ni-modifizierten ZnO + H-ZSM-5 Katalysatoren

Für die Aromatisierung von Ethan mit Zugabe von Kohlenstoffdioxid wurde zunächst die Reduktion allein untersucht. Dazu wurden Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu den vorreduzierten Katalysatoren gegeben und anhand der Produkte beurteilt (vgl. Abbildung 4-34), ob RWGS oder Methanisierung vorwiegend ablaufen. Der höchste CO_2-Umsatz mit 44.5 % konnte am [Cu / ZnO + H-ZSM-5] beobachtet werden. Dabei konnte vor allem die RWGS (S(CO): 97 %) identifiziert werden. Das Ni-System zeigte einen CO_2-Umsatz von 34.6 % und einen hohen H_2-Umsatz mit 49.4 %. Dieses Verhältnis der Umsätze kann durch die hohe Selektivität zu Methan mit 70.9 % erklärt werden. Der Fe-Katalysator zeigte einen CO_2-Umsatz von 31.0 % bei dem vor allem RWGS (S(CO): 89 %) ablief. Die geringste Aktivität zeigte der ZnO + H-ZSM-5 Katalysator an dem vor allem die RWGS ablief. Dabei kann für alle Systeme eine Aktivität für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid festgestellt werden. Der Zusatz von Fe, Cu oder Ni zeigte erfolgreich eine höhere Aktivität in den Reduktionsprozessen.

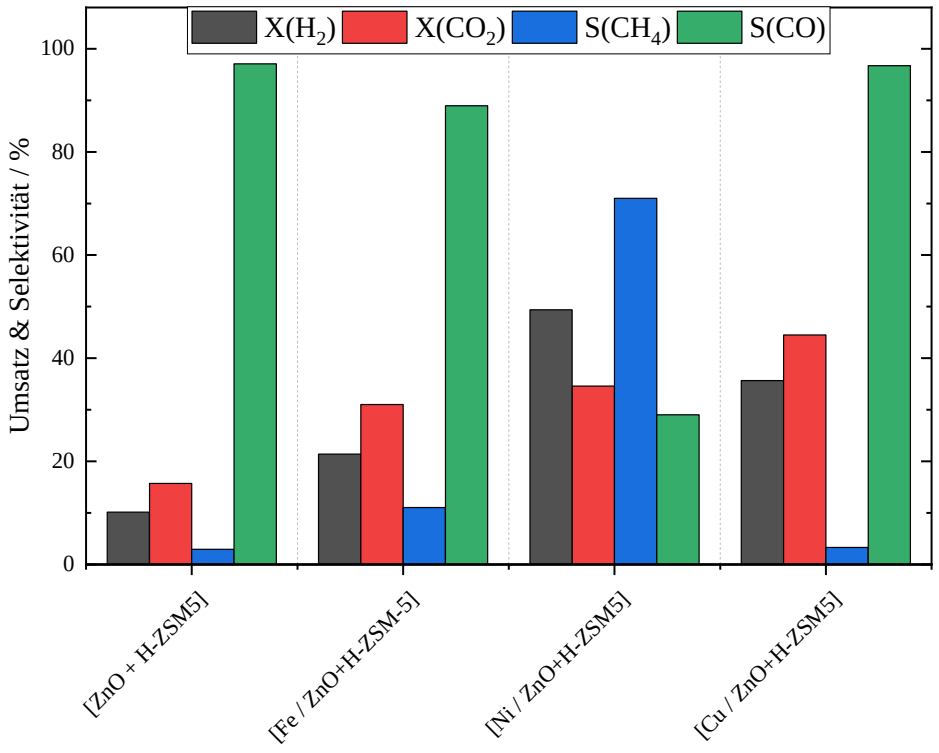

Abbildung 4-34: Reduktion von CO_2 an vorreduzierten, ausgetauschten ZnO, Fe / ZnO, Ni / ZnO, Cu / ZnO modifizierten Zeolith Katalysatoren. T = 500 °C, TOS= 1 h, $H_2 : CO_2 : N_2 = 2 : 1 : 1$, m_{Kat} = 200 mg, τ = 2.75 h g mol^{-1}.

4.2.2.3 Switch Versuche mit CO_2 an Fe, Cu und Ni-modifizierten ZnO + H-ZSM-5 Katalysatoren

Die verschiedenen Katalysatoren wurden in der Aromatisierung untersucht, indem zunächst unter nicht-oxidativen Bedingungen (Ethan und Stickstoff) die Reaktion durchgeführt wurde. Nach 2.5 h wurde Kohlenstoffdioxid zugegeben und nach 6 h wieder abgestellt. Dadurch konnte das dynamische

Verhalten unter Kohlenstoffdioxid untersucht werden. Diese Versuche wurden in diesem Zusammenhang „Switch-Versuche“ genannt.

Zunächst lässt sich beobachten, dass nur die Referenzprobe eine Induktionsperiode aufweist. Die Katalysatoren mit Co-Katalysatoren (Ni, Fe, Cu) zeigten keine Induktionsperiode. Die modifizierten Proben zeigten alle eine höhere Aktivität als die Referenz. Den höchsten Umsatz bei 0.75 h hatte die Fe-Probe mit 12.4 %, darauffolgend die Ni-Probe mit 11.9 %, die Cu-Probe mit 10.5 % und die Referenz mit 8.8 %. Die erhöhte Aktivität der modifizierten Proben kann mit einer höheren Dehydrieraktivität oder einer schnelleren Wasserstoff-Desorption erklärt werden.

Beim Zuschalten von Kohlenstoffdioxid ist in allen Fällen zu beobachten, dass der Umsatz um die Hälfte absinkt. Dabei ist der Abfall in der Aktivität besonders ausgeprägt bei der Fe-Probe. Beim Wegschalten des Kohlenstoffdioxid ist zu erkennen, dass die Aktivität ein Niveau ähnlich dem vor der CO_2-Phase erreicht. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass durch das Kohlenstoffdioxid keine irreversible Deaktivierung stattfindet. Das leichte Absinken der Aktivitäten lässt sich anhand der Verkokung, während der Aromatisierung erklären. Diese findet auch während der CO_2-Phase statt.

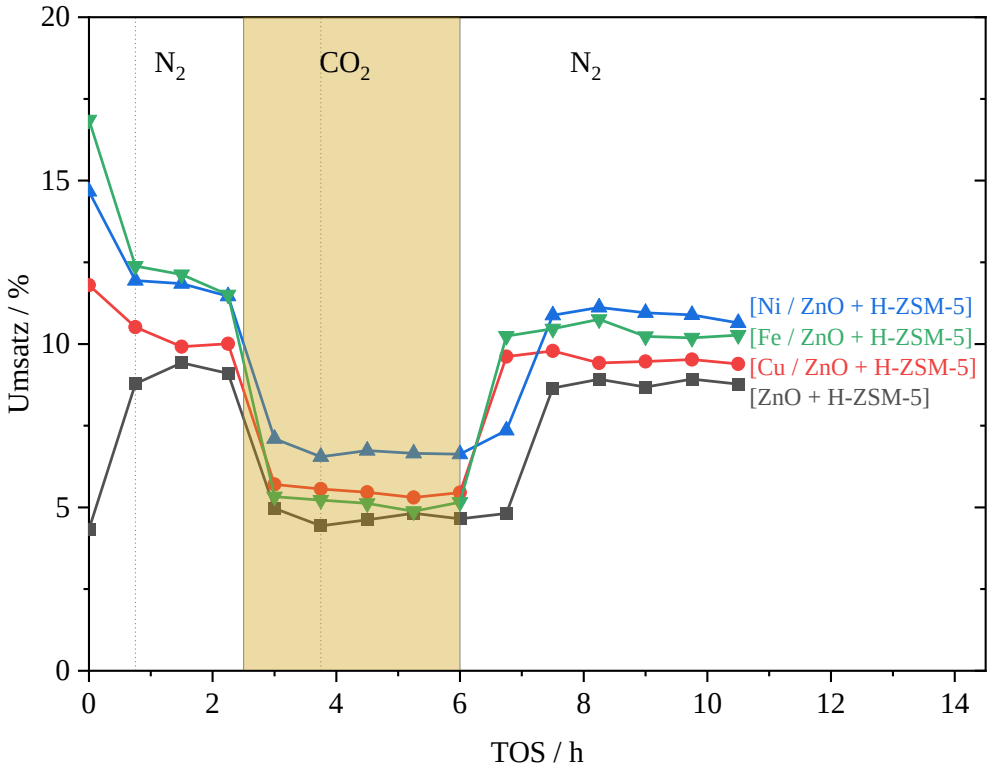

Abbildung 4-35: Switch-Versuche mit Umsatz gegen TOS für [ZnO + H-ZSM-5] und modifizierte Proben. ZnO-Beladung in allen Fällen = 10 wt.%, T = 500 °C, Switch 1 bei TOS = 2.5 h & Switch 2 bei TOS = 6 h. N_2 : C_2H_6 : CO_2 = 4-5 : 1 : 1-0, m_{Kat} = 200 mg, τ = 2.75 h g mol^{-1}

Für einen genaueren Einblick wurden bei TOS = 0.75 h und TOS = 3.75 h die Selektivitäten der Katalysatoren miteinander verglichen (vgl.Abbildung 4-36 bzw. Abbildung 4-37). Dabei zeigt sich bei TOS = 0.75 h, dass die Modifikatoren zwar den Umsatz erhöhen, allerdings nicht ausordentlich die

Aromatisierung fördern, da die BTEX-Selektivität bei der Referenzprobe am höchsten ist mit 37 % (vgl. Abbildung 4-36). Die BTEX-Selektivität ist bei der Ni-Probe gering mit 13 %. Die BTEX-Ausbeute entspricht: ZnO 3.3 %; Cu 3.5 %; Fe 2.7 %; Ni 1.5 % für die Proben. Entsprechend kann nur für Cu ein leicht positiver Effekt abgeleitet werden. Zusätzlich unterbinden alle Modifikatoren die Bildung von Methan im Vergleich zur Referenz. Die erhöhte Aktivität lässt sich durch eine verbesserte Dehydrieraktivität erklären, die besonders bei Fe und Ni zu sehen ist. Generell muss festgestellt werden, dass es durch Festphasenionenaustausch möglich war, einen bimetallischen Katalysator herzustellen.

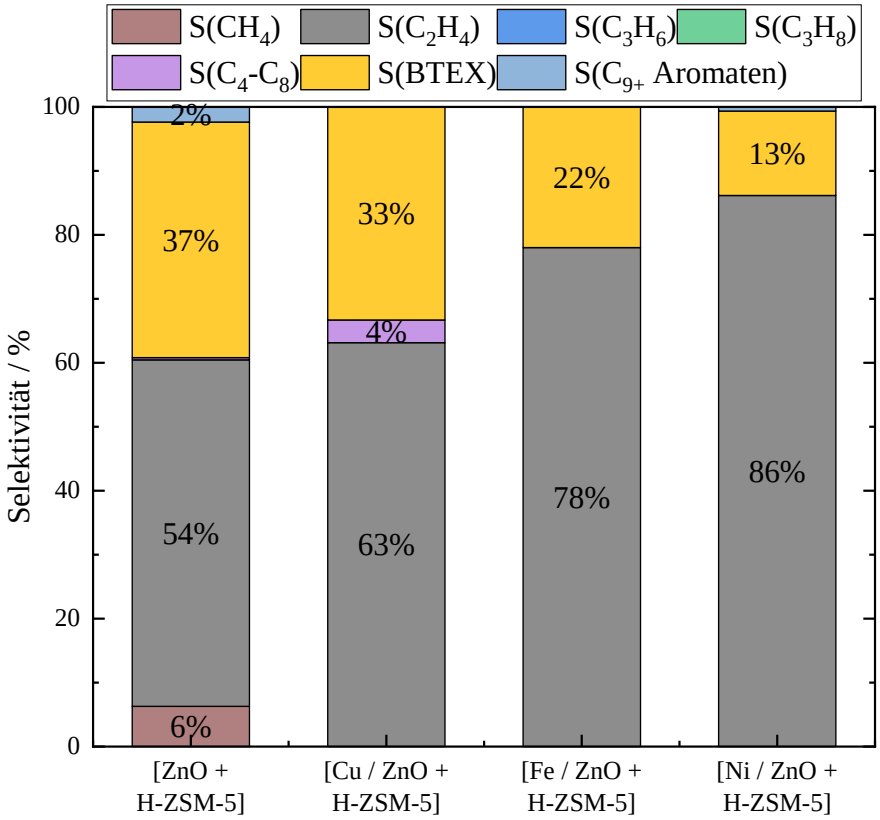

Abbildung 4-36: Switch-Versuche mit Selektivität bei TOS = 0.75 h für [ZnO + H-ZSM-5] und modifizierte Proben. ZnO-Beladung in allen Fällen = 10 wt.%, T = 500 °C, Switch 1 bei TOS = 2.5 h & Switch 2 bei TOS = 6 h. N_2 : C_2H_6 : CO_2 = 4-5 : 1 : 1-0, m_{Kat} = 200 mg, τ = 2.75 h g mol^{-1}

Die Selektivitäten bei TOS = 3.75 h unter Zugabe von Kohlenstoffdioxid zeigen, dass in dieser Phase primär die Dehydrierung von Ethan an allen Katalysatoren abläuft (vgl. Abbildung 4-37). Bei der Referenz und Cu-Probe konnten noch BTEX-Selektivitäten von ca. 15 % festgestellt werden. Im Fall von der Fe- und Ni-Probe läuft ausschließlich die Dehydrierung ab. Daraus kann gefolgert werden, dass das Kohlenstoffdioxid die Dehydrierung beeinflusst, wodurch weniger Ethen für die Aromatisierung zur Verfügung steht. Dies ist plausibel, da die Aromatisierung eine Folgereaktion zur Dehydrierung von Ethen darstellt und entsprechend bei Erniedrigung des Umsatzes eine Erhöhung des Intermediates (hier Ethen) zu erwarten ist. Demzufolge kann vermutet werden, dass Kohlenstoffdioxid thermodynamisch förderlich für die Reaktion wäre, die Kinetik allerdings durch das Kohlenstoffdioxid gehemmt wird.

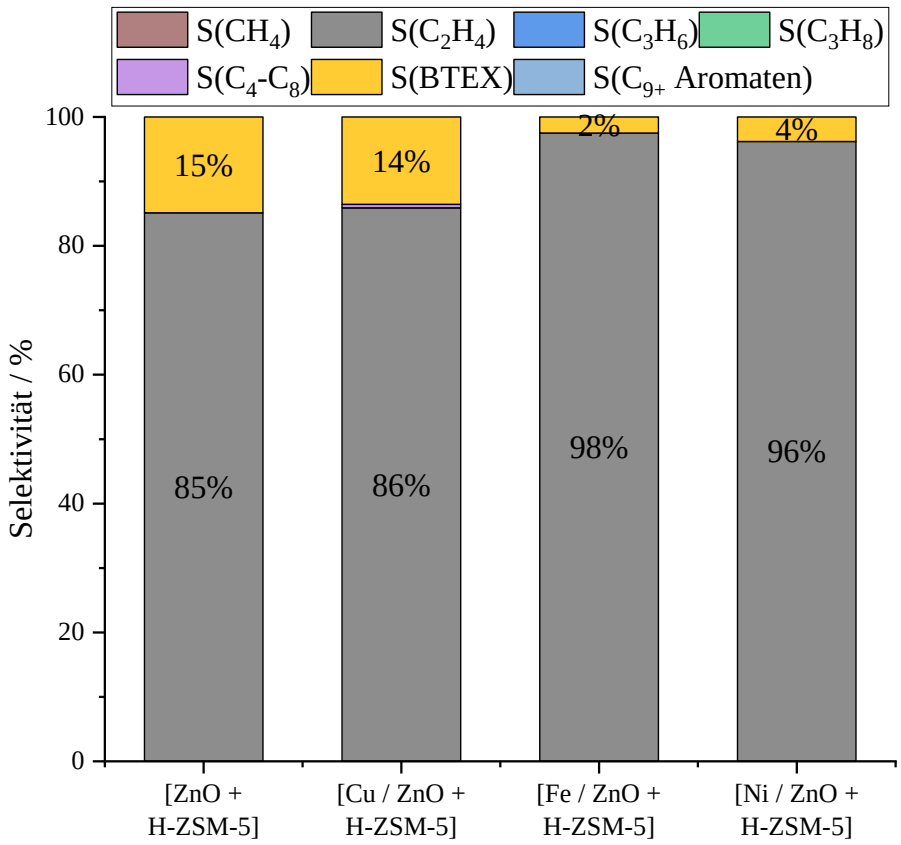

Abbildung 4-37: Switch-Versuche mit Selektivität bei TOS = 3.75 h für [ZnO + H-ZSM-5] und modifizierte Proben. ZnO-Beladung in allen Fällen = 10 wt.%, T = 500 °C, Switch 1 bei TOS = 2.5 h & Switch 2 bei TOS = 6 h. N_2 : C_2H_6 : CO_2 = 4-5 : 1 : 1-0, m_{Kat} = 200 mg, τ = 2.75 h g mol^{-1}

Die Hypothese, dass das Kohlenstoffdioxid den Ablauf der Aronatisierung stört, wurde untersucht, indem die Katalysatoren mit verschiedenen Partialdrücken von Kohlenstoffdioxid untersucht wurden. Dies war wichtig, um auszuschließen, dass nicht im optimalen Ethan zu Kohlenstoffdioxid Verhältnis gearbeitet wurde (vgl. Abbildung 4-38). Es zeigt sich dabei, dass bei allen Katalysatoren der Umsatz mit Zugabe von Kohlenstoffdioxid abnimmt. Mit dem steigendem Verhältnis von CO_2 / C_2H_6 von 1 / 5 zu 2 / 1 ist zu erkennen, dass der Umsatz immer stärker abnimmt. Dabei ist ersichtlich, dass besonders bei der Referenz und der Fe-Probe die kleine Zugabe von Kohlenstoffdioxid zu einem Rückgang des Umsatzes von 6 – 8 % bzw. relativ zum Ausgangsumsatz 36 – 43 % führt. Bei dem Ni- und Cu-Katalysator ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt, da dort die Umsätze um etwa 2 % absinken. Bei weiterer Zugabe bis zum Verhältnis von $p(CO_2)$ = 0.25 bzw. CO_2 / C_2H_6 = 1 / 1 sinken die Umsätze zusätzlich. Bei der Referenz und der Fe-Probe ist der Trend ähnlich und sinkt nach der ersten Stufe nur noch linear ab. Bei der Cu- und Ni-Probe ist der gesamte Trend linear. Dabei ist die Wechselwirkung des Kohlenstoffdioxids derartig stark, dass bei der Referenz und Fe-Probe die Aktivität ca. 94 % (relativ zum Ausgangswert) absinkt. Bei der Cu- und Ni-Probe ist der Effekt mit 58 % auch stark ausgeprägt.

Damit zeigt sich, dass unabhängig vom Partialdruckverhältnis der Umsatz durch die Zugabe von Kohlenstoffdioxid immer absinkt.

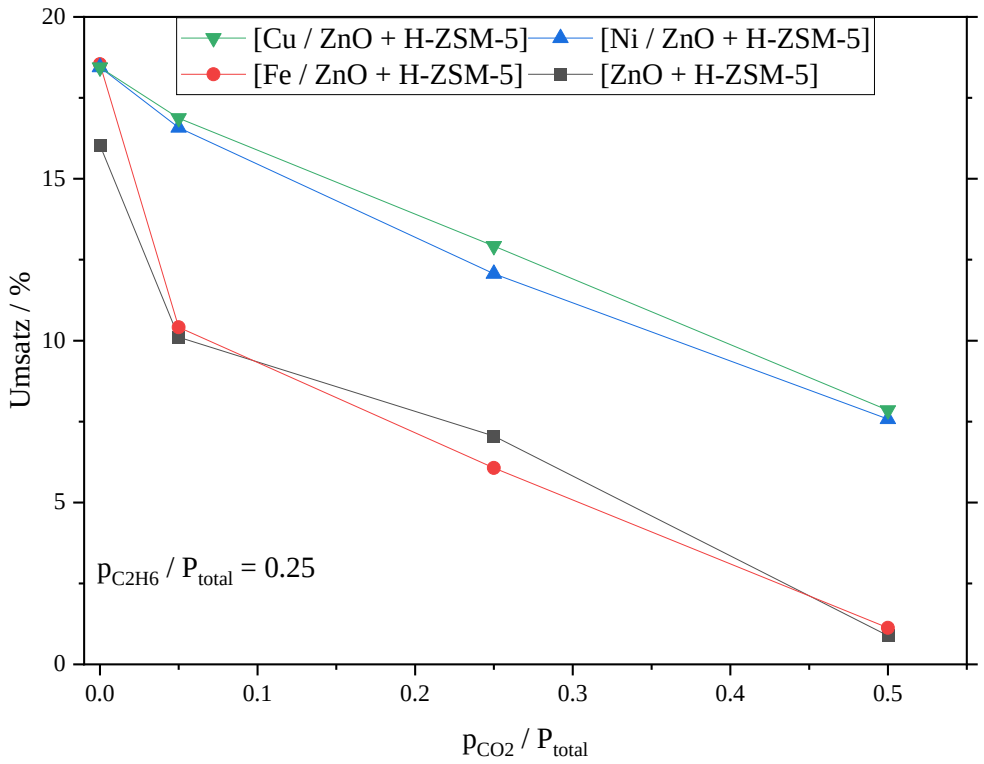

Abbildung 4-38: Umsatz gegen den Partialdruck von CO_2 für [ZnO + H-ZSM-5] und modifizierte Proben. ZnO-Beladung in allen Fällen = 10 wt.%, T = 500 °C, N_2 : C_2H_6 : CO_2 = 5-3 : 1 : 0-2, m_{Kat} = 200 mg, τ = 2.75 h g mol^{-1}

Eine Erklärung für den Effekt vom Kohlenstoffdioxid auf die Aromatisierung wäre, dass das Kohlenstoffdioxid an den Dehydrierzentren adsorbiert. Diese Wechselwirkung scheint beim ZnO und bei der Fe / ZnO Probe besonders stark ausgeprägt zu sein. Bei der Cu / ZnO und Ni / ZnO ist diese Wechselwirkung zwar vorhanden, aber nicht im gleichen Ausmaß wie bei der Referenz. Ein negativer Einfluss konnte durch *Mehdad et al.* ebenfalls festgestellt werden. Dabei sank der Umsatz nur um 3 % bzw. 17 % relativ zum Ausgangswert. Die Selektivität von Benzol und Toluol sank dabei von 19 % auf 3 %. Allerdings konnte bei den Autoren eine erhöhte Menge an CO gemessen werden. Dabei konnten sie keine Bildung von Carbonaten mit Zn / ZSM-5 feststellen. Die Autoren zeigten, dass durch die Zugabe von Wasser der gleiche negative Effekt erzielt wurde.[94] Die Bildung von CO konnte unter den gewählten Bedingungen hier in keinem der Fälle beobachtet werden. Dementsprechend lässt sich folgern, dass bereits kleine Mengen Wasser die Aromatisierung inhibieren können. Sie vermuten, dass die für die Oligomerisierung bzw. Aromatisierung verantwortlichen Zentren inhibiert werden, während die Dehydrierzentren weiterhin aktiv bleiben. Die Reversibilität durch Entfernen des Kohlenstoffdioxids aus dem Eduktostrum konnten sie ebenfalls beobachten. Auf Grundlage von IR-Versuchen vermuten sie die Bildung von $ZnOH^+$ durch Hydrolyse der Zn^{2+}-Zentren, welches nur die Dehydrierung

katalysiert. In einer aktuellen DFT-Studie durch *Fan et al.* wurde der Effekt von CO_2 auf die Ethan-Aromatisierung an Zn / ZSM-5 untersucht. Sie konnten feststellen, dass die Adsorption von Wasser an $(Zn\text{-}O\text{-}Zn)^{2+}$ deutlich stärker ist als die von Ethan. Weiterhin läuft die Hydrolyse über eine geringe Energiebarriere, wodurch Zn-O(H)-ZnOH Spezies gebildet werden. Außerdem konnten die Autoren zeigen, dass das Zn-Zentrum aus der Hydrolyse eine deutlicher höhere Aktivierungsenergie (4.04 eV) benötigt als das $(Zn\text{-}O\text{-}Zn)^{2+}$-Zentrum (1.83 eV). Zusätzlich schlagen die Autoren die Zugabe von Fe vor, um das Wasser dort zu adsorbieren und die Hydrolyse der Zn-Zentren zu unterbinden.[306] Entsprechend der Literaturdaten und der eigenen Beobachtungen wird die Hydrolyse von Zn^{2+} zu $ZnOH^+$ und H^+ bei Zugabe von Kohlenstoffdioxid vorgeschlagen (vgl. Abbildung 4-39). Während der Zugabe von Stickstoff und Ethan wird das Wasser bei einer Temperatur von 500 °C wieder desorbiert, wodurch die Aktivität wieder hergestellt wird.

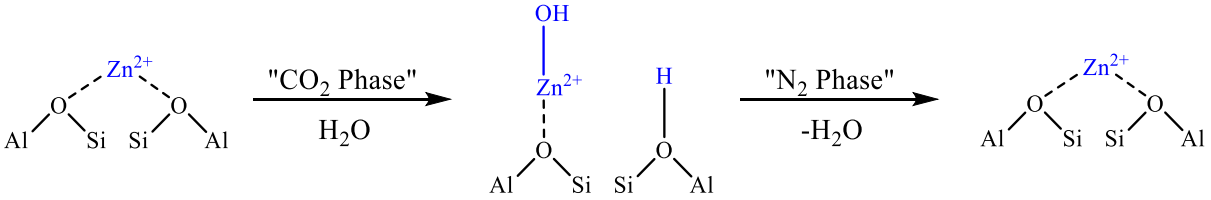

Abbildung 4-39: Hydrolyse während der unterschiedlichen Phasen in den Switch-Versuchen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von Kohlenstoffdioxid nicht förderlich für die Bildung der Aromaten ist. Dies liegt vor allem an der Wechselwirkung der Zn-Zentren mit dem Wasser. Der Trend entsprach der Literatur, allerdings konnte die Zugabe von Fe die Hydrolyse nicht verhindern. Die Zugabe von Cu und Ni zeigte ebenfalls keine erhöhte Aktivität oder besondere Erhöhung der Ausbeute an Aromaten unter Kohlenstoffdioxid-Atmosphäre.

4.2.3 Oxidative Aromatisierung von Ethan

4.2.3.1 Thermodynamisches Konzept der oxidativen Aromatisierung mit O_2

Es konnte im vorherigen Abschnitt gezeigt werden, dass das Entfernen von Wasserstoff von der Oberfläche durch Zugabe von Kohlenstoffdioxid nicht realisierbar war. Aus der thermodynamischen Analyse der nicht-oxidativen Aromatisierung folgt, dass die Aromatisierung durch die Dehydrierung gehemmt wird. Die Aromatisierung von Ethen ist bei keiner Temperatur limitiert und läuft über einen großen Temperaturbereich mit vollständigem Umsatz ab. Mit dem nächsten Ansatz wurde versucht sich auf die Bildung von Ethen zu fokussieren. Eine der Problematiken bei der Aromatisierung von Ethan ist, dass hohe Temperaturen benötigt werden. Entsprechend wurden Ansätze zur oxidativen Dehydrierung mit denen der Ethen-Aromatisierung kombiniert. Dieses System besitzt dabei prinzipiell keine thermodynamische Limitierung, allerdings kann Totaloxidation zu Kohlenstoffdioxid stattfinden (vgl. Abbildung 4 40) und damit auch die Bildung von *Hot Spots*. Allerdings kann die Reaktionswärme

durch die nicht-oxidative Dehydrierung von Ethan kompensiert werden, wodurch ein autothermer Prozess entstehen würde.[293]

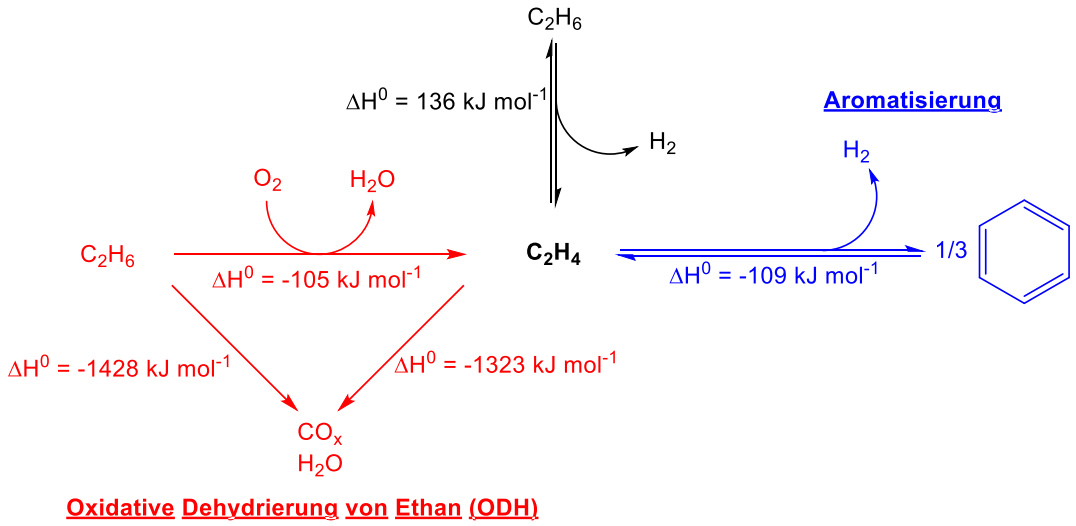

Abbildung 4-40: Konzept zur oxidativen Aromatisierung von Ethan.

Diese oxidative Lösung für die Aromatisierung wurde bereits bei Propan mit Bi-Katalysatoren und Sn-Katalysatoren umgesetzt.[307] Hier wird ein System basierend auf dem selektiven MoVNbTe M1 Katalysator und einer ZSM-5 Komponente vorgeschlagen. Entsprechende Systeme konnten nur in einem Patent in einer Schichtanordnung gefunden werden.[16]

Zunächst wurden thermodynamische Rechnungen durchgeführt, um die oxidative Dehydrierung von Ethan besser beurteilen zu können. Dabei wurde für alle Rechnungen von einem Verhältnis von Ethan zu Sauerstoff von 5 zu 2 ausgegangen. Für die Rechnung wurde von der Dehydrierung von Ethan ausgegangen und der konsekutiven Oxidation von Ethen zu Kohlenstoffdioxid (vgl. Abbildung 4-41).

$$C_2H_6 + 0.5\ O_2 \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_4 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Abbildung 4-41: Reaktionsgleichungen für die oxidative Dehydrierung von Ethan und Totaloxidation von Ethen.

Der Gleichgewichtsumsatz von Ethan liegt im Temperaturbereich von 200 – 600 °C bei etwa 7 – 8 %. Ab 600 °C sieht man mit steigender oxidativer Dehydrierung, dass der Umsatz bis zu 30 % steigt. Dieser Kurvenverlauf lässt sich anhand des Sauerstoffs erklären (vgl. Abbildung 4-42), da für die Totaloxidation von Ethen drei Äquivalente Sauerstoff benötigt werden und für die ODH nur ein halbes Äquivalent Sauerstoff. Dies wird deutlich beim Vergleich beider Reaktionen für sich:

- Oxidative Dehydrierung: bei vollständigem Sauerstoff-Umsatz; 80 % Ethan Umsatz
- Totaloxidation von Ethan: bei vollständigem Sauerstoff-Umsatz; 11 % Ethan-Umsatz

Durch die „fetten“ Bedingungen ist der Umsatz ein guter Indikator, welcher Prozess bevorzugt abläuft. Entsprechend sinkt der Umsatz von einem System, wenn primär Totaloxidation stattfindet und steigt, wenn die oxidative Dehydrierung dominiert.

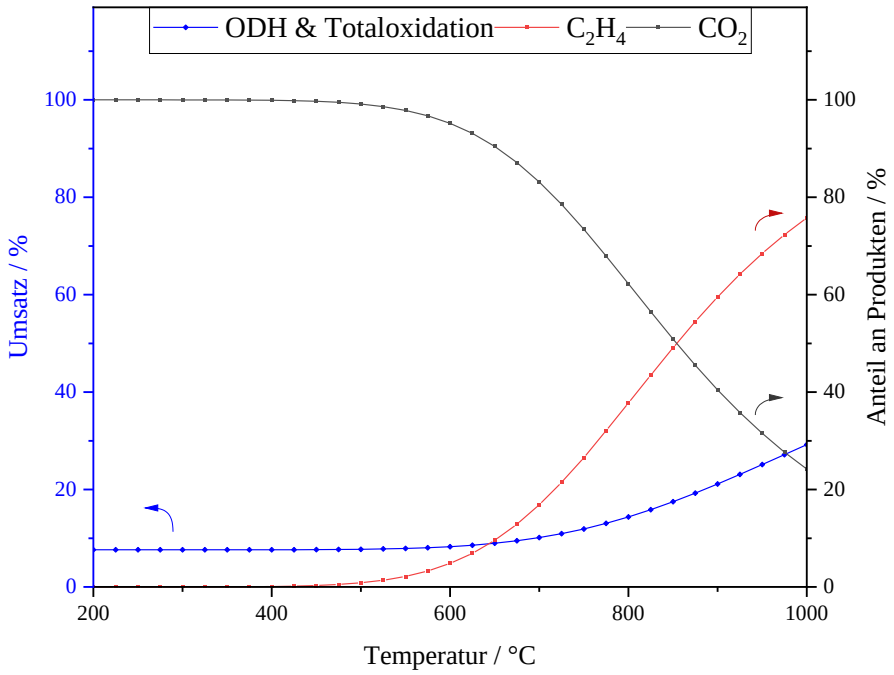

Abbildung 4-42: Gleichgewichtsumsätze gegen die Temperatur bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan mit Totaloxidation. „Fette“ Bedingungen $O_2 : C_2H_6 = 0.4$.

Weiterhin wurde als weitere Reaktion die Aromatisierung von Ethen zu Benzol zu dem oberen Reaktionssystem hinzugezogen (vgl. Abbildung 4-43). Dabei ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 500 °C der Umsatz 38 % und der Benzol-Anteil 42 % entspricht. Entsprechend ist bei höheren Temperaturen die oxidative Aromatisierung sogar thermodynamisch begünstigt. Allerdings ist bei diesem System ein Katalysator wichtig, der selektiv Ethen bildet und die Folgereaktion zu Kohlenstoffdioxid unterbindet.

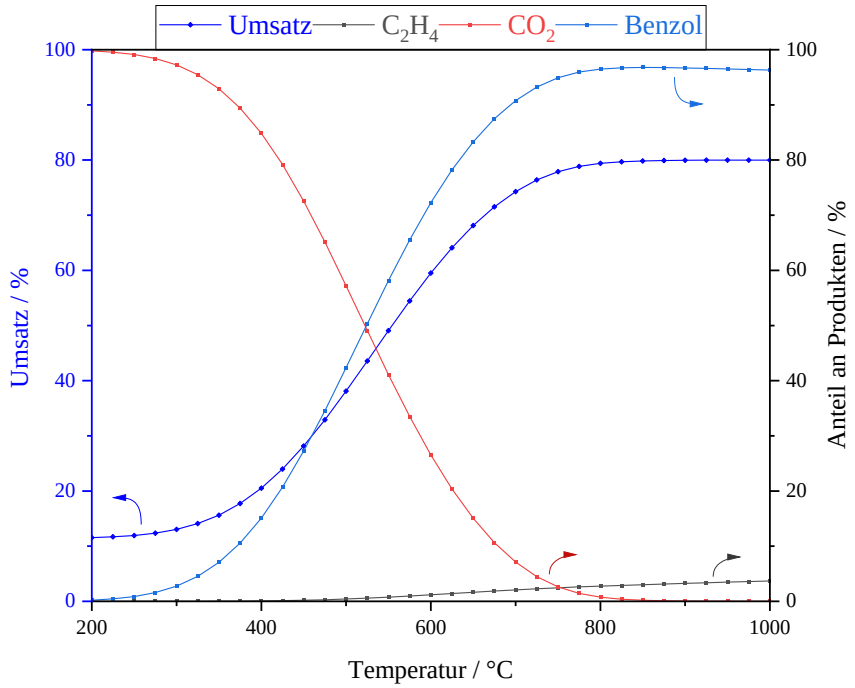

Abbildung 4-43: Gleichgewichtsumsätze gegen die Temperatur bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan mit Totaloxidation und Aromatisierung von Ethen zu Benzol. „Fette“ Bedingungen O_2 : C_2H_6 = 0.4.

4.2.3.2 Einfluss von Verweilzeit und Temperatur auf die ODH von Ethan am MoVNbTeO-Katalysator

Zunächst wurde der erhaltene MoVNbTe-Katalysator auf sein katalytisches Verhalten bei der oxidativen Dehydrierung (ODH) untersucht. Dabei wurde der Einfluss der Verweilzeit und der Temperatur auf die Aktivität und Selektivität betrachtet, um die Ergebnisse der vorliegenden Versuchsanlage mit den Literaturdaten zu vergleichen. Die Verweilzeit wurde analog zu den vorherigen Ansätzen zur Aromatisierung von Ethan variiert. Das Sauerstoff-Ethan Verhältnis wurde zu Beginn dieser Studie bei 0.4 festgesetzt und die Temperatur zunächst bei 380 °C angesetzt.

Der Umsatz steigt mit steigender Verweilzeit von 9.1 % zu 39.5 %. Zusätzlich sinkt die Selektivität von Ethen von 94.4 % zu 90.3 % geringfügig beim Erhöhen der Verweilzeit. Weiterhin konnte ein Anstieg von Kohlenstoffdioxid von 3.7 % zu 6.1 % und bei Essigsäure von 0.9 % zu 1.8 % festgestellt werden. Dementsprechend steigt die Selektivität zu den Folgeprodukten geringfügig mit steigender Verweilzeit. Die Ausbeute an Ethen steigt von 8.6 % zu 35.7 %, sodass beobachtet werden kann, dass eine Erhöhung der Verweilzeit vorteilhaft ist. Entsprechend kann geschlussfolgert werden, dass die ODH bei 380 °C am M1 keine schnelle Reaktion ist in Relation zu den Ergebnissen der nicht-oxidativen Aromatisierung (vgl. Abschnitt 4.2.1.2).

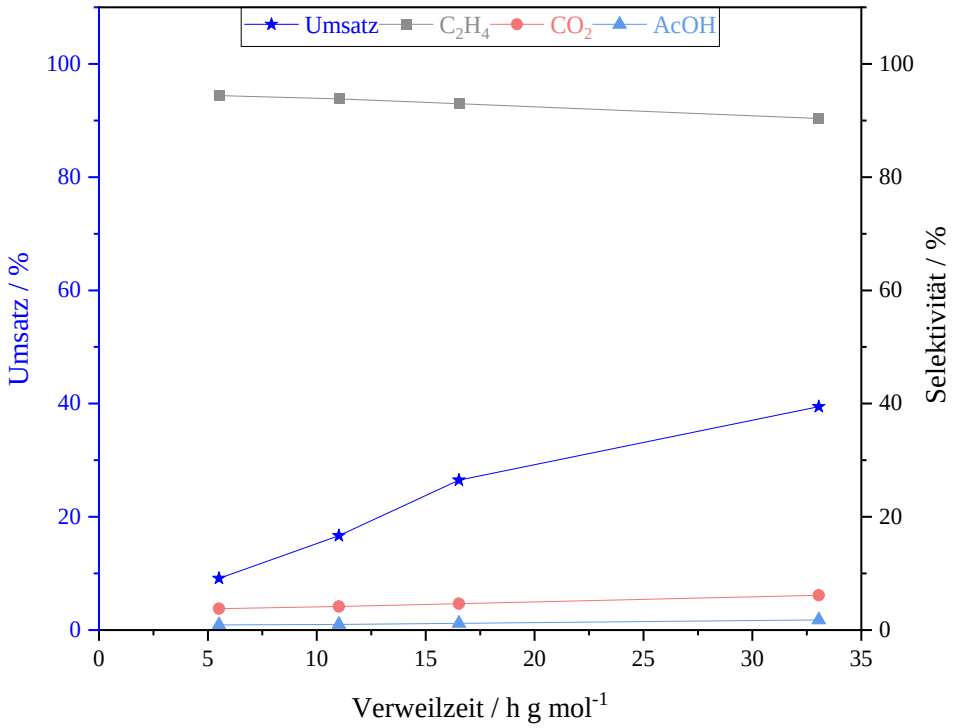

Abbildung 4-44: Aktivität gegen die Verweilzeit am M1 in der ODH von Ethan. T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, M1 / SiO_2 = 40 / 60, TOS = 2 h.

Weiterhin wurde die Variation der Verweilzeit bei einer Temperatur von 420 °C durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Sensitivität auf die Verweilzeit aus den vorherigen Ergebnissen nicht mehr gegeben war. Die Ausbeute von Ethen sinkt in diesem Fall sogar geringfügig von 34.1 % zu 30.3 %. Damit kann festgestellt werden, dass bei 420 °C eine geringe Verweilzeit für eine hohe Ethen-Ausbeute vorteilhaft ist. Dies kann damit erklärt werden, dass bei den höheren Temperaturen die Reaktionen schneller am Katalysator ablaufen und folglich bei langen Verweilzeiten die Totaloxidation von Ethen begünstigt wird.

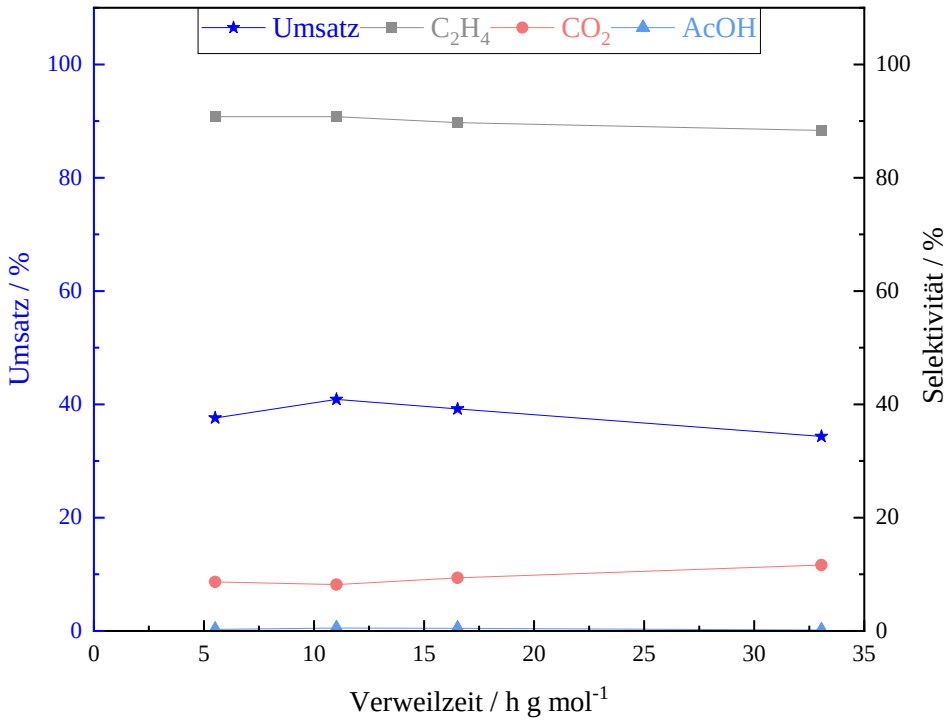

Abbildung 4-45: Aktivität gegen die GHSV an M1 in der ODH von Ethan. T = 420 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6, M1 / SiO_2 = 40 / 60, TOS = 2 h.

Entsprechend konnte gefunden werden, dass der M1 ein interessantes Verweilzeitverhalten vorweist, indem bei 380 °C die Erhöhung der Verweilzeit eine positive Wirkung auf die Ethen-Ausbeute hat und bei 420 °C die Erhöhung der Verweilzeit sich leicht negativ auswirkt. Dabei kann eine gute Ethen-Ausbeute durch eine Kombination von niedrigerer Temperatur und hoher Verweilzeit oder höherer Temperatur und niedriger Verweilzeit erreicht werden. Weiterhin konnte bei Erhöhung der Verweilzeit beobachtet werden, dass die Selektivität von Kohlenstoffdioxid mit sinkendem Umsatz steigt wie es im Rahmen der thermodynamischen Rechnungen dargelegt wurde. Folglich ist bei Verringerung des Umsatzes die Bildung von Kohlenstoffdioxid ein wesentlicher Aspekt.

Die erhaltenen Daten lagen dabei in Bezug auf den Umsatz und die Selektivität in einem ähnlichen Bereich wie bei *Melzer et al.* [17], die dieselben Katalysatoren verwendet haben. Sie erhielten bei einem Umsatz von etwa 30 % eine Ethen-Selektivität von ca. 88 %. Die kleinen Abweichungen können durch ein anderes O_2 : C_2H_6 Verhältnis und andere Verdünnungen des Katalysators erklärt werden. Entsprechend wurden für weitere Arbeiten die erhaltenen Messwerte als Referenz für die ODH genutzt.

4.2.3.3 Einfluss der Verweilzeit auf die oxidative Aromatisierung von Ethan

Im Rahmen der Aromatisierung und der oxidativen Dehydrierung ist deutlich geworden, dass die Verweilzeit ein wichtiger Parameter ist. Dementsprechend wurde dieser Parameter zunächst für eine exemplarische Mischung von M1 und H-ZSM-5 im Verhältnis 50 / 50 verwendet. Die Reaktion wurde bei 380 °C durchgeführt (vgl. Abbildung 4-46). Dabei zeigt sich für alle Verweilzeiten ein steigender Umsatz mit der TOS, der sich einem Grenzwert für alle Messungen nähert. Betrachtet man die

Selektivitäten von BTEX und Kohlenstoffdioxid ist zu erkennen, dass mit steigender Verweilzeit die Selektivität zu beiden steigt. Weiterhin nehmen beide Selektivitäten über die TOS ab, was einen Zusammenhang zwischen beiden Komponenten nahelegt. Es kann vermutet werden, dass das Kohlenstoffdioxid aus der Oxidation der Intermediate der Aromatisierung stammt, da im vorherigen Abschnitt gezeigt werden konnte, dass Ethen in keinem Fall signifikant zu Kohlenstoffdioxid weiteroxidiert wurde. Außerdem ist besonders bei der Verweilzeit 16.5 h g mol^{-1} zu sehen, dass der Umsatz mit sinkender Aromatisierung (S(BTEX)) steigt. Dies kann damit erklärt werden, dass Sauerstoff die Unterschusskomponente ist und durch die Totaloxidation der Intermediate der Ethan-Umsatz limitiert wird. Entsprechend sind die oxidative Dehydrierung von Ethan und die Totaloxidation der Intermediate Konkurrenzreaktionen, wenn die Totaloxidation von Ethen ausgeschlossen wird. Für weitere Parameteroptimierung wurde die hohe Verweilzeit verwendet. Der positive Effekt der Verweilzeit ist in guter Übereinstimmung mit Referenzdaten zur Aromatisierung von Ethen bei der diese den Umsatz von Ethen wesentlich erhöht hat.[57][308]

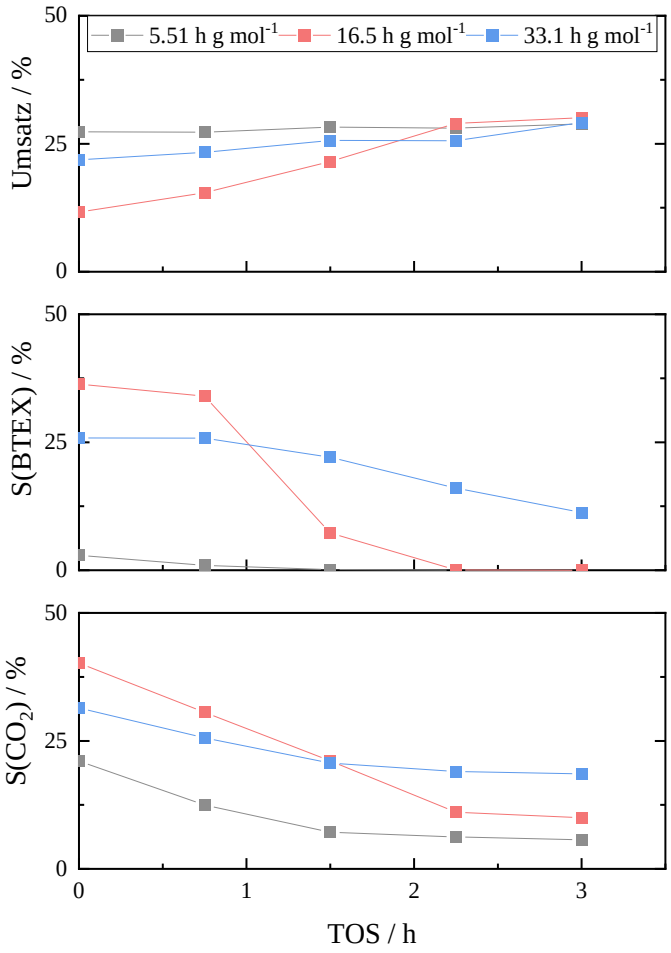

Abbildung 4-46: Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei der oxidativen Aromatisierung auf den Umsatz und die Selektivitäten von BTEX und Kohlenstoffdioxid. T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, M1 / H-ZSM-5 = 50 / 50.

4.2.3.4 Einfluss des MoVNbTeO-Anteils auf die oxidative Aromatisierung von Ethan

Als nächster Parameter wurde die Menge an M1 und H-ZSM-5 variiert, da das Verhältnis von Dehydrierkatalysator zu Zeolithen einen starken Einfluss auf die Ausbeute an Aromaten hat.[155] Hierzu wurden Mischung von 5 / 95 bis 90 / 10 an M1 / H-ZSM-5 untersucht. Dabei zeigt sich, dass das Optimum in Bezug auf die Selektivität an Aromaten zwischen 40 / 60 und 60 / 40 liegt (vgl. Abbildung 4-47). Dabei fällt im optimalen Bereich die Selektivität von Ethen signifikant ab und die Selektivität der BTEX-Aromaten steigt auf einen Wert von ca. 30 %. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass der Umsatz mit steigendem Gehalt an M1 steigt. Dabei konnte keine Mischung den Umsatz des reinen M1 erreichen. Bei jeder Zugabe von H-ZSM-5 wurde eine Selektivität von Kohlenstoffdioxid zwischen 31.1 % und 19.9 % gefunden. Diese Selektivität nahm mit steigendem Gehalt an M1 ab.

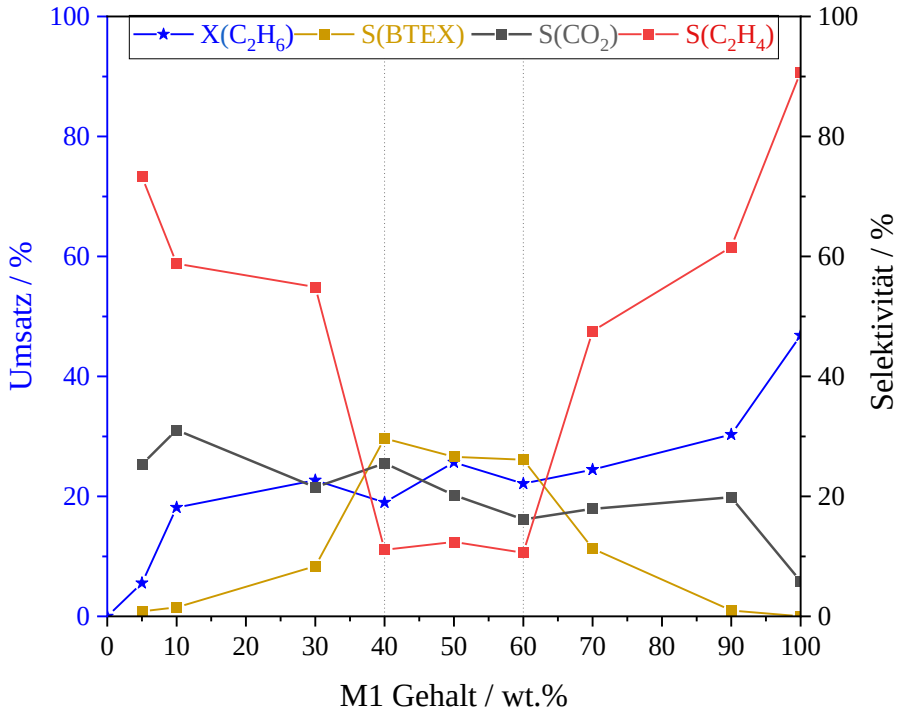

Abbildung 4-47: Umsatz und Selektivitäten gegen den Gehalt an M1 im gemischten Katalysator (M1 + H-ZSM-5). TOS = 0.75 h; T = 380 °C; τ = 33.1 h g mol^{-1}; Si / Al = 12.5; O_2 : C_2H_6 = 0.4.

Im weiteren wurden die optimalen Mischungen im Bereich von 40 – 60 wt.% an M1 mit Laufzeiten bis zu 6 h untersucht. Dabei konnte für alle Fälle ein steigender Umsatz mit der Zeit festgestellt werden. Der Umsatz näherte sich dabei asymptotisch dem Umsatz des M1 an. Dabei war es deutlich, dass der Umsatz steigt, wenn die BTEX-Selektivität abnimmt. Die Selektivität war bei allen drei Mischungen ähnlich mit 26 %. Die Mischung von 40 / 60 zeigte im Gegensatz zu den anderen die längste Lebensdauer in Bezug auf die Aromaten. Der Umsatz stieg entsprechend am langsamsten von allen drei Mischungen an über die TOS an.

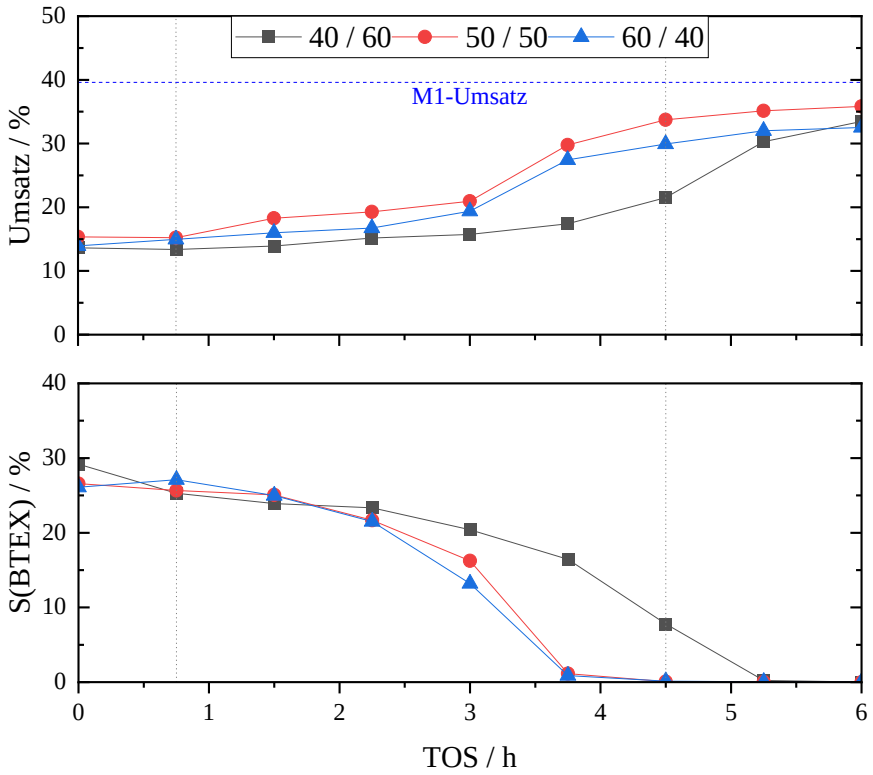

Abbildung 4-48: Umsatz und S(BTEX) gegen TOS für die Mischung 40 / 60. 50 / 50 und 60 / 40. M1 + H-ZSM-5, T = 380 °C; τ = 33.1 h g mol^{-1}; O_2 : C_2H_6 = 0.4.

Die Verteilung der Produkte wurde bei TOS = 0.75 h und 4.5 h verglichen. Bei TOS = 0.75 h konnte für die drei Mischungen ähnliche Selektivitäten für die Aromaten von 25 – 27 % erhalten werden. Weiterhin wurde ein signifikanter Teil an Kohlenwasserstoffen mit $C_{3\text{-}8}$ identifiziert. Dabei zeigte die Mischung mit 50 zu 50 die höchste Selektivität zu Propan. Entsprechend konnte bei diesem Messpunkt die geringste Selektivität zu Kohlenstoffdioxid festgestellt werden. Dies impliziert eine weitere Abhängigkeit zwischen Propan, BTEX und Kohlenstoffdioxid. Das Propan und die anderen Alkane bilde sich dabei vor allem durch Hydrid-Transfer Prozesse (vgl. Abbildung 2-5), wodurch die Bildung von Wasserstoff marginal ist. Die Ethen-Selektivität war in allen drei Fällen gering mit 6 – 9 %.

Nach 4.5 h verändert sich die Selektivität wesentlich. Die Mischungen 50 / 50 und 60 / 40 zeigen nur noch oxidative Dehydrierung mit einer vergleichsweise hohen Kohlenstoffdioxid-Selektivität über 12 % (vgl.Abbildung 4-49; M1: 6.1 %). Für die Mischung 40 / 60 konnte neben den BTEX-Aromaten eine wesentliche Menge an Kohlenwasserstoffen $C_{3\text{-}8}$ identifiziert werden mit insgesamt 21 %. Die BTEX-Selektivität stellt hierbei nur noch ein Nebenprodukt mit 8 % dar. Der Hauptanteil ist Ethen mit 49 %. Somit ist in dieser Messung der Übergang von der Aromatisierung zur Oligomerisierung zur oxidativen Dehydrierung ersichtlich. Außerdem fällt auf, dass beim Übergang von den Messungen bei 0.75 h zu 4.5 h, die Kohlenstoff-Selektivität in allen drei Fällen abnimmt.

Anhand dieser Messungen ist davon auszugehen, dass der Mechanismus unabhängig von der Mischung ist und die Änderungen unter den Mischungen sich ähnlich verhalten. Weiterhin kann die Vermutung

bestätigt werden, dass Kohlenstoffdioxid in einem Zusammenhang zu Propan bzw. den Kohlenwasserstoffen steht. Damit bestätigt sich Hypothese, dass das Kohlenstoffdioxid aus der Oxidation der intermediären Kohlenwasserstoffe ist.

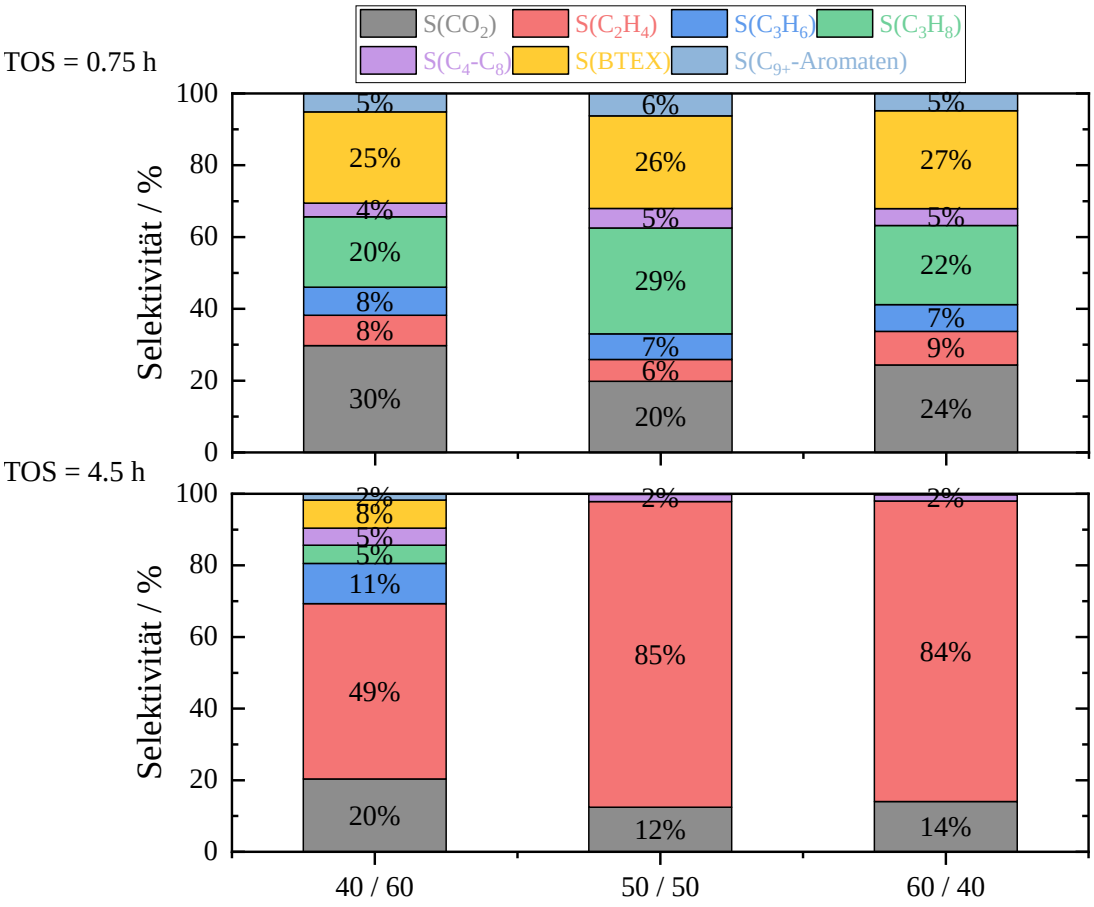

Abbildung 4-49: Selektivitäten für die Mischung 40 zu 60, 50 zu 50 und 60 zu 40. ; T = 380 °C; τ = 33.1 h g mol^{-1}; O_2 : C_2H_6 = 0.4.

Unter der Annahme, dass der Mechanismus sich unter den nicht Mischungen unterscheidet, wurde ein Umsatz-Selektivität Diagramm aus den Messdaten erstellt (vgl. Abbildung 4-50). In der Darstellung wird deutlich, wie mit steigendem Umsatz die Selektivität zu den Aromaten, den Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffdioxid absinkt. Dabei können nicht nur die Intermediate mit dem Sauerstoff reagieren, sondern auch die Alkane, die beim Hydrid-Transfer entstehen (z.B. Propan). Anhand des Produktspektrums kann in diesem Fall darauf geschlossen werden, dass nur Ethen-Aromatisierung abläuft, da signifikante Mengen an Kohlenwasserstoffen nur bei Alken-Aromatisierung an H-ZSM-5 beobachtet werden konnten.[33]

Die Limitierung des Ethan-Umsatzes während der Aromatisierung kann über den Sauerstoff erklärt werden. Die Oxidation der Kohlenwasserstoffe verbraucht dabei eine Menge des Sauerstoffs, die prinzipiell für die oxidative Dehydrierung benötigt wird. Eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts könnte

entweder zu einer höheren Aktivität führen oder die Selektivität noch weiter zum Kohlenstoffdioxid verschieben.

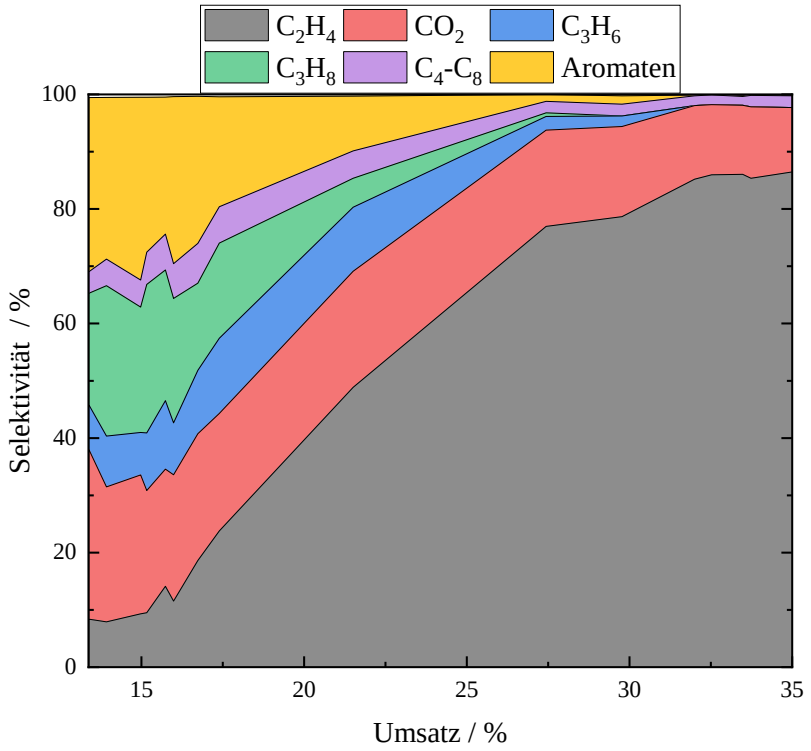

Abbildung 4-50: Selektivität gegen Umsatz für die oxidative Aromatisierung von Ethan an Mischungen aus M1 und H-ZSM-5 (40 / 60; 50 / 50; 60 / 40).

Bei der Charakterisierung der Mischungen zeigte sich, dass die Proben im optimalen Bereich die größte Koksbeladung relativ zur Zeolithmenge hatten (vgl. Abschnitt 4.1.3.2, Tabelle 4-5). Der Abbau des M1 war bei allen Proben bei relativer Betrachtung ähnlich, sodass die Deaktivierung des M1 in allen Fällen vergleichbar war. Entsprechend konnte eine Korrelation zwischen der relativen Koksbeladung und Aktivität in der oxidativen Aromatisierung hergestellt werden.

4.2.3.5 Einfluss der Temperatur und des Si / Al-Verhältnisses auf die oxidative Aromatisierung von Ethan

Im Weiteren wurden mit den optimierten Verweilzeiten und Mischungsverhältnissen die Temperatur und das Si / Al-Verhältnis variiert (vgl. Abbildung 4-51). Die Erhöhung der Temperatur führt bei gleichen Si / Al-Verhältnis zu keiner signifikanten Veränderung. Die Selektivität von Kohlenstoffdioxid sinkt mit steigender Temperatur und die Selektivität von BTEX steigt. Zusätzlich ist bei steigendem Si / Al-Verhältnis zu sehen, dass der Umsatz sich nur bei Si / Al = 45 bei den Temperaturen unterscheidet. Bei weiterer Erhöhung des Si / Al-Verhältnisses verhalten sich die Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen gleich. Es ist deutlich, wenn man die Selektivität von Ethen und BTEX betrachtet, dass mit steigendem Si / Al-Verhältnis die Aromatisierung ab einem Si / Al-Verhältnis von 90 nicht mehr

abläuft und die oxidative Dehydrierung dominiert. Die Selektivität von Kohlenstoffdioxid sinkt mit steigendem Si / Al-Verhältnis für 380 °C. Für 400 °C und 420 °C erreicht diese einen Peak bei Si /Al = 45. Die Werte bei Si / Al = 12.5, 45, 200 verhalten sich bei 400 °C ähnlich. Bei 420 °C ist eine Erhöhung der Selektivität mit steigendem Si / Al-Verhältnis zu erkennen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der oxidativen Aromatisierung das optimale Si / Al-Verhältnis bei 12.5 liegt und die Aromaten-Selektivität bei 420 °C am höchsten war. Der positive Effekt des Si / Al-Verhältnisses wurde durch DFT-Rechnungen von *Jin et al.*[308] und katalytischen Versuchen von *Bonnin et al.* zur Aromatisierung von Ethen bestätigt[57].

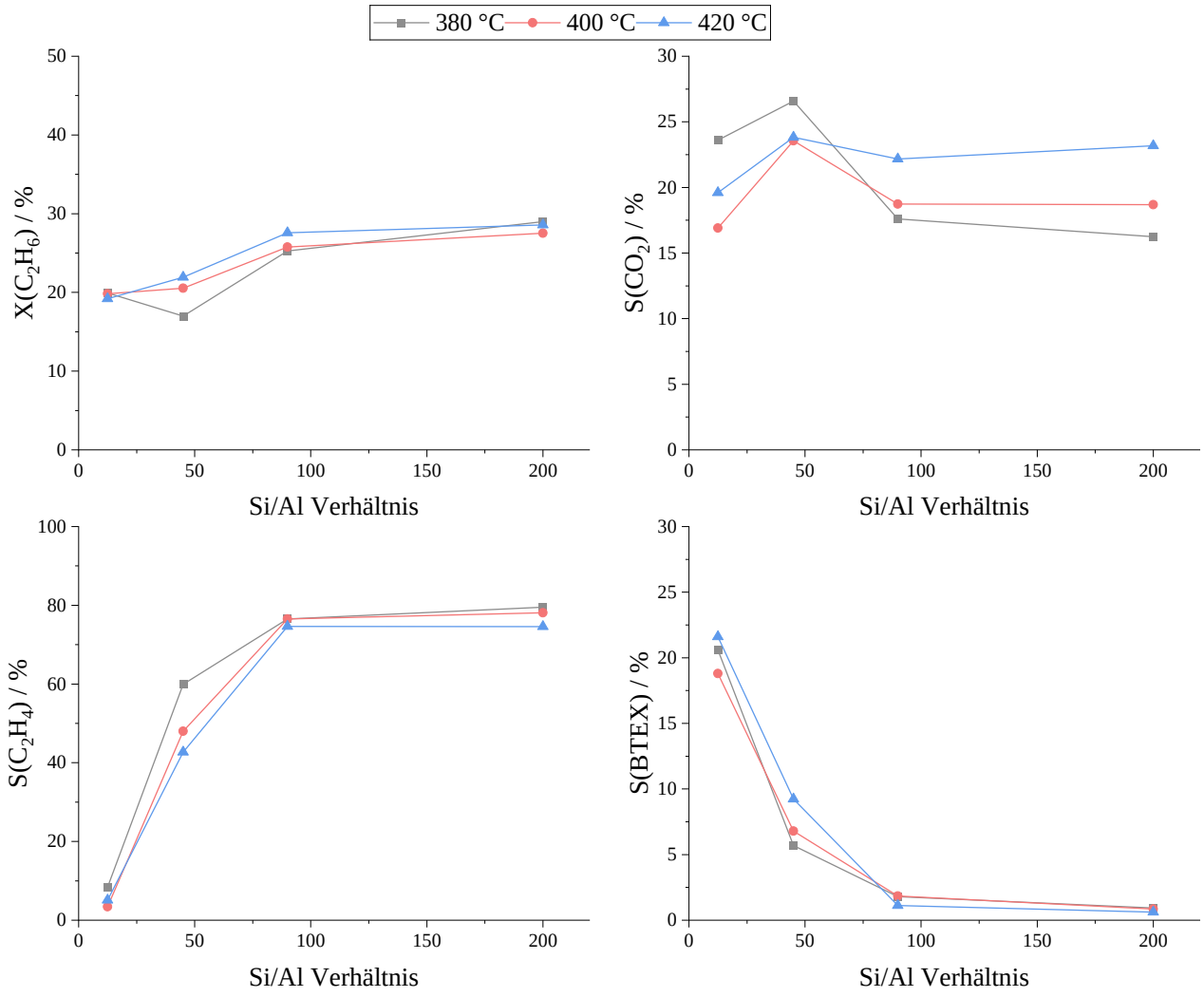

Abbildung 4-51: Einfluss der Temperatur (380 °C, 400 °C, 420 °C) und des Si / Al-Verhältnisses (12.5, 45, 90, 200) bei der oxidativen Aromatisierung von Ethan mit M1 + H-ZSM-5 Mischungen. 40 / 60 (M1 / H-ZSM-5), m_{Kat} = 300 mg, TOS = 1.5 h, $O_2 : C_2H_6$ = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

4.2.3.6 Regenerationsversuche des M1+H-ZSM-5 Katalysators

Im Anschluss an die Optimierung der Reaktionsparameter wurde untersucht, ob eine Regeneration des Katalysators unter Reaktionsbedingungen möglich ist. Hierzu wurde der Katalysator unter optimierten Bedingungen in der oxidativen Aromatisierung betrieben. Dann wurde das Ethan aus dem Eduktstrom weggeschaltet und bei 380 °C nur noch Luft über den Katalysator geleitet. Diese Regeneration wurde für 4 h durchgeführt und das Ethen dem Eduktstrom wieder zugegeben. Dieser Prozess wurde ein weiteres Mal wiederholt, sodass drei Reaktionsphasen (Phase 1, 2, 3) und zwei Regenerationsphasen durchlaufen wurden.

Der Umsatz steigt in der ersten Phase kontinuierlich an und nähert sich einem Grenzwert von 30.6 % an (vgl. Abbildung 4-52). Dabei ist ein signifikanter Anstieg im Umsatz ab einer TOS von 4.5 h deutlich. Die Selektivität der BTEX-Aromaten sinkt im Laufe der ersten Phase von 27.7 % auf 0.1 %. Ein signifikanter Abfall tritt dabei nach 4.5 h ein. Der gegenläufige Trend konnte bei der Selektivität von Ethen beobachtet werden von 11.9 % zu 84.2 %. Die Selektivität von Kohlenstoffdioxid sinkt zu Beginn der Reaktion stark und erreicht ab 2.25 h einen Wert von 18.8 %. Ab 5 h ist ein Absinken mit einem gleichzeitigen starken Anstieg in der Ethen-Selektivität zu erkennen. Dies hängt mit der bereits zuvor genannten Oxidation der Kohlenwasserstoffe aus der Aromatisierung zusammen.

In der zweiten Phase ist ein konstanter Umsatz bei ca. 32 % zu erkennen. Die Selektivitäten von Ethen steigen nach dem ersten Messpunkt auf einen konstanten Wert zwischen 84 und 85 %. Die Kohlenstoffdioxid-Selektivität sinkt kontinuierlich von 13 % auf 10 %. Die BTEX-Selektivität erreicht zu keinem Zeitpunkt einen Wert über 1 %. Entsprechend lässt sich folgern, dass die Zeolith-Komponente in erste Phase vollständig desaktiviert wurde und durch eine Regeneration bei 380 °C die initiale Aktivität nicht wieder hergestellt werden konnte. In der dritten Phase konnten keine Unterschiede zu dem katalytischen Verhalten in der zweiten Phase festgestellt werden. Damit läuft ab der zweiten Phase nur noch die oxidative Dehydrierung von Ethan ab. Die Aktivität und Selektivität der M1-Komponente ist dabei sehr konstant, allerdings konnten die Referenzwerte des M1 nicht erreicht werden (vgl. Abbildung 4-52Abbildung 4-44):

- Referenz: X = 39.5 %; $S(C_2H_4)$ = 90.3 %; $S(CO_2)$ = 6.1 %.
- Dritte Phase: X = 33.3 %; $S(C_2H_4)$ = 10.1 %; $S(CO_2)$ = 10.1 %.

Dieses katalytische Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit den XPS-Messungen, bei denen zwar die Ausgangszusammensetzung an der Oberfläche wiederhergestellt werden konnte, allerdings ein signifikanter Teil des Tellurs als Te^0 vorlag (19 %) (vgl. Tabelle 4-7). Entsprechend kann gefolgert werden, dass während der Regeneration in Luft oder während der ODH unter fetten Bedingungen das Te^{4+} zu Te^0 reduziert wird. Weiterhin konnte auch eine signifikante Oxidation des Te^{4+} zu Te^{6+} (16 %) festgestellt werden. Die Unterschiede zwischen der Referenz und der Regenerationsmessung lassen sich anhand von Abbauprozessen im M1 erklären. Diese Abbauprozesse konnten durch eine verringerte Abbaustufe des M1 in TG-Messungen bestätigt werden. Außerdem konnte beobachtet werden, dass

während der Regeneration kein Koks oxidiert wurde, da die Abbaustufe analog zu einer Vergleichsmessung war (vgl. Tabelle 4-8). Durch die XRD (vgl. Abbildung 4-15) und ^{27}Al-MAS-NMR-Messungen (vgl. Abbildung 4-16) konnte der Beginn der Dealuminierung des Zeolithen festgestellt werden. Dieser Abbauprozess kann durch das entstehende Wasser und durch die Bildung von Carbonsäuren aus der Oxidation der Kohlenwasserstoff erklärt werden.

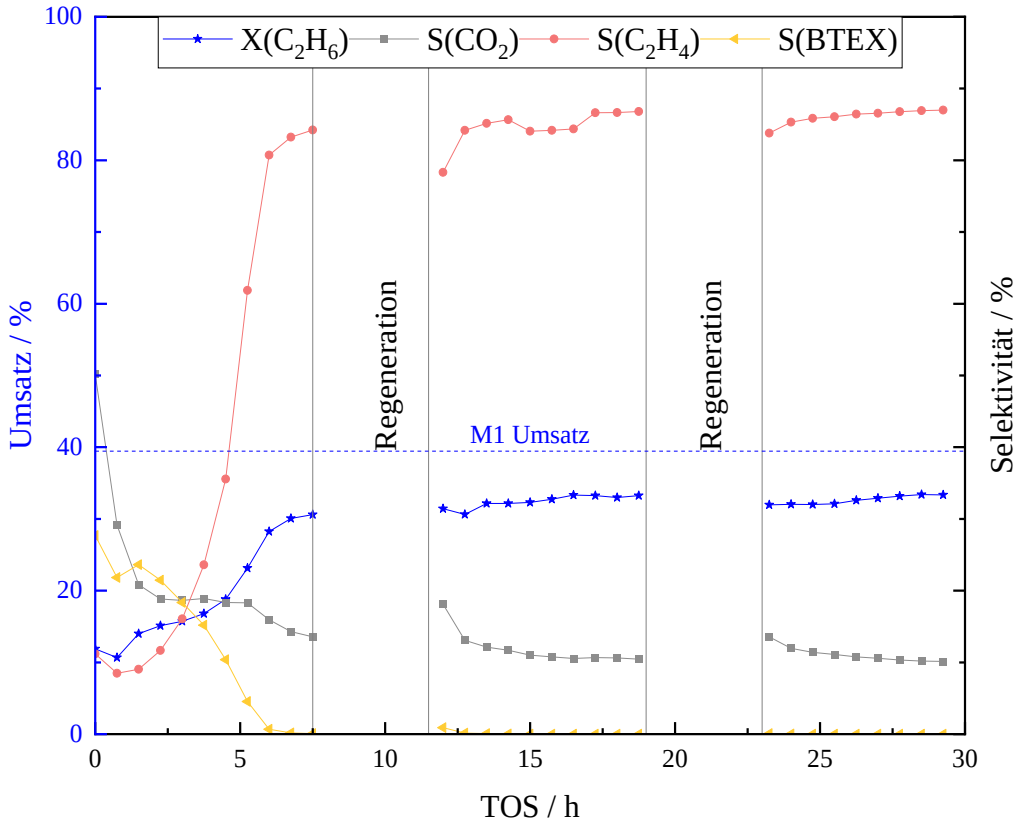

Abbildung 4-52:Umsatz und Selektivität bei Regenerationsversuchen an M1 + H-ZSM. 40 / 60 (M1 / H-ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

4.2.3.7 Einfluss von modifiziertem H-ZSM-5 auf die oxidative Aromatisierung von Ethan

Im Weiteren wurde der Einfluss verschiedener Modifikatoren auf dem Zeolithen in der oxidativen Aromatisierung untersucht. Dabei fällt auf, dass der Umsatz über den Verlauf der Reaktion bei Zn, Fe, Ni, Ga und dem unmodifizierten Zeolithen über die Zeit zunimmt (vgl. Abbildung 4-53). Die Werte steigen bei diesen modifizierten Systemen wesentlich stärker als bei dem H-ZSM-5 und erreichen nach 4.5 h fast den Umsatz vom M1. Besonders bei der Zn-haltigen Probe ist dieser Trend sehr stark zu erkennen. Dabei sind zudem die Ausgangswerte bei den modifizierten Proben mit ca. 20 % höher als der Referenzwert mit ca. 13 %. Die Cu- und Pt-haltigen Proben zeigen im Gegensatz dazu einen konstanten Umsatz. Somit kann festgehalten werden, dass die Modifikation mit Zn, Fe, Ni oder Ga einen positiven Effekt auf den Umsatz hat.

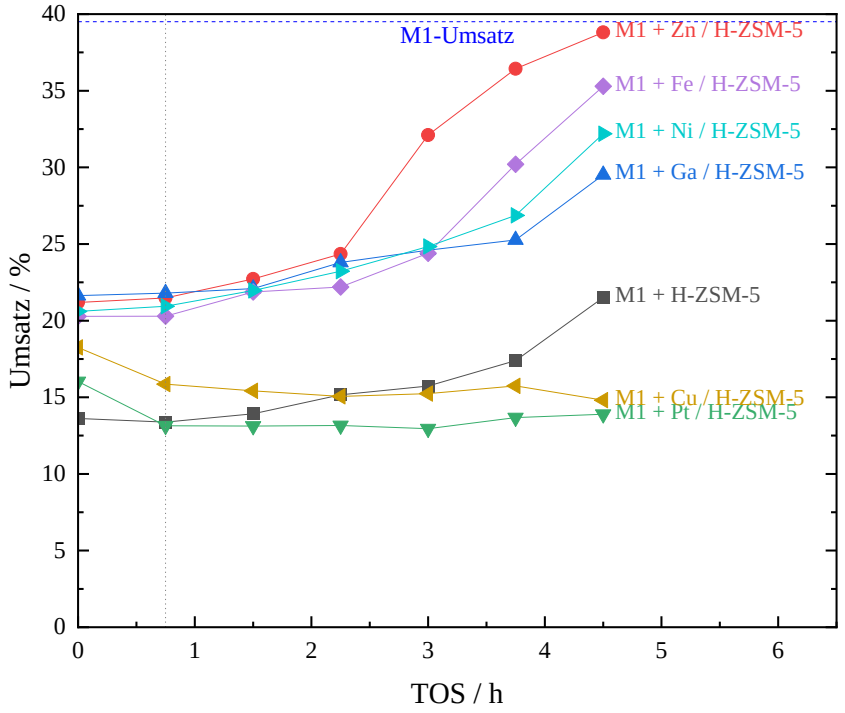

Abbildung 4-53: Umsatz gegen TOS für physikalische Mischungen aus M1 und modifizierten Zeolithen. M1 + H-ZSM. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Die Selektivitäten wurden zu Beginn der Reaktion bei 0.75 h betrachtet, da dort die Umsätze der verschiedenen modifizierten Proben ähnlich waren (vgl. Abbildung 4-54). Zunächst wurden die typischen Modifikatoren Zn, Ga, und Pt gegen die Referenz verglichen. Dabei zeigt sich, dass der Zn-Katalysator eine ähnliche Aromatenselektivität wie die Referenz besitzt. Der wesentliche Unterschied besteht in der Selektivität zu Ethen, Propan und Kohlenstoffdioxid. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass Zn (verschiedene Zentren) die Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe zu Aromaten katalysiert und damit als Konkurrenzreaktion zum Hydrid-Transfer steht (Propan). Der Ga-Katalysator zeigte nur eine erhöhte Selektivität zu den BTEX-Aromaten und die Selektivitäten der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind niedriger ausgefallen gegenüber der Referenz. Somit ist der Effekt von Ga auf die Reaktion deutlich größer als bei Zn. Weiterhin wurde bei dem Pt-haltigen Katalysator festgestellt, dass wesentlich mehr Kohlenstoffdioxid gebildet wird als bei der Referenzprobe (30 % vs 68 %). Die Selektivität aller Kohlenwasserstoffe (aliphatisch, aromatisch) sank entsprechend. Dies lässt sich daran erklären, dass Pt^0 in diesem Fall als Oxidationskatalysator wirkt und die Totaloxidation von Ethan fördert.[309][310]

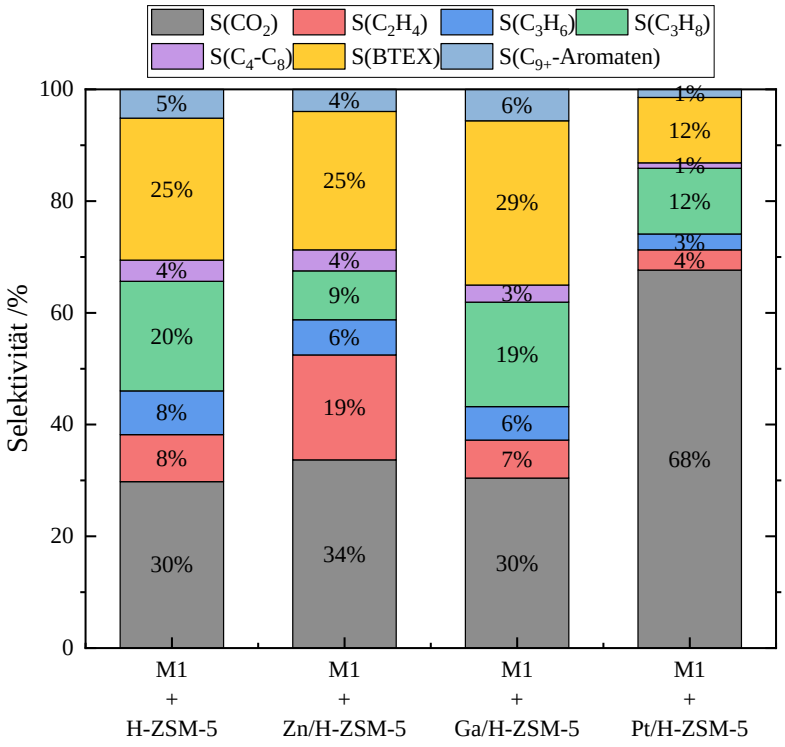

Abbildung 4-54: Selektivität der Produkte für M1 + H-ZSM-5 sowie Zn-, Ga- und Pt-modifizierten Zeolithen bei TOS = 0.75 h. M1 + ZSM. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, TOS = 0.75 h, O_2 : C_2H_6 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

In den anderen Fällen für Fe, Cu und Ni ist zu erkennen, dass die Selektivität zu aromatischen Kohlenwasserstoffen des Fe- und Ni-Katalysators ähnlich der Referenz ist. Allerdings wurde durch diese Modifikatoren auch eine erhöhte Selektivität von Kohlenstoffdioxid beobachtet. Weiterhin wurde mehr Ethen und weniger Propan für diese beiden Materialien festgestellt. Dies kann mit einer zusätzlich erhöhten Oxidation der intermediären Kohlenwasserstoffe durch Fe und Ni erklärt werden.

Bei dem Cu-Katalysator ist zu erkennen, dass dieser die Oxidation von Ethan fördert. Damit verhalten sich der Cu- und Pt-Katalysator ähnlich. Eine erhöhte Selektivität von aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte in keinem der beiden Fälle beobachtet werden.

In keinem Fall konnte eine Absenkung der Bildung von Kohlenstoffdioxid festgestellt werden. Nur im Fall von Ga konnte eine Erhöhung der Aromaten beobachtet werden. Entsprechend ist ersichtlich, dass sich die Selektivität der Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffdioxid nur durch Zugabe der Modifikatoren verändern. Dies kann damit zusammenhängen, dass zum einen die Dehydrierung an den neuen Metallzentren stattfinden kann und zum anderen die intermediären Alkene leicht zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden können.

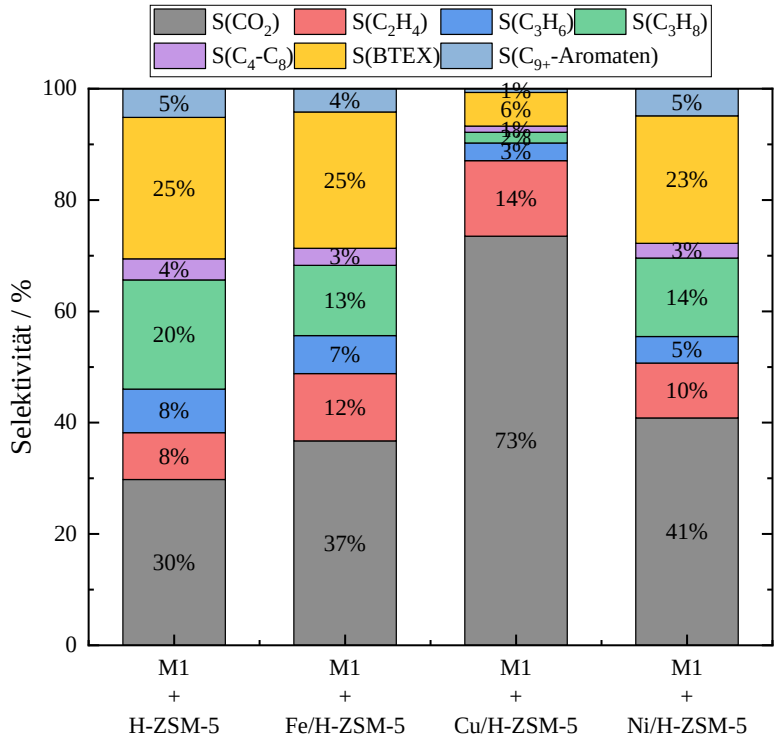

Abbildung 4-55: Selektivität der Produkte bei TOS = 0.75 für M1 + H-ZSM-5 sowie Fe-, Cu- und Ni-modifizierten Zeolithen. M1 + ZSM. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, TOS = 0.75 h, $O_2 : C_2H_6 = 0.4$, $\tau = 33.1$ h g mol^{-1}.

Dabei muss für einen sinnvollen Vergleich zwischen Referenz und den Modifikatoren die Ausbeute berücksichtigt werden (vgl. Tabelle 4-12). Die Ausbeute der BTEX-Aromaten steigt durch die Modifikatoren an: Ga > Zn > Fe > Ni. Dabei wurde nach 4.5 h festgestellt, dass die oxidative Dehydrierung für Zn, Fe und Ni die dominierende Reaktion ist. Trotz der initialen hohen Ausbeuten an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist durch die kurze Lebensdauer der Katalysatoren fragwürdig, ob diese als bessere Katalysatoren für die oxidative Aromatisierung gesehen werden können. Im Fall von Ga konnte nach 4.5 h noch eine höhere Ausbeute an BTEX gegenüber der Referenz erkannt werden. Dementsprechend konnte aus der Versuchsreihe für Modifikatoren Ga als Kandidat für die oxidative Aromatisierung ausgemacht werden. Ein weiterer Erklärungsansatz wäre, dass das entstehende Kohlenestoffdioxid bzw. Wasser förderlich für die Aromatisierung ist. Dies wurde an Ga-P / H-ZSM-5 Katalysatoren durch *Gomez et al.* gezeigt.[11]

Im Zusammenhang mit der Charakterisierung konnte bei den XPS-Ergebnissen abgeleitet werden, dass sich bei allen Proben die Oberflächenzusammensetzung verändert hat (vgl. Tabelle 4-10). Bei Pt konnte eine Anreicherung von Mo gegenüber der Referenz festgestellt werden. Weiterhin zeigten Pt und Cu ein Absinken des Te-Gehalts an der Oberfläche, welcher mit der Totaloxidation der beiden Katalysatoren verknüpft sein kann. Trotzdem konnte eine starke Reduktion von Te^{4+} zu Te^{0} erkannt werden. Betrachtet man die beiden aktivsten Fälle mit Zn und Ga, unterscheiden sich beide Materialien stark in Bezug auf die Oxidationsstufen der Spezies bei gleicher Oberflächenzusammensetzung. Hierbei konnte bei Zn der

geringste Anteil an Te^0 mit 8 % gemessen werden. Dabei hat sich die relative Menge an V^{5+} um nur 7 % erhöht. Entsprechend konnte für Zn die geringste Veränderung des M1 festgestellt werden. Bei Ga hingegen wurde sowohl die Oxidation von Te^{4+} zu Te^{6+} beobachtet sowie eine hohe Menge an Te^0 mit 28 %. Außerdem konnte eine Erhöhung der V^{5+}-Spezies um 22 % beobachtet werden. Möglicherweise ist die Erhöhung des V^{5+} Anteils der Grund für die erhöhte Aktivität gegenüber den anderen Materialien. Allerdings konnten bei dem Fe-Katalysator ähnliche Verteilungen der Oxidationsstufen in Bezug auf V und Te ermittelt werden. Somit ist keine eindeutige Zuweisung zwischen katalytischer Aktivität und Änderungen im M1 möglich.

Weiterhin wurde bei den TG-Messungen festgestellt, dass die Oberflächenzusammensetzung und die Oxidationsstufen nicht unmittelbar mit Abbaustufen zusammenhängen. Dabei konnte für Zersetzung des M1 bei Zn eine Menge von 36.9 wt.% und bei Ga von 23.3 wt.% ermittelt werden. Der Vergleichswert eines Katalysators aus M1 und H-ZSM-5 nach oxidativen Aromatisierung lag hierfür bei 25.0 wt.%, der keine starken Veränderungen im XPS zeigte. Somit lag der Wert für Zn deutlich über dem der Referenz, was eine geringe Deaktivierung des M1 impliziert. Dieser Vermutung passt zu der hohen Aktivität des M1 am Ende der Messung gegenüber allen anderen Proben (vgl. Abbildung 4-53). Die Oxidation der Koksablagerungen zeigte ebenfalls einen interessanten Trend: Fe, Ni > H-ZSM-5, Ga > Zn > Cu > Pt (vgl. Tabelle 4-11). Pt und Cu hatten auf Grund der Totaloxidation eine entsprechend geringe Ablagerung nach der Reaktion. Fe und Ni könnten eine stärkere Wechselwirkung mit den Koks-Vorstufen haben, wodurch die Koksbildung begünstigt wird. Weiterhin könnte im Fall von Ga und Zn der Wasserstoff schneller desorbiert werden und dadurch die Kohlenwasserstoffe schneller zu Aromaten umgesetzt werden. Es ist davon auszugehen, dass durch die Imprägnierung der Metallsalze die Anzahl der Säurezentren in den Proben unterschiedlich ist.

Die Diffraktogramme der Proben zeigen nach den katalytischen Messungen ähnliche Reflexmuster wie bei dem regenerierten Katalysator. Die Reflexintensitäten für den M1 haben abgenommen, was in Kombination mit den Ergebnissen der XPS-Messungen für die Abbau der M1-Struktur spricht. Zusätzlich konnte die signifikante Abnahme der ZSM-5 Reflexe beobachtet werden, womit eine Dealuminierung des Zeolithen angenommen werden muss. Diese Veränderung konnte in mittels ^{27}Al-MAS-NMR nachgewiesen werden, womit der Beginn einer Dealuminierung gezeigt wurde (vgl. Abbildung 4-19; Abbildung 4-20).

Tabelle 4-12: Zusammenfassung der Umsätze und Ausbeuten bei TOS = 0.75, 4.5 h für M1 + H-ZSM-5 sowie die Zn, Ga, Fe und Ni-modifizierten Katalysatoren.

	H-ZSM-5	H-ZSM-5	Zn	Zn	Ga	Ga	Fe	Fe	Ni	Ni
TOS / h	0.75	4.5	0.75	4.5	0.75	4.5	0.75	4.5	0.75	4.5
X / %	13.3	21.5	21.4	38.8	21.7	29.5	20.2	35.2	20.9	32.1
Y(CO_2) /%	3.9	4.3	7.2	4.4	6.5	6.0	7.4	5.5	8.0	6.3
Y(C_2H_4) / %	1.1	10.5	4.0	33.6	1.4	15.2	2.4	29.2	1.9	23.1
Y(C_3H_6) / %	1.0	2.4	1.3	0.0	1.2	3.3	1.3	0	0.9	1.2
Y(C_3H_8) / %	2.6	1.0	1.8	0.0	4.0	1.1	2.5	0	2.7	0
Y(C_4-C_8) / %	0.5	1.0	0.8	0.6	0.6	1.0	0.6	0.3	0.5	0.5
Y(BTEX)/ %	3.3	1.6	5.3	0.0	6.3	2.1	4.9	0.1	4.5	0.5
Y(C_{9+}-Arom.) / %	0.6	0.3	0.8	0.0	1.2	0.3	0.8	0.0	0.9	0.1

4.2.3.8 Fazit und Vergleich der oxidativen Aromatisierung mit der nicht-oxidativen Aromatisierung

Abschließend werden die Ergebnisse aus der nicht-oxidativen Aromatisierung und der oxidativen Aromatisierung miteinander verglichen (vgl. Abbildung 4-56). Hierbei zeigt sich, dass die nicht-oxidative Aromatisierung bei 600 °C deutlich höhere Ausbeuten der BTEX-Fraktion erzielt als die anderen Ansätze. Vergleicht man allerdings die Ergebnisse aus der nicht-oxidativen Aromatisierung bei 500 °C konnten ähnliche Ausbeuten an Aromaten durch das oxidative Zn-System und höhere Ausbeuten durch das oxidative Ga-System erreicht werden. Diese Gegenüberstellung zeigt dabei das Potential der oxidativen Aromatisierung, da bei einer Differenz von 120 °C bessere Ausbeuten erhalten werden konnten. Die oxidative Aromatisierung erzeugt eine größere Menge an Kohlenwasserstoffen zwischen C_3-C_8 gegenüber der nicht-oxidativen Variante. Diese könnten durch weitere Umsetzung oder Rezyklisierung zu weiteren Aromaten umgesetzt werden. Die nicht-oxidative Variante hat den Vorteil den Wasserstoff als Koppelprodukt zu erhalten. Prinzipiell könnte ein Teil des Wasserstoffs verbrannt werden, um die notwendige Energie für die Reaktion zu erhalten.

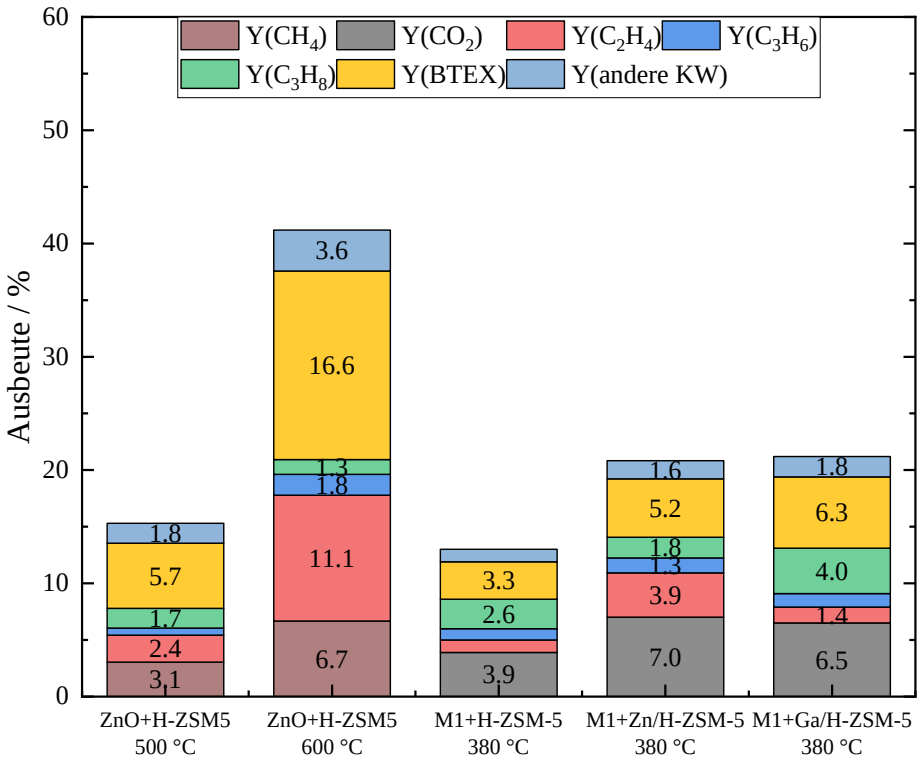

Abbildung 4-56: Gegenüberstellung der nicht-oxidativen und oxidativen Aromatisierung von Ethan. Bedingungen: nicht-oxidativ: s. Abbildung 4-26; oxidativ: s. Abbildung 4-53. Andere KW = C_4-C_8 + C_{9+}-Aromaten.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass beide Varianten von problematischen Nebenreaktionen begleitet werden. Bei der nicht-oxidativen Aromatisierung konnte Methan als wichtiges Produkt identifiziert werden, welches die Bilanz in Bezug auf den Wasserstoff negativ beeinflusst und eine Konkurrenzreaktion zur Aromatisierung bildet. Bei der oxidativen Aromatisierung konnte hingegen in keinem der Fälle eine Methanbildung identifiziert werden. Dafür wurde durch die Bildung diverser Kohlenwasserstoffe und anschließender Oxidation eine signifikante Menge an Kohlenstoffdioxid gefunden. Diese korrelierte deutlich mit der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Propan. Durch Zugabe von Modifikatoren ist in den meisten Fällen die Selektivität zu Kohlenstoffdioxid gestiegen. Dies konnte durch die Konkurrenzreaktionen zwischen Hydrid-Transfer, Dehydrierung der cyclischen Kohlenwasserstoffe und Totaloxidation erklärt werden (vgl. Abbildung 4-57). Dabei ist es denkbar, dass die Totaloxidation am M1 stattfindet, da MoVNbTe-Oxid bereits für die Oxidation von Propan verwendet wurde (vgl. Abschnitt 2.6.2). Alternativ könnte das Kohlenstoffdioxid durch Oxidation langkettiger Kohlenwasserstoffe in der Gasphase entstehen. Die Unterscheidung konnte im Rahmen der Experimente nicht eindeutig geklärt werden. Der Hydrid-Transfer wurde trotz Zugabe von Modifikatoren als wichtiger Reaktionsschritt in Betracht gezogen, da weiterhin eine große Zahl an Kohlenwasserstoffen erhalten wurde. Beide Varianten leiden unter der Desaktivierung des Zeolithen, wobei bei der oxidativen Aromatisierung trotz der Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser Koksablagerungen gebildet wurden.

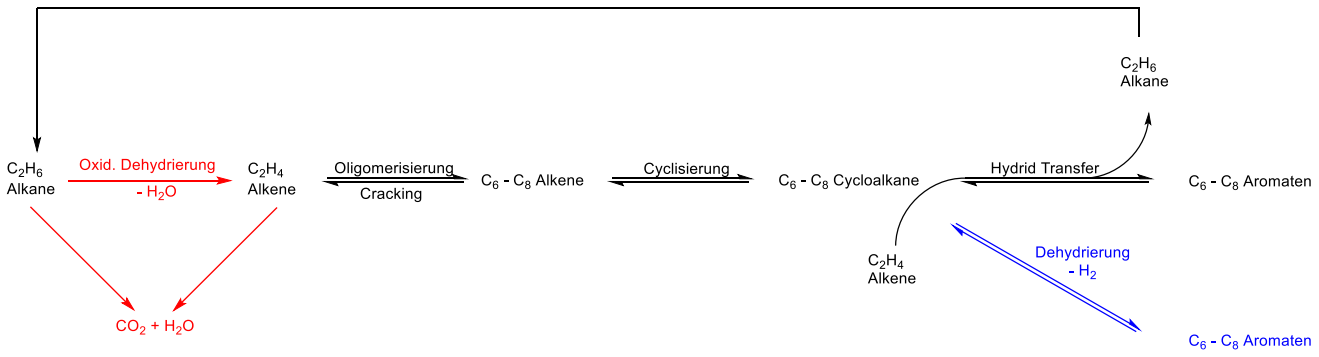

Abbildung 4-57: Vorgeschlagener Mechanismus der oxidativen Aromatisierung von Ethan.

4.2.4 Oxidative Aromatisierung von Propan

Im letzten Teil der Arbeit wurde untersucht, ob die für das Ethan dargestellte Methodik sich für Propan adaptieren lassen. Dabei wurde gefunden, dass geringe Verweilzeiten essentiell sind. Ein wichtiger Unterschied ist im Gegensatz zu den vorherigen Ansätzen, dass die Oxygenate (Acrylsäure, Essigsäure) mit hoher Selektivität entstehen. Dies stimmt mit den Literaturdaten zur oxidativen Dehydrierung von Propan überein, bei der meistens Acrylsäure als Hauptprodukt erhalten wurde (vgl. Abschnitt 2.6.2).[262] [263] Bei der Untersuchung des M1-Gehalts konnte festgestellt werden, dass das Optimum im Fall von Propan bei 10 wt.% an M1 liegt (vgl. Abbildung 4-58). Dabei zeigte sich, dass bei Erhöhung des M1-Gehalts über 40 wt.% nur die Bildung der Oxygenate und Kohlenstoffdioxid gefördert wurde. Dabei sank der Umsatz mit zunehmendem M1-Anteil von 29.1 % auf 24.7 %. Weiterhin konnte bei 60 wt.% ein Maximum in der Selektivität von Kohlenstoffdioxid festgestellt werden, welches nicht mit der Aromatisierung korreliert. Damit stellt die oxidative Aromatisierung von Propan einen signifikanten Unterschied zur Aromatisierung von Ethan dar. Allerdings ist deutlich, dass die Selektivität von BTEX und Oxygenate gegenläufig sind, da beide Reaktionen über Propen als Schlüsselintermediat ablaufen.

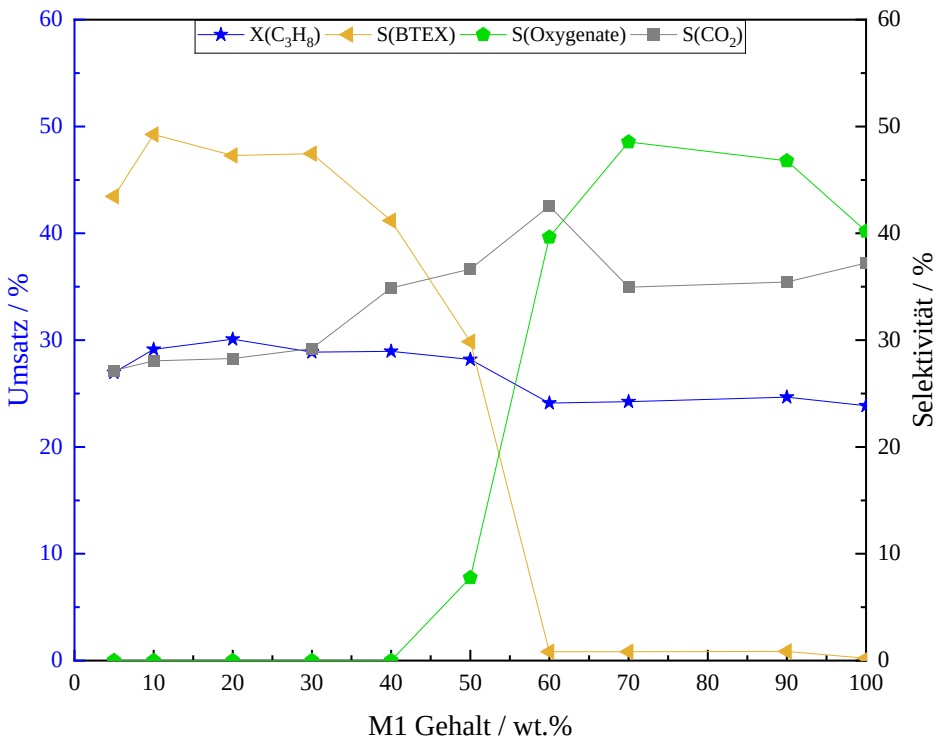

Abbildung 4-58: Umsatz und Selektivitäten gegen den Gehalt an M1 der physischen Mischungen von M1 und H-ZSM-5. TOS = 3.0 h, T = 380 °C, τ = 33.1 h g mol^{-1}, O_2 : C_3H_8 = 0.4.

Für die optimale Zusammensetzung von 10 / 90 (M1 / H-ZSM-5) ist der Zeitverlauf dargestellt (vgl. Abbildung 4-59). Dabei wird deutlich, dass der Umsatz über die Zeit von 30.0 % auf 22.9 % abnimmt. Parallel stieg die Selektivität von Kohlenstoffdioxid über die Zeit mit einem Maximum bei 48.0 % (TOS = 6 h). Zu diesem Zeitpunkt ist zu erkennen, dass die BTEX-Selektivität abnimmt und gleichzeitig die Oxygenat-Selektivität zunimmt. Die Selektivität von BTEX nahm dabei im Maximum den Wert von 50.1 % an. Diesem Trend zu Folge lässt sich daraus schließen, dass die Propen-Aromatisierung unter den Reaktionsbedingungen schneller ist als die Oxidation von Propen zu den Oxygenaten und Kohlenstoffdioxid. Der Umsatz des Propens war zu jedem Zeitpunkt so hoch, dass dieses nur in geringen Mengen detektiert werden konnte. Sobald die Zeolith-Komponente desaktiviert durch Verkokung und/ oder Dealuminierung, bilden sich vor allem Kohlenstoffdioxid und die Oxygenate. Das Absinken des Umsatzes kann durch dieselbe Argumentation wie bei Ethan erklärt werden. Durch die Bildung von Kohlenstoffdioxid wurde mehr Sauerstoff verbraucht, wodurch dieser in der oxidativen Dehydrierung nicht mehr zur Verfügung stand. In Konsequenz sinkt der Umsatz. Entsprechend kann für die Bildung der Oxygenate argumentiert werden, dass diese unter fetten Bedingungen ebenfalls den Umsatz absenken. Dies wird deutlich, wenn die Stöchiometrie der Reaktionen isoliert betrachtet wird:

- Oxidative Dehydrierung: bei vollständigem Sauerstoff-Umsatz; 80 % Propan-Umsatz
- Oxidation zu Acrylsäure: bei vollständigem Sauerstoff-Umsatz; 20 % Propan-Umsatz
- Totaloxidation von Propan: bei vollständigem Sauerstoff-Umsatz; 8 % Propan-Umsatz

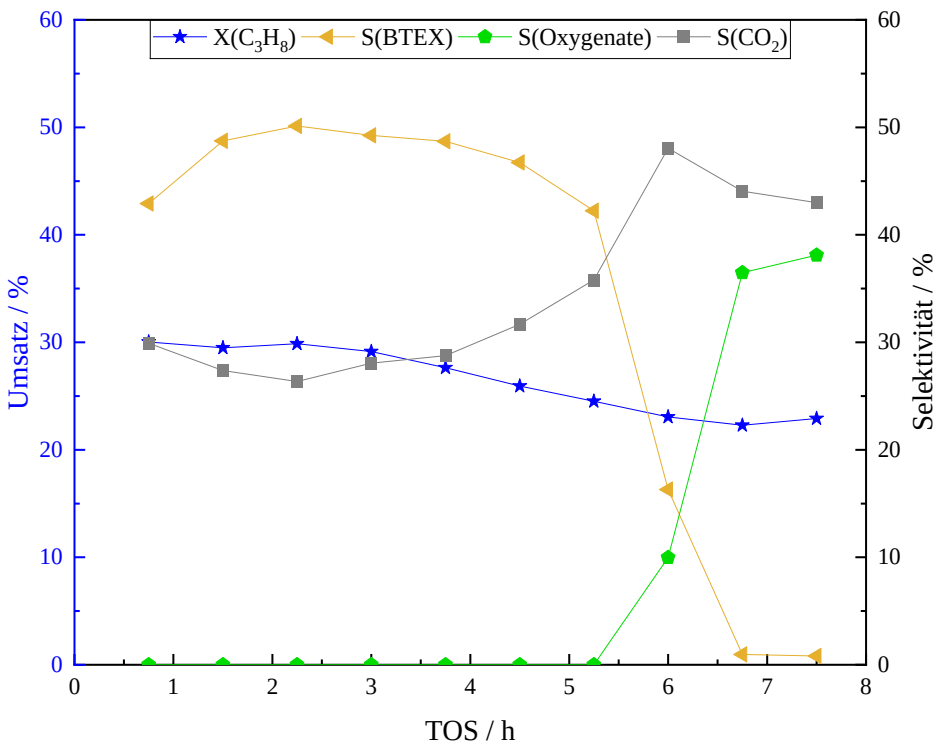

Abbildung 4-59: Umsatz und die Selektivitäten von BTEX, Oxygenaten und CO_2 gegen die TOS. 10 / 90 (M1 / H-ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_3H_8 = 0.4, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Der wesentliche Unterschied zwischen der oxidativen Aromatisierung von Ethan und Propan sind zum einen die Bildung von Oxygenaten, die bei Ethan nur in sehr geringen Mengen (> 1 %) detektiert wurden. Weiterhin liegt der Unterschied im Umsatz des jeweiligen Alkens. Im Fall von Ethan konnte bei jedem Katalysator Ethen beobachtet werden. Hingegen konnte im Fall von Propan bei jedem Katalysator zu jedem Zeitpunkt Propen nur als Spur identifiziert werden. Daraus lässt sich ableiten, dass die Umsetzung von Ethen an den sauren Zentren des H-ZSM-5 einer kinetischen Limitierung unterliegt. Dies kann durch die Bildung eines primären Carbenium-Ions bei der Aromatisierung von Ethen erklärt werden. Bei Propen ist limitierend, dass die Folgereaktion an den sauren Zentren und an den Oxidationszentren durch das Allyl-CH begünstigt wird. Damit bilden sich mehr Oxygenate und Kohlenstoffdioxid, wodurch ein großer Teil des Propans verloren geht. Außerdem bilden sich im Fall von Propen sekundäre Carbenium-Ionen, wodurch dieser Prozess begünstigt wird.

Durch diese Unterschiede steigt die Selektivität von Kohlenstoffdioxid über den Verlauf der Reaktion bei der oxidativen Aromatisierung von Propan. Bei Ethan wurde der gegenläufige Trend beobachtet, sodass der M1 nur in geringem Ausmaß das Ethen oxidiert. Eine Gemeinsamkeit beider Edukte waren hierbei die Selektivitäten zu Kohlenstoffdioxid, die zwischen 25 % und 35 % lagen, wenn primär die Aromatisierung ablief. Insgesamt konnte durch die Versuche mit Propan festgestellt werden, dass die Aktivierung von Ethan und Ethen trotz oxidativer Bedingungen limitiert ist und eine vergleichsweise große Menge des M1-Katalysators benötigt hat. Die Versuche mit Propan zeigten, dass bereits bei

kleinen Zugaben des M1 zu dem H-ZSM-5 h hohe Selektivitäten bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit ca. 50 % erreicht werden konnten. Demzufolge ist das Konzept der oxidativen Aromatisierung mit gemischten M1 und H-ZSM-5 Katalysatoren auf andere Kohlenwasserstoffe übertragbar, wobei sich allerdings die Mischungen und die Produktverteilung wesentlich unterschiedlich verhalten. Dies hängt stark mit der Bildung stabiler Carbenium-Ionen bei langkettigen und / oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zusammen.

5 Zusammenfassung

Gemäß der Zielsetzung der Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren durch verschiedene Modifikationen von kommerziellem H-ZSM-5 erhalten. Dabei konnte eine neue Route zu bimetallischen Katalysatoren mittels Festphasenionenaustausch mit imprägniertem ZnO und H-ZSM-5 realisiert werden.

Im Bereich der nicht-oxidativen Aromatisierung von Ethan konnten Umsätze ähnlich zur Literatur erhalten werden. Im Rahmen der Parametervariation wurde deutlich, dass bei höheren Umsätzen die Hydrogenolyse von Ethan begünstigt abläuft. Weiterhin konnte eine Wasserstoffbilanz mit den identifizierten Produkten aufgestellt und mit dem analytisch bestimmten Wasserstoff verglichen werden. Dabei zeigte sich, dass das Methan und die Naphtalin-Derivate wichtig für eine genaue Bilanzierung des gebildeten Wasserstoffs sind. Außerdem wurde deutlich, dass die Menge an Wasserstoff nicht mit höherem Umsatz steigt, da die Bildung der Aromaten mit der Bildung von Methan korreliert ist. Dadurch lagen die Äquivalente an Wasserstoff im Bereich von 1.0 – 1.5, wodurch die reale Ausbeute an Wasserstoff gering ausfällt.

Als erster Ansatz wurde die Aromatisierung von Ethan mit Kohlenstoffdioxid als H-Akzeptor untersucht. Dabei wurden zusätzliche Co-Katalysatoren (Cu, Fe, Ni) zugegeben, um das Kohlenstoffdioxid zu aktivieren. Bei der Reduktion von Kohlenstoffdioxid konnten verbesserte Aktivitäten gegenüber der Referenz festgestellt werden. Durch dynamische Switch-Versuche konnte allerdings beobachtet werden, dass alle Katalysatoren eine geringere Aktivität bei Zugabe von Kohlenstoffdioxid vorweisen. Die initiale Aktivität konnte durch das Wegschalten des Kohlenstoffdioxids wiederhergestellt werden. Der Anstieg des Partialdrucks von Kohlendioxid führte zu geringeren Aktivitäten. Es konnte eine höhere Aktivität bei Anwesenheit der Co-Katalysatoren festgestellt werden, die allerdings auf eine höhere Aktivität zur Dehydrierung von Ethan zurückgeführt werden, konnte. Die Ausbeute an BTEX konnte dabei nicht erhöht werden. Die Deaktivierung durch das Kohlenstoffdioxid wurde mit der Hydrolyse von Zn^{2+}-Zentren zu $ZnOH^{+}$-Zentren erklärt. Bei Entfernen des Kohlenstoffdioxids werden die Zentren dehydratisiert, sodass die initialen Zn^{2+}-Zentren wiederhergestellt wurden.

Für den nächsten Ansatz wurde die initiale Dehydrierung in der Aromatisierung von Ethan als Problemstellung betrachtet. Hierbei zeigte sich durch thermodynamische Rechnungen, dass die Dehydrierung der limitierende Schritt ist. Dabei konnte in der Literatur der Transfer der Katalysatoren aus der Dehydrierung von Ethan auf die Aromatisierung von Ethan beobachtet werden. Als Alternative wurde die oxidative Dehydrierung von Ethan mit der Aromatisierung von Ethen zunächst konzeptionell betrachtet. Dabei zeigte sich, dass beide Reaktionen exotherm sind und keine thermodynamische Limitierung vorliegt. Allerdings waren in Bezug auf den oxidativen Katalysator eine hohe Selektivität von Ethen notwendig.

Als Ausgangspunkt wurden der MoVNbTeO-Katalysator und H-ZSM-5 untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Verweilzeit, das Mischungsverhältnis und das Si / Al-Verhältnis wichtig für die erfolgreiche Umsetzung der oxidativen Aromatisierung sind. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass kein Synergismus zwischen den beiden Teilreaktionen vorlag, sodass beide Katalysatoren isoliert betrachtet werden konnten. Es konnte festgestellt werden, dass durch Modifikation des Zeolithen mit Zn oder Ga gute Ausbeuten der BTEX-Fraktion erreicht werden konnten. Diese Ausbeute erreicht Werte, die den der nicht-oxidativen Aromatisierung bei 500 °C beobachtet werden. Allerdings konnte durch die Charakterisierung der Katalysatoren ermittelt werden, dass eine Dealuminierung beim Zeolithen und eine Reduktion des Tellurs beim M1 vorliegen. Allgemein konnte neben diesen Deaktivierungsmechanismen noch die Verkokung trotz oxidativer Bedingungen festgestellt werden.

Die erarbeitete Herangehensweise in Bezug auf die Reaktionsparameter konnte auf die oxidative Aromatisierung von Propan ausgeweitet werden. Dabei zeigte sich, dass zu keinem Zeitpunkt Propen als Intermediat identifiziert werden konnte und dieses immer vollständig umgesetzt wurde. Es zeigte sich, dass die Aromatisierung von Propen schneller ist als die Oxidation von Propen an dem M1-Katalysator. Im Vergleich zur oxidativen Aromatisierung von Ethan waren geringe Mengen an M1 für eine gute Ausbeute an Aromaten ausreichend. Dadurch wurde deutlich, dass die Dehydrierung von Ethan unter oxidativen Bedingungen wesentlich stärker kinetisch limitiert, ist als beim Propan. Die Limitierung in der säurekatalysierten Reaktion hängt vermutlich mit der Stabilität der Carbenium-Ionen zusammen, da Propen ein sekundäres Carbenium-Ion bildet und Ethen ein primäres Carbenium-Ion. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass das System auf andere Kohlenwasserstoffe übertragbar ist, die Bedingungen allerdings stark von der Reaktivität des Alkans mit dem M1 und des Alkens mit dem Zeolithen zusammenhängen. Die Bildung von Kohlenstoffdioxid ist durch die Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools und des vorhandenen Sauerstoffs, sowie dem Oxidationskatalysator nicht ohne weiteres zu umgehen.

Insgesamt konnte im Rahmen der Arbeiten zu der oxidativen Aromatisierung ein neuer Reaktionspfad zur Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen anhand von einem einfachen thermodynamischen Konzept gefunden werden. Dabei zeigte sich, dass die Strategie einen bekannten Dehydrierungskatalysator mit dem H-ZSM-5 zu kombinieren erfolgreich ist. Dadurch konnte die Reaktionstemperatur in der Aromatisierung von Ethan um 120 °C gesenkt werden.

6 Summary

According to the objective of the work and the corresponding gaps in the literature, different catalysts were obtained by modification of commercial H-ZSM-5. In this work, a new route to bimetallic catalysts could be realized by solid-state ion-exchange with impregnated ZnO and H-ZSM-5.

In the field of non-oxidative aromatization of ethane, conversions similar to literature data could be obtained. By varying the residence time and temperature, it became clear that the hydrogenolysis of ethane was favored to higher conversions. Furthermore, a hydrogen balance could be established with the identified products and compared to the analytically determined hydrogen. This showed that the methane and the naphthalene derivatives are crucial for an accurate balance of the hydrogen formed. It also became clear that the amount of hydrogen does not increase with higher conversion due to correlation of the formation of the aromatics and the formation of methane. As a result, the equivalents of hydrogen were in the range of 1.0 - 1.5, making the potential overall yield of hydrogen low.

As a first approach, aromatization of ethane with carbon dioxide as H-acceptor was investigated. Here, additional co-catalysts (Cu, Fe, Ni) were added to activate the carbon dioxide. Improved activities were observed in the reduction of carbon dioxide compared to the reference. However, through dynamic switch experiments, it was observed that all catalysts exhibited lower activity upon addition of carbon dioxide. The initial activity could be restored by removing the carbon dioxide from the feed. The increase in the partial pressure of carbon dioxide led to lower activities. Furthermore, higher activity was observed for the co-catalysts, but this could be attributed to higher selectivity for dehydrogenation of ethane. The yield of BTEX could not be increased. The deactivation by carbon dioxide was explained by the hydrolysis of Zn^{2+} centers to $ZnOH^{+}$ centers. Upon removal of the carbon dioxide, the centers are dehydrated, so that the initial Zn^{2+} centers were restored.

For the next approach, the hydrogen was not considered as the problem, but the initial dehydrogenation in the aromatization of ethane. Here, thermodynamic calculations showed that dehydrogenation is the limiting step. Thereby, the transfer of catalysts from the dehydrogenation of ethane to the aromatization of ethane could be observed in the literature. As an alternative, the oxidative dehydrogenation of ethane with the aromatization of ethene was first considered conceptually. It was found that both reactions are exothermic and there is no thermodynamic limitation. However, with respect to the oxidative catalyst, high selectivity of ethene was necessary.

As a starting point, the MoVNbTeO catalyst and H-ZSM-5 were investigated. It was found that the residence time, mixing ratio and Si / Al ratio were important for the successful conversion of oxidative aromatization. Furthermore, it was observed that there was no synergism between the two partial reactions, so both catalysts could be considered in isolation. It was found that by modifying the zeolite with Zn or Ga, good yields of the BTEX fraction could be achieved. These yields were in line with those obtained for the non-oxidative aromatization of ethane at 500 °C. However, characterization of the

catalysts revealed the presence of dealumination in the zeolite and reduction of tellurium in the M1. In general, in addition to these deactivation mechanisms, coking could still be detected despite oxidative conditions.

The approach developed for the reaction parameters was extended to the oxidative aromatization of propane. It was found that propene was not detected as an intermediate at any time and that it was always completely converted. The aromatization of propene was found to be faster than the oxidation of propene on the M1 catalyst. Compared to the oxidative aromatization of ethane, small amounts of M1 were sufficient for a good yield of aromatics. This showed that the dehydrogenation of ethane under oxidative conditions is much more kinetically limited than that of propane. The limitation in the acid-catalyzed reaction is probably related to the stability of the carbenium ions since propene forms a secondary carbenium-ion and ethene a primary carbenium-ion. In this context, it was shown that the system is transferable for other hydrocarbons, but the conditions are strongly related to the reactivity of the alkane with the M1 and the alkene with the zeolite. The formation of carbon dioxide cannot be easily avoided due to the formation of the hydrocarbon pool and the oxygen present as well as the oxidation catalyst.

Overall, the work on oxidative aromatization revealed a new reaction pathway for the production of aromatic hydrocarbons based on a simple thermodynamic concept. It was shown that the strategy of combining a known dehydrogenation catalyst with the H-ZSM-5 was successful. As a result, the reaction temperature in the aromatization could be lowered by 120 °C.

7 Literatur

[1] P. Del Campo, C. Martínez, A. Corma, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8511.

[2] M. A. Alabdullah, A. R. Gomez, J. Vittenet, A. Bendjeriou-Sedjerari, W. Xu, I. A. Abba, J. Gascon, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8131.

[3] H. Saito, Y. Sekine, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 21427.

[4] P. C. A. Bruijnincx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 11980.

[5] Y. Xiang, H. Wang, J. Cheng, J. Matsubu, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 1500.

[6] N. Y. Chen, T. Y. Yan, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1986**, *25*, 151.

[7] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1131.

[8] Y. Nagamori, M. Kawase, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1998**, *21*, 439.

[9] O. G. Fawole, X.-M. Cai, A. R. MacKenzie, *Environ. Pollut.* **2016**, *216*, 182.

[10] A. Hagen, F. Roessner, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2000**, *42*, 403.

[11] E. Gomez, X. Nie, J. H. Lee, Z. Xie, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17771.

[12] Z. Xie, E. Gomez, D. Wang, J. Hoon Lee, T. Wang, J. G. Chen, *J. Energy Chem.* **2022**, *66*, 210.

[13] H. Fan, X. Nie, C. Song, X. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 10483.

[14] F. Roessner, O. Klepel, A. Hagen in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1997**, S. 517–524.

[15] "Deutsche Emissionshandelsstelle", zu finden unter https://www.dehst.de/DE/Europaeischer-Emissionshandel/Versteigerung/versteigerung_node.html;jsessionid=8C2C4FCAB7E2DC6304ABF353D077515D.intranet232.

[16] A. M. Kozlov, E. B. Federova, A. B. Karpov, K. M. Kozlov, RU2603774 C1, **2015**.

[17] D. Melzer, G. Mestl, K. Wanninger, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2020**, *63*, 1754.

[18] C. Baroi, A. M. Gaffney, R. Fushimi, *Catal.* **2017**, *298*, 138.

[19] A. M. Gaffney, O. M. Mason, *Catal.* **2017**, *285*, 159.

[20] G. Luongo, F. Donat, M. Krödel, C.-C. Cormos, C. R. Müller, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *149*, 111403.

[21] C. Baerlocher, L. B. McCusker, "Database of Zeolite Structures", zu finden unter http://www.iza-structure.org/databases/, **2017**.

[22] C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2007**.

[23] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *82*, 257.

[24] K. Nakai, J. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman, H. Naono, *Adsorption* **2007**, *13*, 351.

[25] M. Guisnet, N. S. Gnep, D. Aittaleb, Y. J. Doyemet, *Appl. Catal. A* **1992**, *87*, 255.

[26] G. Caeiro, R. H. Carvalho, X. Wang, M. Lemos, F. Lemos, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *255*, 131.

[27] P. Cnudde, K. de Wispelaere, J. van der Mynsbrugge, M. Waroquier, V. van Speybroeck, *J. Catal.* **2017**, *345*, 53.

[28] A. Hagen, F. Roessner, W. Reschetilowski, *Chem. Eng. Technol.* **1995**, *18*, 414.

[29] T. Koyama, Y. Hayashi, H. Horie, S. Kawauchi, A. Matsumoto, Y. Iwase, Y. Sakamoto, A. Miyaji, K. Motokura, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2541.

[30] Y. Iwase, Y. Sakamoto, A. Shiga, A. Miyaji, K. Motokura, T. Koyama, T. Baba, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5182.

[31] M. Shibata, H. Kitagawa, Y. Sendoda, Y. Ono in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1986**, S. 717–724.

[32] V. R. Choudhary, D. Panjala, S. Banerjee, *Appl. Catal. A* **2002**, *231*, 243.

[33] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 223.

[34] J. A. Biscardi, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9284.

[35] E. A. Uslamin, H. Saito, N. Kosinov, E. Pidko, Y. Sekine, E. J. M. Hensen, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 2774.

[36] Tingyu Liang, Hossein Toghiani, and Yizhi Xiang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 15301.

[37] Tingyu Liang, Siavash Fadaeerayeni, Junjun Shan, Tao Li, H. Wang, Jihong Cheng, Hossein Toghiani, and Yizhi Xiang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17699.

[38] R. Batchu, V. V. Galvita, K. Alexopoulos, K. van der Borght, H. Poelman, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *Appl. Catal. A* **2017**, *538*, 207.

[39] Y. V. Joshi, A. Bhan, K. T. Thomson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 971.

[40] Y. V. Joshi, K. T. Thomson, *Catal.* **2005**, *105*, 106.

[41] Y. V. Joshi, K. T. Thomson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12825.

[42] F. Roessner, A. Hagen, U. Mroczek, H. G. Karge, K.-H. Steinberg in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1993**, S. 1707–1710.

[43] K.-H. Steinberg, U. Mroczek, F. Roessner, *Appl. Catal.* **1990**, *66*, 37.

[44] W. O. Haag, R. M. Lago, P. G. Rodewald, *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 161.

[45] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 516.

[46] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1305.

[47] T. V. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *246*, 79.

[48] P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 15.

[49] M. Guisnet, N. S. Gnep, *Appl. Catal. A* **1996**, *146*, 33.

[50] S. Al-Khattaf, S. A. Ali, A. M. Aitani, N. Žilková, D. Kubička, J. Čejka, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2014**, *56*, 333.

[51] E. Epelde, M. Ibañez, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Bilbao, P. Castaño, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *195*, 284.

[52] P. He, A. Wang, S. Meng, G. M. Bernard, L. Liu, V. K. Michaelis, H. Song, *Catal.* **2019**, *323*, 94.

[53] A. Krogh, A. Hagen, T. W. Hansen, C. Hviid Christensen, I. Schmidt, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 627.

[54] F. Solymosi, P. Tolmacsov, *Catal. Lett.* **2004**, *93*, 7.

[55] A. Mehdad, R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3562.

[56] H. Coqueblin, A. Richard, D. Uzio, L. Pinard, Y. Pouilloux, F. Epron, *Catal.* **2017**, *289*, 62.

[57] A. Bonnin, J.-D. Comparot, Y. Pouilloux, V. Coupard, D. Uzio, L. Pinard, *Appl. Catal. A* **2021**, *611*, 117974.

[58] V. R. Choudhary, P. Devadas, S. Banerjee, A. K. Kinage, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *47*, 253.

[59] J. Bandiera, Y. B. Taârit, *Appl. Catal. A* **1997**, *152*, 43.

[60] J. Bandiera, Y. B. Taârit, *Appl. Catal. A* **1997**, *161*, L43-L45.

[61] A. Bhan, W. Nicholas Delgass, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2008**, *50*, 19.

[62] K. M. Dooley, T. F. Guidry, G. L. Price, *J. Catal.* **1995**, *157*, 66.

[63] V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, N. Rane, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3088.

[64] V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2005**, *233*, 351.

[65] V. Kazanksky, I. Subbotina, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2004**, *227*, 263.

[66] N. Rane, Overweg A., V. B. Kazansky, R. A. van Santen, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2006**, *239*, 478.

[67] M. W. Schreiber, C. P. Plaisance, M. Baumgärtl, K. Reuter, A. Jentys, R. Bermejo-Deval, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4849.

[68] A. Ausavasukhi, T. Sooknoi, *Catal. Commun.* **2014**, *45*, 63.

[69] E. Mansoor, M. Head-Gordon, A. T. Bell, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6146.

[70] E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13068.

[71] R. van Mao, L. Dufresne, *Appl. Catal.* **1989**, *52*, 1.

[72] R. van Mao, L. Dufresne, J. Yao, *Appl. Catal.* **1990**, *65*, 143.

[73] S. Khoobiar, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 411.

[74] M. Boudart, M. A. Vannice, J. E. Benson, *Z. Phys. Chem.* **1969**, *64*, 171.

[75] U. Roland, R. Salzer, L. Sümmchen in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1997**, S. 339–348.

[76] F. Roessner, U. Roland, T. Braunschweig, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1539.

[77] F. Roessner, U. Roland, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *112*, 401.

[78] J. A. Biscardi, E. Iglesia, *Catal.* **1996**, *31*, 207.

[79] K. M. Dooley, G. L. Price, V. I. Kanazirev, V. I. Hart, *Catal.* **1996**, *31*, 305.

[80] R. van Mao, J. Yao, *Appl. Catal. A* **1991**, *79*, 77.

[81] L. A. Dufresne, R. van Mao, *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 371.

[82] S. Tamiyakul, T. Sooknoi, L. L. Lobban, S. Jongpatiwut, *Appl. Catal. A* **2016**, *525*, 190.

[83] H. Berndt, G. Lietz, B. Lücke, J. Völter, *Appl. Catal. A* **1996**, *146*, 351.

[84] S. M. T. Almutairi, B. Mezari, P. C. M. M. Magusin, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 71.

[85] J. Chen, Z. Feng, P. Ying, C. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12669.

[86] R. Salzer, U. Finster, F. Roessner, K.-H. Steinberg, P. Klaeboe, *Analyst* **1992**, *117*, 351.

[87] A. Hagen, F. Roessner in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1994**, S. 313–320.

[88] E. Schneider, A. Hagen, J.-D. Grunwaldt, F. Roessner in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **2004**, S. 2192–2199.

[89] J. Heemsoth, E. Tegeler, F. Roessner, A. Hagen, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *46*, 185.

[90] H. K. Beyer, G. Pál-Borbély, M. Keindl, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *31*, 333.

[91] N. Katada, *Molecular Catalysis* **2018**, *458*, 116.

[92] J. A. Biscardi, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* **1998**, *179*, 192.

[93] E. A. Pidko, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2643.

[94] A. Mehdad, N. S. Gould, B. Xu, R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 358.

[95] J. Gao, C. Wei, M. Dong, G. Wang, Z. Li, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3892.

[96] A. G. Stepanov, V. N. Parmon, D. Freude, *Kinet Catal* **2007**, *48*, 521.

[97] S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, D. Freude, A. G. Stepanov, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2009**, *35*, 113.

[98] M. V. Frash, R. A. van Santen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1085.

[99] R. von Ballmoos, W. M. Meier, *Nature* **1981**, *289*, 782.

[100] Z. Ristanović, J. P. Hofmann, G. de Cremer, A. V. Kubarev, M. Rohnke, F. Meirer, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6559.

[101] S. Csicsery, *J. Catal.* **1970**, *17*, 207.

[102] S. Csicsery, *J. Catal.* **1970**, *17*, 216.

[103] S. Csicsery, *J. Catal.* **1970**, *17*, 315.

[104] S. Csicsery, *J. Catal.* **1970**, *17*, 323.

[105] S. Csicsery, *J. Catal.* **1970**, *18*, 30.

[106] G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1994**, *36*, 271.

[107] M. Guisnet, N. S. Gnep, *Catal.* **1996**, *31*, 275.

[108] O. V. Bragin, E. S. Shpiro, A. V. Preobrazhensky, S. A. Isaev, T. V. Vasina, B. B. Dyusenbina, G. V. Antoshin, K. M. Minachev, *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 219.

[109] W. Reschetilowski, U. Mroczek, K.-H. Steinberg, K.-P. Wendlandt, *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 257.

[110] A. Samanta, X. Bai, B. Robinson, H. Chen, J. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 11006.

[111] V. Galvita, G. Siddiqi, P. Sun, A. T. Bell, *J. Catal.* **2010**, *271*, 209.

[112] M. H. Hansen, J. K. Nørskov, T. Bligaard, *J. Catal.* **2019**, *374*, 161.

[113] V. J. Cybulskis, B. C. Bukowski, H.-T. Tseng, J. R. Gallagher, Z. Wu, E. Wegener, A. J. Kropf, B. Ravel, F. H. Ribeiro, J. Greeley et al., *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4173.

[114] a) P. Sun, G. Siddiqi, M. Chi, A. T. Bell, *J. Catal.* **2010**, *274*, 192; b) E. A. Redekop, V. V. Galvita, H. Poelman, V. Bliznuk, C. Detavernier, G. B. Marin, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1812.

[115] M. Filez, E. A. Redekop, H. Poelman, V. V. Galvita, R. K. Ramachandran, J. Dendooven, C. Detavernier, G. B. Marin, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5936.

[116] S. Fang, K. Zhang, C. Wang, L. Ma, Q. Zhang, Q. Liu, L. Chen, L. Chen, Q. Zhang, Z. Tian, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22836.

[117] Q. Zhang, K. Zhang, S. Zhang, Q. Liu, L. Chen, X. Li, C. Wang, L. Ma, *J. Catal.* **2018**, *368*, 79.

[118] A. Virnovskaia, S. Jørgensen, J. Hafizovic, Ø. Prytz, E. Kleimenov, M. Hävecker, H. Bluhm, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, U. Olsbye, *Surface Science* **2007**, *601*, 30.

[119] A. Virnovskaia, S. Morandi, E. Rytter, G. Ghiotti, U. Olsbye, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14732.

[120] A. Virnovskaia, E. Rytter, U. Olsbye, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7167.

[121] R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2192.

[122] H. Song, R. M. Rioux, J. D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3027.

[123] Z. Peng, F. Somodi, S. Helveg, C. Kisielowski, P. Specht, A. T. Bell, *J. Catal.* **2012**, *286*, 22.

[124] G. Peng, D. Gerceker, M. Kumbhalkar, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2159.

[125] L. Deng, H. Miura, T. Shishido, Z. Wang, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Catal.* **2018**, *365*, 277.

[126] L. Deng, H. Miura, T. Shishido, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2680.

[127] L. Deng, H. Miura, T. Ohkubo, T. Shishido, Z. Wang, S. Hosokawa, K. Teramura, T. Tanaka, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 947.

[128] V. I. Zaikovskii, L. N. Vosmerikova, A. V. Vosmerikov, *Kinet Catal* **2012**, *53*, 731.

[129] M. N. Mikhailov, I. V. Mishin, L. M. Kustov, A. L. Lapidus, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2007**, *104*, 145.

[130] A. L. Lapidus, A. A. Dergachev, V. A. Kostina, A. A. Silakova, *Pet. Chem.* **2008**, *48*, 83.

[131] A. M. Lauritzen, A. M. Madgavkar, US8871990B2, **2014**.

[132] A. M. Lauritzen, A. M. Madgavkar, US9144790B2, **2015**.

[133] A. M. Lauritzen, A. M. Madgavkar, US8946107B2, **2015**.

[134] A. Zhang, H. Wang, J. Miles, J. Shan, A. Sardar, L. Guillen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 16233.

[135] C. Wulf, M. Beller, T. Boenisch, O. Deutschmann, S. Hanf, N. Kockmann, R. Kraehnert, M. Oezaslan, S. Palkovits, S. Schimmler et al., *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3223.

[136] P. S. F. Mendes, S. Siradze, L. Pirro, J. W. Thybaut, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 836.

[137] L. N. Vosmerikova, Y. E. Barbashin, A. V. Vosmerikov, *Pet. Chem.* **2014**, *54*, 420.

[138] X. Xu, Y. Zhang, X. Li, X. Xia, H. Jiang, A. Toghan, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2021**, *315*, 110926.

[139] B. Robinson, X. Bai, A. Samanta, V. Abdelsayed, D. Shekhawat, J. Hu, *Energy Fuels* **2018**, *32*, 7810.

[140] F. Goodarzi, D. B. Christensen, F. Joensen, S. Kegnæs, J. Mielby, *Appl. Catal. A* **2020**, *592*, 117383.

[141] J. Bandiera, Y. Ben Taarit, *Appl. Catal.* **1990**, *62*, 309.

[142] N. S. Gnep, J. Y. Doyement, M. Guisnet, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 281.

[143] G. L. Price, V. Kanazirev, K. M. Dooley, V. I. Hart, *J. Catal.* **1998**, *173*, 17.

[144] N. S. Gnep, J. Y. Doyemet, A. M. Seco, F. R. Ribeiro, M. Guisnet, *Appl. Catal.* **1988**, *43*, 155.

[145] P. Meriaudeau, C. Naccache, *J. Catal.* **1995**, *157*, 283.

[146] J. A. Biscardi, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, *182*, 117.

[147] C. Wang, X. Zhao, M. Hu, G. Qi, Q. Wang, S. Li, J. Xu, F. Deng, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 23822.

[148] H. Xiao, J. Zhang, P. Wang, Z. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, G. Yang, Y. Han, Y. Tan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 92222.

[149] V. d. O. Rodrigues, F. J. Vasconcellos, A. C. Da Faro Júnior, *J. Catal.* **2016**, *344*, 252.

[150] B. S. Kwak, W. Sachtler, W. O. Haag, *J. Catal.* **1994**, *149*, 465.

[151] P. L. de Cola, R. Gläser, J. Weitkamp, *Appl. Catal. A* **2006**, *306*, 85.

[152] B. Xu, M. Tan, X. Wu, H. Geng, S. Zhao, J. Yao, Q. Ma, G. Yang, N. Tsubaki, Y. Tan, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3601.

[153] W. Zhou, J. Liu, J. Wang, L. Lin, X. Zhang, N. He, C. Liu, H. Guo, *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 2064.

[154] W. Zhou, J. Liu, L. Lin, X. Zhang, N. He, C. Liu, H. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 16246.

[155] C.-W. Chang, H. N. Pham, R. Alcala, A. K. Datye, J. T. Miller, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 394.

[156] V. R. Choudhary, K. Mantri, C. Sivadinarayana, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2000**, *37*, 1.

[157] T. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V. Choudhary, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *70*, 37.

[158] T. V. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 166.

[159] J. J. Spivey, G. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 792.

[160] R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23.

[161] P. Schwach, X. Pan, X. Bao, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2017**, *117*, 8497.

[162] I. Vollmer, B. van der Linden, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, I. Yarulina, E. Abou-Hamad, Y. G. Sneider, A. I. Olivos Suarez, J.-L. Hazemann, F. Kapteijn et al., *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4801.

[163] K. Sun, D. M. Ginosar, T. He, Y. Zhang, M. Fan, R. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 1768.

[164] U. Menon, M. Rahman, S. J. Khatib, *Appl. Catal. A* **2020**, *608*, 117870.

[165] N. Kosinov, E. J. M. Hensen, *Advanced Materials* **2020**, *32*, 2002565.

[166] D. Kiani, S. Sourav, Y. Tang, J. Baltrusaitis, I. E. Wachs, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1251.

[167] A. A. Stepanov, L. L. Korobitsyna, A. V. Vosmerikov, *Catal. Ind.* **2022**, *14*, 11.

[168] I. Vollmer, E. Abou-Hamad, J. Gascon, F. Kapteijn, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 544.

[169] V. Fila, M. Bernauer, B. Bernauer, Z. Sobalik, *Catal.* **2015**, *256*, 269.

[170] N. K. Razdan, A. Kumar, B. L. Foley, A. Bhan, *J. Catal.* **2020**, *381*, 261.

[171] L. Y. Chen, L. W. Lin, Z. S. Xu, X. S. Li, T. Zhang, *J. Catal.* **1995**, *157*, 190.

[172] M. Agote-Arán, R. E. Fletcher, M. Briceno, A. B. Kroner, I. V. Sazanovich, B. Slater, M. E. Rivas, A. W. J. Smith, P. Collier, I. Lezcano-González et al., *ChemCatChem* **2020**, *12*, 294.

[173] W. Ding, S. Li, G. D Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 506.

[174] N. Kosinov, E. A. Uslamin, F. J. A. G. Coumans, A. S. G. Wijpkema, R. Y. Rohling, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8459.

[175] N. Kosinov, A. S. G. Wijpkema, E. Uslamin, R. Rohling, F. J. A. G. Coumans, B. Mezari, A. Parastaev, A. S. Poryvaev, M. V. Fedin, E. A. Pidko et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 1016.

[176] I. Vollmer, I. Yarulina, F. Kapteijn, J. Gascon, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 39.

[177] D. Zeng, G. Zhu, C. Xia, *Fuel Process. Technol.* **2022**, *226*, 107087.

[178] X. Meng, Z. Wang, R. Zhang, C. Xu, Z. Liu, Y. Wang, Q. Guo, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *116*, 217.

[179] Z. Wang, A. Ma, Z. Yu, Y. Qu, J. Wang, *Reac Kinet Mech Cat* **2021**, *134*, 419.

[180] J. Liu, N. He, W. Zhou, L. Lin, G. Liu, C. Liu, J. Wang, Q. Xin, G. Xiong, H. Guo, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 4018.

[181] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, Z. N. Lashchinskaya, A. V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov, *J. Catal.* **2020**, *391*, 69.

[182] A. A. Gabrienko, Z. N. Lashchinskaya, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 21471.

[183] Z. N. Lashchinskaya, A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, A. A. Kolganov, A. V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14224.

[184] X. Zhu, H. Wang, G. Wang, Y. Hou, J. Zhang, C. Li, C. Yang, *J Porous Mater* **2021**, *28*, 1059.

[185] S. Triwahyono, A. A. Jalil, R. R. Mukti, M. Musthofa, N. A. M. Razali, M. A. A. Aziz, *Appl. Catal. A* **2011**, *407*, 91.

[186] W. Wannapakdee, D. Suttipat, P. Dugkhuntod, T. Yutthalekha, A. Thivasasith, P. Kidkhunthod, S. Nokbin, S. Pengpanich, J. Limtrakul, C. Wattanakit, *Fuel* **2019**, *236*, 1243.

[187] V. Kanazirev, V. Mavrodinova, L. Kosova, G. L. Price, *Catal. Lett.* **1991**, *9*, 35.

[188] S. Fukase, H. Kumagai, T. Suzuka, *Appl. Catal. A* **1992**, *93*, 35.

[189] G. Sirokman, Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites* **1986**, *6*, 299.

[190] K. J., K. N., *J. Catal.* **1988**, *114*, 284.

[191] J. Kanai, N. Kawata, *Appl. Catal.* **1989**, *55*, 115.

[192] J. Kanai, N. Kawata, *Appl. Catal.* **1990**, *62*, 141.

[193] T. E. Tshabalala, M. S. Scurrell, *Catal. Commun.* **2015**, *72*, 49.

[194] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, *Chem. Commun.* **1996**, 2545.

[195] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 239.

[196] J. Guo, H. Lou, X. Zheng, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2009**, *18*, 260.

[197] O. A. Anunziata, *Catal. Lett.* **2003**, *87*, 167.

[198] P. He, J. S. Jarvis, S. Meng, Q. Li, G. M. Bernard, L. Liu, X. Mao, Z. Jiang, H. Zeng, V. K. Michaelis et al., *Appl. Catal. B* **2019**, *250*, 99.

[199] P. M. Bijani, M. Sohrabi, S. Sahebdelfar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 572.

[200] C. M. Naccache, P. Mériaudeau, G. Sapaly, van Tiep, Y. Ben Taârit, *J. Catal.* **2002**, *205*, 217.

[201] P. He, J. Jarvis, S. Meng, A. Wang, S. Kou, R. Gatip, M. Yung, L. Liu, H. Song, *Appl. Catal. B* **2018**, *234*, 234.

[202] P. He, J. Jarvis, L. Liu, H. Song, *Fuel* **2019**, *239*, 946.

[203] Q. Li, F. Zhang, J. Jarvis, P. He, M. M. Yung, A. Wang, K. Zhao, H. Song, *Fuel* **2018**, *219*, 331.

[204] G. Xu, X. Zhu, *Appl. Catal. B* **2021**, *293*, 120241.

[205] M. V. Luzgin, A. V. Toktarev, V. N. Parmon, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22867.

[206] S. Gao, Y. Lin, X. Jiao, Y. Sun, Q. Luo, W. Zhang, D. Li, J. Yang, Y. Xie, *Nature* **2016**, *529*, 68.

[207] M. Huš, V. D. Dasireddy, N. Strah Štefančič, B. Likozar, *Appl. Catal. B* **2017**, *207*, 267.

[208] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S.-S. Nam, K.-W. Jun, M.-J. Choi, G. Kishan, K.-W. Lee, *Appl. Catal. A* **1999**, *186*, 201.

[209] D. H. Kim, S. W. Han, H. S. Yoon, Y. D. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 67.

[210] N. Ishito, K. Hara, K. Nakajima, A. Fukuoka, *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 306.

[211] X. Chen, Y. Chen, C. Song, P. Ji, N. Wang, W. Wang, L. Cui, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 709.

[212] M. Ginés, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *Appl. Catal. A* **1997**, *154*, 155.

[213] E. L. Fornero, D. L. Chiavassa, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás, *J. CO2 Util.* **2017**, *22*, 289.

[214] V. Arunajatesan, B. Subramaniam, K. W. Hutchenson, F. E. Herkes, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5062.

[215] Z. Cao, L. Guo, N. Liu, X. Zheng, W. Li, Y. Shi, J. Guo, Y. Xi, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 108270.

[216] X. Chen, X. Su, B. Liang, X. Yang, X. Ren, H. Duan, Y. Huang, T. Zhang, *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 1051.

[217] X. Chen, X. Su, H.-Y. Su, X. Liu, S. Miao, Y. Zhao, K. Sun, Y. Huang, T. Zhang, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4613.

[218] X. Chen, X. Su, H. Duan, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, *Catal.* **2017**, *281*, 312.

[219] S. Eckle, H.-G. Anfang, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1361.

[220] S. Fujita, M. Nakamura, T. Doi, N. Takezawa, *Appl. Catal. A* **1993**, *104*, 87.

[221] Z. Zhang, C. Shen, K. Sun, X. Jia, J. Ye, C. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 5792.

[222] P. H. Choi, K.-W. Jun, S.-J. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Catal. Lett.* **1996**, *40*, 115.

[223] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Appl. Catal. A* **2003**, *238*, 55.

[224] Z. Zhang, X. Hu, Y. Wang, S. Hu, J. Xiang, C. Li, G. Chen, Q. Liu, T. Wei, D. Dong, *Fuel* **2019**, *237*, 566.

[225] A. Ranjbar, A. Irankhah, S. F. Aghamiri, *Res Chem Intermed* **2019**, *45*, 5125.

[226] S.-W. Park, O.-S. Joo, K.-D. Jung, H. Kim, S.-H. Han, *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 719.

[227] S.-W. Park, O.-S. Joo, K.-D. Jung, H. Kim, S.-H. Han, *Appl. Catal. A* **2001**, *211*, 81.

[228] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1982**, *24*, 67.

[229] M. Agnelli, H. M. Swaan, C. Marquez-Alvarez, G. A. Martin, C. Mirodatos, *J. Catal.* **1998**, *175*, 117.

[230] W. Shen, *J. Catal.* **1981**, *68*, 152.

[231] E. Le Saché, L. Pastor-Pérez, B. J. Haycock, J. J. Villora-Picó, A. Sepúlveda-Escribano, T. R. Reina, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 4614.

[232] S. Abelló, D. Montané, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1538.

[233] C. A. Gärtner, A. C. van Veen, J. A. Lercher, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3196.

[234] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal.* **2007**, *127*, 113.

[235] R. C. Schucker, G. Dimitrakopoulos, K. Derrickson, K. K. Kopeć, F. Alahmadi, J. R. Johnson, L. Shao, A. F. Ghoniem, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 7989.

[236] E. Thorsteinson, *J. Catal.* **1978**, *52*, 116.

[237] W. Ueda, K. Oshihara, D. Vitry, T. Hisano, Y. Kayashima, *Catal. Surv. Asia* **2002**, *6*, 33.

[238] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1997**, S. 473–480.

[239] T. Ushikubo, K. Oshima, T. Numazawa, M. Vaarkamp, I. Sawaki in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1999**, S. 339–342.

[240] F. Satoshi, K. Satoru, JP2000037623A.

[241] P. Kube, B. Frank, S. Wrabetz, J. Kröhnert, M. Hävecker, J. Velasco-Vélez, J. Noack, R. Schlögl, A. Trunschke, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 573.

[242] D. Melzer, P. Xu, D. Hartmann, Y. Zhu, N. D. Browning, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9019.

[243] D. Melzer, G. Mestl, K. Wanninger, Y. Zhu, N. D. Browning, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4012.

[244] F. N. Naraschewski, A. Jentys, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 639.

[245] R. K. Grasselli, A. F. Volpe, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1124.

[246] D. A. Svintsitskiy, T. Kardash, E. V. Lazareva, V. M. Bondareva, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *535*, 147676.

[247] J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, J. M. López-Nieto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 1775.

[248] A. de Arriba, B. Solsona, E. García-González, P. Concepción, J. M. Nieto, *Appl. Catal. A* **2022**, *643*, 118780.

[249] P. J. Donaubauer, D. M. Melzer, K. Wanninger, G. Mestl, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, O. Hinrichsen, *J. Chem. Eng.* **2020**, *383*, 123195.

[250] E. Sadovskaya, V. Goncharov, G. Popova, E. Ishchenko, D. Frolov, A. Fedorova, T. Andrushkevich, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *392*, 61.

[251] G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R. S. Ruiz-Martínez, J. S. Valente, C. O. Castillo-Araiza, *J. Chem. Eng.* **2014**, *252*, 75.

[252] Y. Zhu, P. V. Sushko, D. Melzer, E. Jensen, L. Kovarik, C. Ophus, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, N. D. Browning, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12342.

[253] S. T. Oyama, A. M. Middlebrook, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5029.

[254] M. D. Argyle, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5421.

[255] J. Le Bars, J. C. Vedrine, A. Auroux, S. Trautmann, M. Baerns, *Appl. Catal. A* **1992**, *88*, 179.

[256] F. Rahman, K. F. Loughlin, M. A. Al-Saleh, M. R. Saeed, N. M. Tukur, M. M. Hossain, K. Karim, A. Mamedov, *Appl. Catal. A* **2010**, *375*, 17.

[257] B. Solsona, M. Vazquez, F. Ivars, A. Dejoz, P. Concepcion, J. Lopez-Nieto, *J. Catal.* **2007**, *252*, 271.

[258] G. Mestl, K. Wanninger, S. Neumann, P. Schinke, WO2019057602 (A1), **2018**.

[259] E. V. Ishchenko, T. Kardash, R. V. Gulyaev, A. V. Ishchenko, V. I. Sobolev, V. M. Bondareva, *Appl. Catal. A* **2016**, *514*, 1.

[260] Y. S. Yun, M. Lee, J. Sung, D. Yun, T. Y. Kim, H. Park, K. R. Lee, C. K. Song, Y. Kim, J. Lee et al., *Appl. Catal. B* **2018**, *237*, 554.

[261] J. H. Carter, T. Bere, J. R. Pitchers, D. G. Hewes, B. D. Vandegehuchte, C. J. Kiely, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Green Chem.* **2021**, *23*, 9747.

[262] M. Hävecker, S. Wrabetz, J. Kröhnert, L.-I. Csepei, R. Naumann d'Alnoncourt, Y. V. Kolen'ko, F. Girgsdies, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* **2012**, *285*, 48.

[263] R. Naumann d'Alnoncourt, L.-I. Csepei, M. Hävecker, F. Girgsdies, M. E. Schuster, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* **2014**, *311*, 369.

[264] X. Liu, T. Liang, R. Barbosa, G. Chen, H. Toghiani, Y. Xiang, *ACS Omega* **2020**, *5*, 1669.

[265] J. T. Roberts, R. J. Madix, W. W. Crew, *J. Catal.* **1993**, *141*, 300.

[266] a) X. Chen, Y. Dong, S. Lin, H. Zhang, X. Yu, Z. Wang, Y. Liu, J. Liu, S. Yao, *Catal. Lett.* **2020**, *150*, 2115; b) S. B. Abdul Hamid, E. G. Derouane, P. Mériaudeau, C. Naccache, *Catal.* **1996**, *31*, 327.

[267] A. Hagen, E. Schneider, A. Kleinert, F. Roessner, *J. Catal.* **2004**, *222*, 227.

[268] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102.

[269] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, I. Y. Chan, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *117*, 75.

[270] D. Fang, F. He, J. Xie, L. Xue, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* **2020**, *35*, 711.

[271] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vaas, S. W. Gaarenstroom, C. Powell, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS,Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20", zu finden unter https://srdata.nist.gov/xps/, **2012**.

[272] A. G. Thomé, S. Peters, F. Roessner, *Catal. Commun.* **2017**, *97*, 10.

[273] M. Einemann, F. Neumann, A. G. Thomé, S. Ghomsi Wabo, F. Roessner, *Appl. Catal. A* **2020**, *602*, 117718.

[274] S. Decker, L. Schubert, F. Schroter, M. Klaas, F. Rößner, *Sorp. Chrom. Proc.* **2013**, *13*, 785.

[275] J. C. Taylor, S. A. Miller, D. M. Bibby, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1986**, *176*, 183.

[276] R. B. Heller, J. McGannon, A. H. Weber, *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 1283.

[277] X. Niu, J. Gao, K. Wang, Q. Miao, M. Dong, G. Wang, W. Fan, Z. Qin, J. Wang, *Fuel Process. Technol.* **2017**, *157*, 99.

[278] K. Wang, M. Dong, X. Niu, J. Li, Z. Qin, W. Fan, J. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 5646.

[279] X. Yan, P. Lin, X. Qi, L. Yang, *Int. J. Mater. Res.* **2011**, *102*, 381.

[280] D. Rodic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, R. Tellgren, H. Rundlof, *Phys. Status Solidi B* **2000**, *218*, 527.

[281] J. B. Forsyth, S. Hull, *J. Phys.: Condens. Matter* **1991**, *3*, 5257.

[282] H. Okudera, K. Kihara, T. Matsumoto, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1996**, *52*, 450.

[283] J.-E. Jørgensen, L. Mosegaard, L. E. Thomsen, T. R. Jensen, J. C. Hanson, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 180.

[284] M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng, *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 121.

[285] S.-C. Ho, T.-C. Chou, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2279.

[286] S. Besselmann, C. Freitag, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4633.

[287] H. Bosch, B. J. Kip, J. G. van Ommen, P. J. Gellings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 2479.

[288] J. R. Regalbuto, J.-W. Ha, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 189.

[289] P. Botella, E. García-González, J. M. López Nieto, J. M. González-Calbet, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 507.

[290] P. Concepción, S. Hernández, J. L. Nieto, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 92.

[291] J.-G. Choi, L. T. Thompson, *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *93*, 143.

[292] J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts, N. Fairley, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *326*, 151.

[293] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **2016**.

[294] H. Liu, H. Wang, A.-H. Xing, J.-H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 15637.

[295] P. DeSanto, D. J. Buttrey, R. K. Grasselli, C. G. Lugmair, A. F. Volpe, B. H. Toby, T. Vogt, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2004**, *219*, 152.

[296] R. Geng, Y. Liu, J. Gao, Y. Guo, M. Dong, S. Wang, W. Fan, J. Wang, Z. Qin, *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 4201.

[297] C. S. Triantafillidis, A. G. Vlessidis, L. Nalbandian, N. P. Evmiridis, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2001**, *47*, 369.

[298] C. Ding, X. Wang, X. Guo, S. Zhang, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 487.

[299] K. Chen, Z. Gan, S. Horstmeier, J. L. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6669.

[300] Q. Zhu, B. L. Mojet, R. Janssen, E. Hensen, J. van Grondelle, P. Magusin, R. A. van Santen, *Catal. Lett.* **2002**, *81*, 205.

[301] F. Cariati, L. Erre, G. Micera, J. C. J. Bart, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *496*, 159.

[302] H. Selbach, O. Kanert, *Solid State Commun.* **1978**, *26*, 283.

[303] B. Delmon, G. F. Froment, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1996**, *38*, 69.

[304] J. Zieliński, I. Zglinicka, L. Znak, Z. Kaszkur, *Appl. Catal. A* **2010**, *381*, 191.

[305] C. Pirola, F. Galli, G. S. Patience, *Can. J. Chem. Eng.* **2018**, *96*, 2317.

[306] H. Fan, X. Nie, H. Wang, M. J. Janik, C. Song, X. Guo, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 8359.

[307] O. V. Bragin, *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 1045.

[308] F. Jin, P. Zhang, G. Wu, *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *229*, 116144.

[309] M. Aryafar, F. Zaera, *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 173.

[310] N. R. Peela, J. E. Sutton, I. C. Lee, D. G. Vlachos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 10051.

8 Anhang

8.1 Verwendete Gase und Chemikalien

Tabelle 8-1: Übersicht über die verwendeten Gase.

Gas	Lieferant	Reinheit / %
CO_2	Linde	99.995
H_2	Air Liquide	99.999
N_2	Air Liquide	99.999
C_3H_8	Air Liquide	99.5
C_2H_6	Air Liquide	99.95

Tabelle 8-2: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Bezeichnung	Summenformel	Lieferant	Reinheit / %
H-ZSM-5	-	Clariant AG	-
MoVNbTeO	-	Clariant AG	-
Zinkoxid	ZnO	Carl Roth	≥99
Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Carl Roth	≥99
Galliumnitrat	$Ga(NO_3)_3 \cdot x\ H_2O$	Alfa Aesar	99.9
Tetraamino-platindichlorid	$Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$	Alfa Aesar	57.96 (Pt)
Nickelnitrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$	Merck	≥98
Kupfernitrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$	Sigma-Aldrich	≥98
Eisennitrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$	Sigma-Aldrich	≥98

8.2 Weitere Angaben zur Versuchsanlage

Temperatur-Verteilung im Ofenraum

- Sollwert = 250.0 °C; Temperaturfühler außerhalb des Reaktorrohrs
- Messwerte; Temperaturfühler innerhalb des Reaktorrohrs
- Isotherme Zone zwischen 25 – 31 mm. Probenplatzierung auf Höhe = 25 mm.

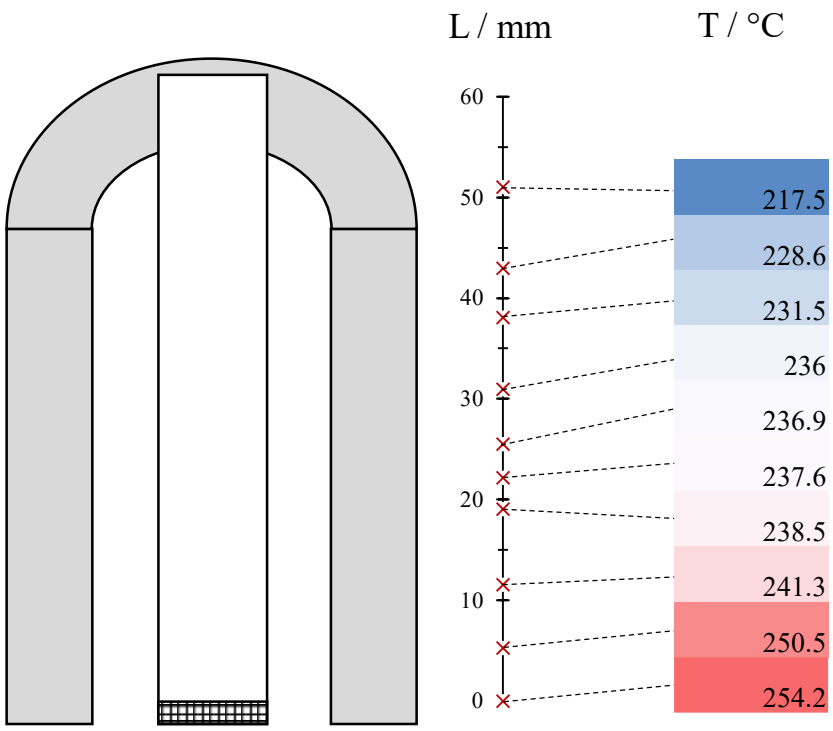

Abbildung 8-1: Temperaturverteilung im Reaktorofen bei T_{Soll} = 250.0 °C.

Chromatogramme der katalytischen Messungen

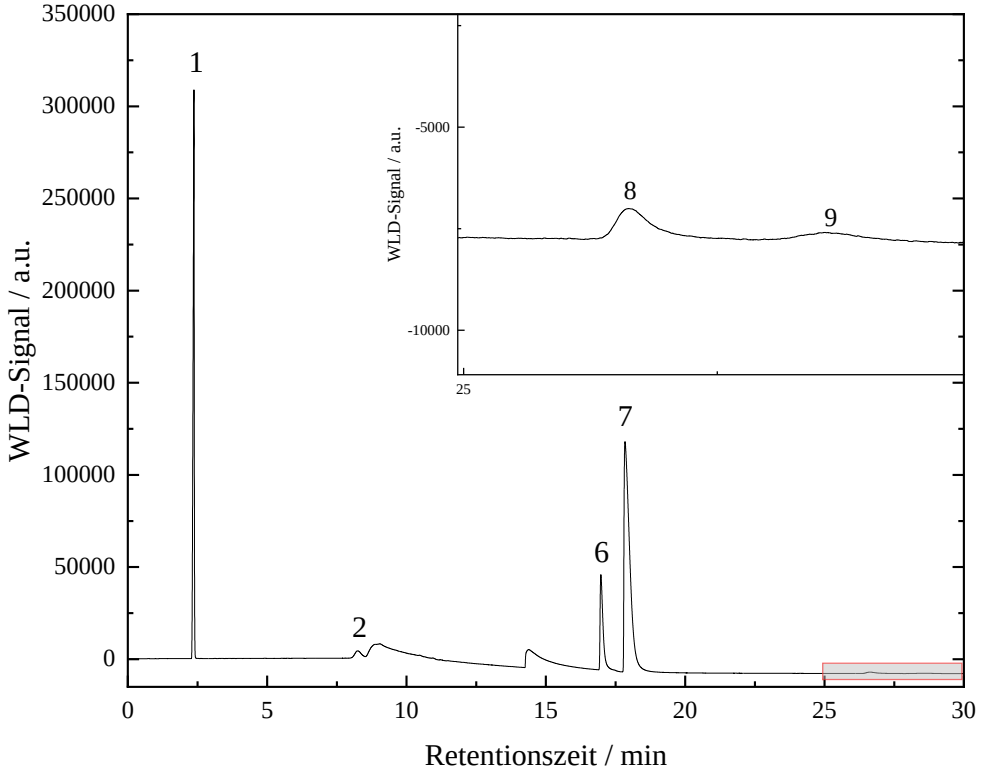

Abbildung 8-2: Exemplarisches Gaschromatogramm im WLD-Kanal unter nicht-oxidativen Bedingungen.

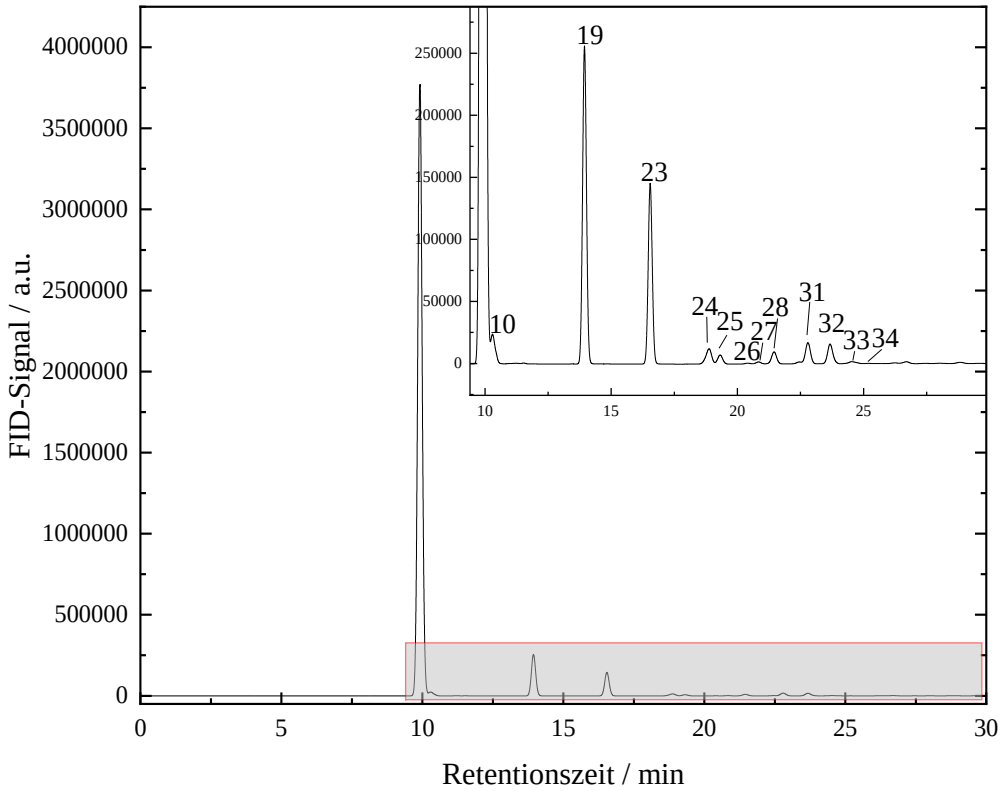

Abbildung 8-3: Exemplarisches Gaschromatogramm im FID-Kanal unter nicht-oxidativen Bedingungen.

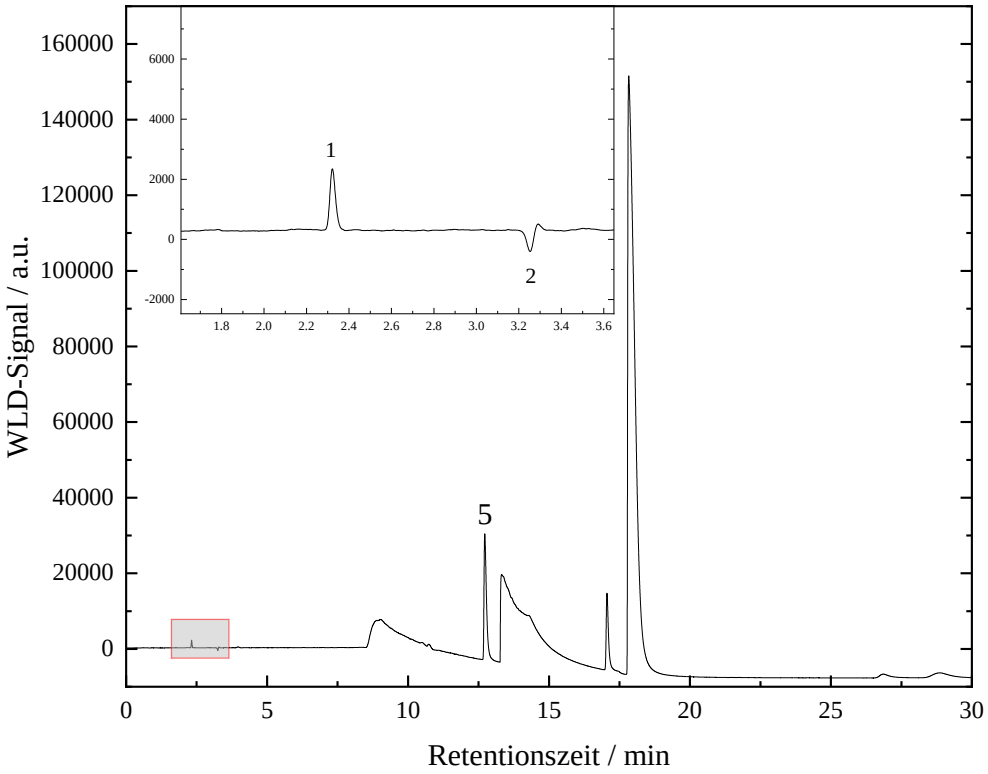

Abbildung 8-4: Exemplarisches Gaschromatogramm im WLD-Kanal unter oxidativen Bedingungen mit Luft.

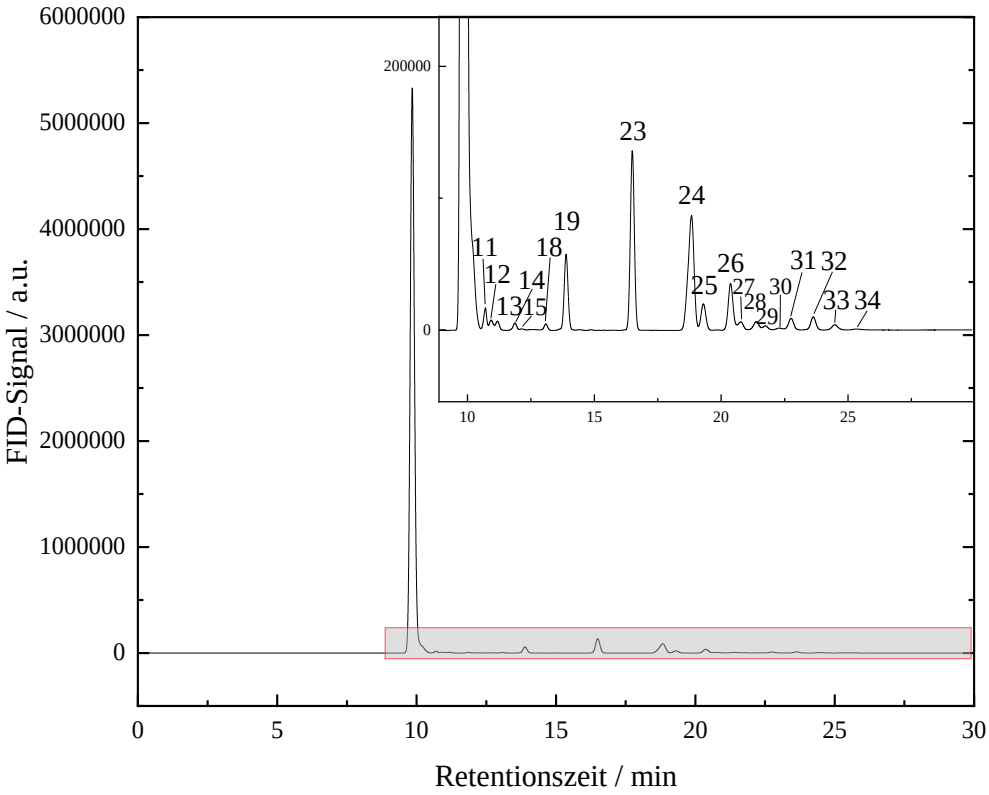

Abbildung 8-5: Exemplarisches Gaschromatogramm im FID-Kanal unter oxidativen Bedingungen mit Luft.

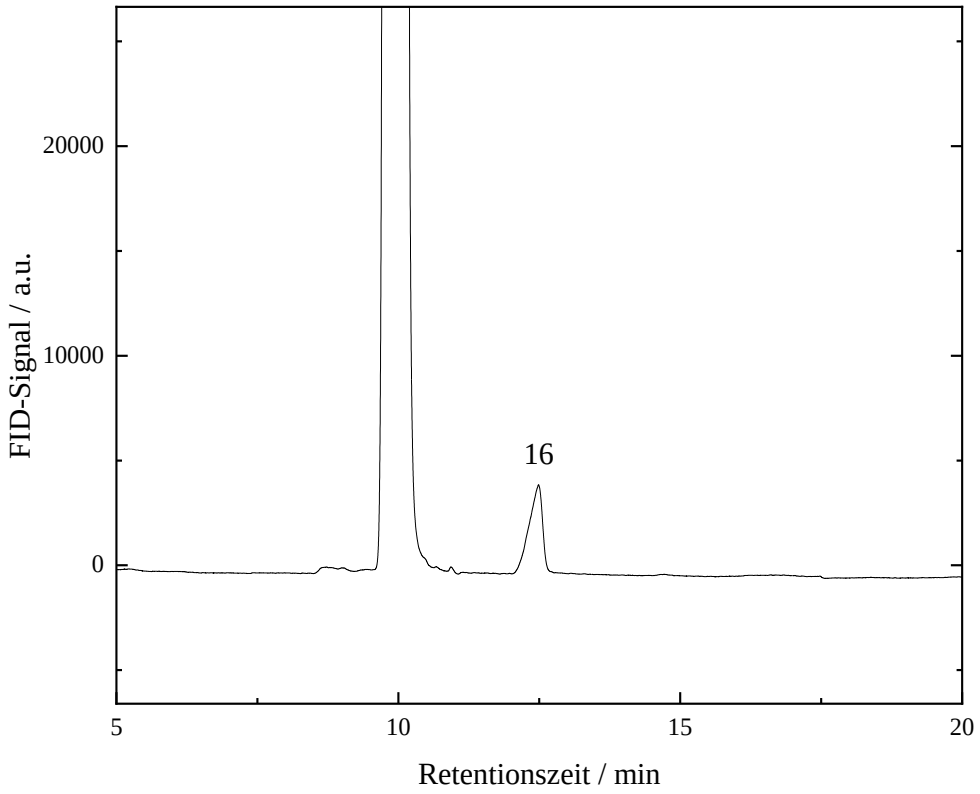

Abbildung 8-6: Exemplarisches Gaschromatogramm im FID-Kanal unter oxidativen Bedingungen mit Luft; Darstellung des Essigsäure-Peaks bei der oxidativen Dehydrierung von Ethan.

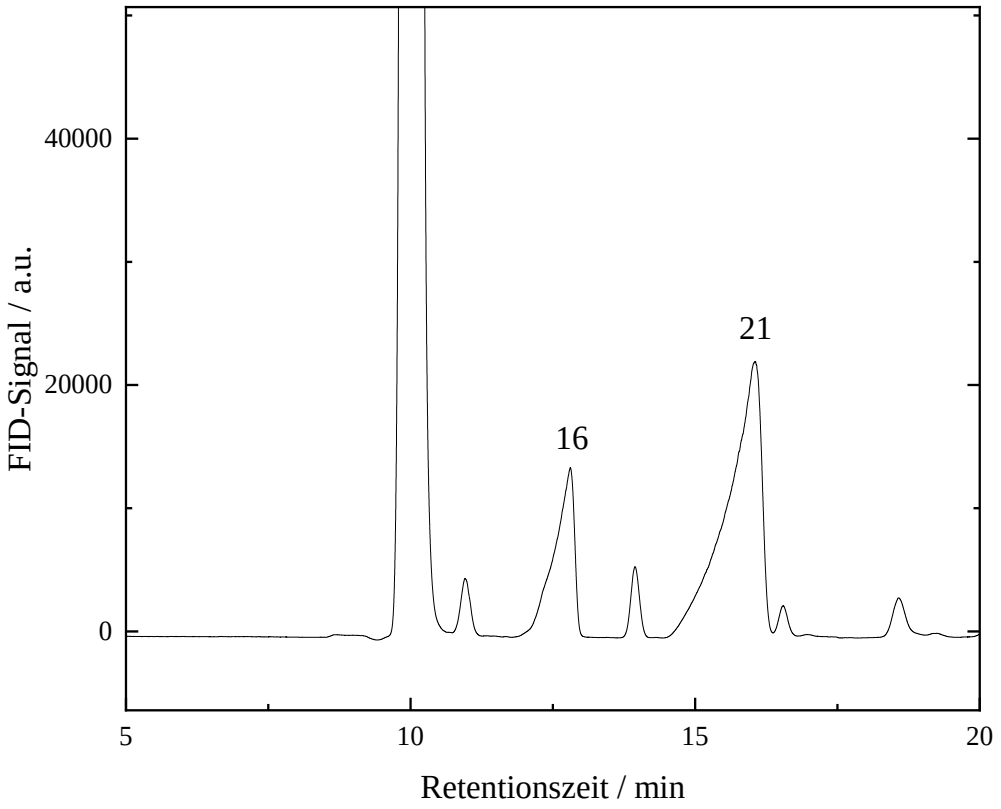

Abbildung 8-7: Exemplarisches Gaschromatogramm im FID-Kanal unter oxidativen Bedingungen mit Luft; Darstellung der Essigsäure und Acrylsäure bei der oxidativen Dehydrierung von Propan.

Je nach Konzentration der Analyten konnte eine generelle Verschiebung der Retentionszeiten beim WLD-Kanal von ± 0.3 und beim FID-Kanal von ± 0.2 beobachtet werden. Bei den beiden Carbonsäuren konnte eine stärkere Schwankung der Verschiebung und ein charakteristisches Fronting in den Peaks beobachtet werden (mit ** gekennzeichnet).

Tabelle 8-3: Liste der Retentionszeiten für beide stationäre Phasen und Detektoren.

	Säule		Carboxen PLOT	HP-5
	Detektor		WLD	FID
Nr.	Komponente	Summenformel	Zeit / min	Zeit / min
1	Wasserstoff	H_2	2.32	-
2	Sauerstoff	O_2	3.29	-
3	Kohlenstoffmonoxid	CO	3.9	-
4	Methan	CH_4	8.60	9.85
5	Kohlenstoffdioxid	CO_2	12.76	-
6	Ethen	C_2H_4	17.14	9.85
7	Ethan	C_2H_6	17.93	9.85
8	Propen	C_3H_6	27.29	9.85
9	Propan	C_3H_8	29.45	9.85
10	Butan	C_4H_{10}	-	10.23
11	Pentan / Penten	C_5H_{12} / C_5H_{10}	-	10.70
12	Pentan / Penten	C_5H_{12} / C_5H_{10}	-	10.92
13	Hexan / Hexen	C_6H_{14} / C_6H_{12}	-	11.21
14	Hexan / Hexen	C_6H_{14} / C_6H_{12}	-	11.89
15	Hexan / Hexen	C_6H_{14} / C_6H_{12}	-	12.54
16	Essigsäure**	$C_2H_4O_2$	-	12.73
17	Hexan / Hexen	C_6H_{14} / C_6H_{12}	-	12.92
18	Hexan / Hexen	C_6H_{14} / C_6H_{12}	-	13.12
19	Benzol	C_6H_6	-	13.99
20	Heptan / Hepten	C_7H_{16} / C_7H_{14}	-	14.89
21	Acrylsäure**	$C_3H_4O_2$	-	15.00
22	Heptan / Hepten	C_7H_{16} / C_7H_{14}	-	16.23
23	Toluol	C_7H_8	-	16.63
24	Ethylbenzol	C_8H_{10}	-	18.87
25	Xylol	C_8H_{10}	-	19.33
26	Octan	C_8H_{18}	-	20.41
27	C_9-Alkylbenzol	C_9H_{12}	-	20.82
28	C_9-Alkylbenzol	C_9H_{12}	-	21.40
29	C_9-Alkylbenzol	C_9H_{12}	-	21.80
30	C_{10}-Alkylbenzol	$C_{10}H_{14}$	-	22.37
31	Naphtalin	$C_{10}H_8$	-	22.78
32	Methyl-Naphtalin	$C_{11}H_{10}$	-	23.68
33	Dimethyl-Naphtalin	$C_{12}H_{12}$	-	24.55
34	Trimethyl-Napthalin	$C_{13}H_{14}$	-	25.23

Kalibriergeraden für die verschiedenen Gase

Wärmeleitfähigkeitsdetektor

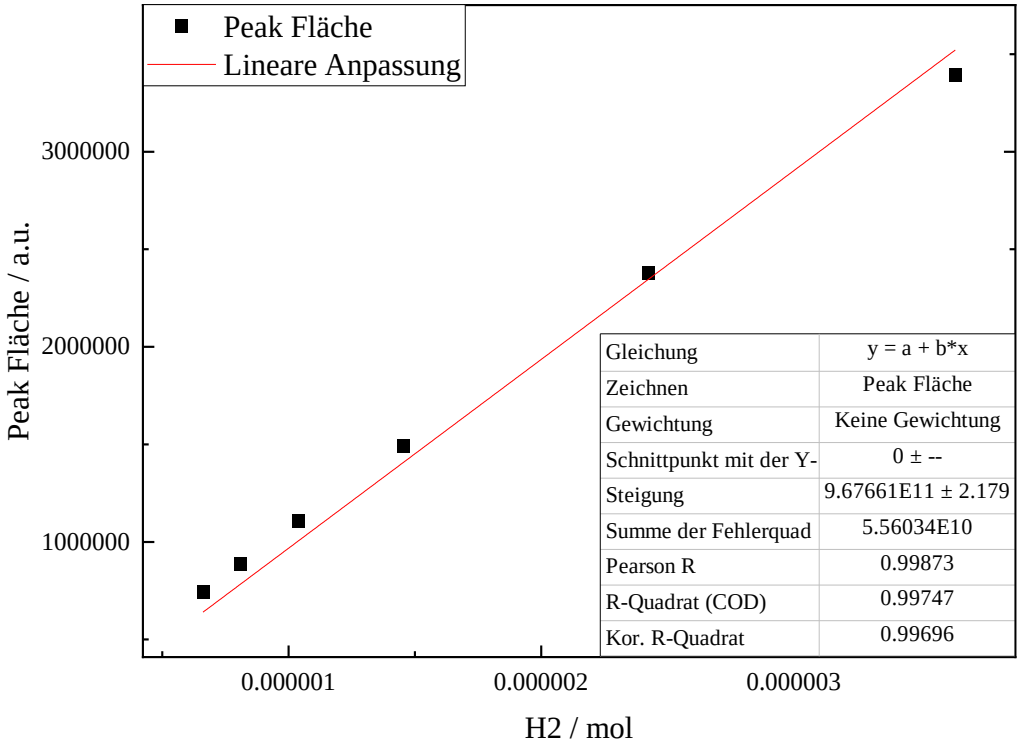

Abbildung 8-8: Kalibriergerade für H_2 im Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

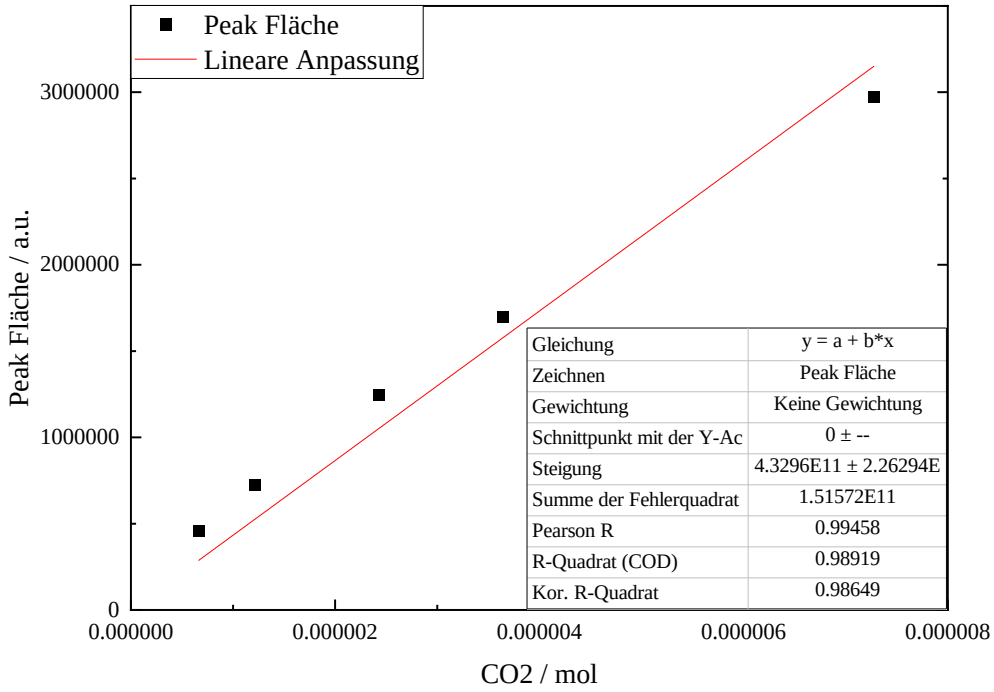

Abbildung 8-9: Kalibriergerade für CO_2 im Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

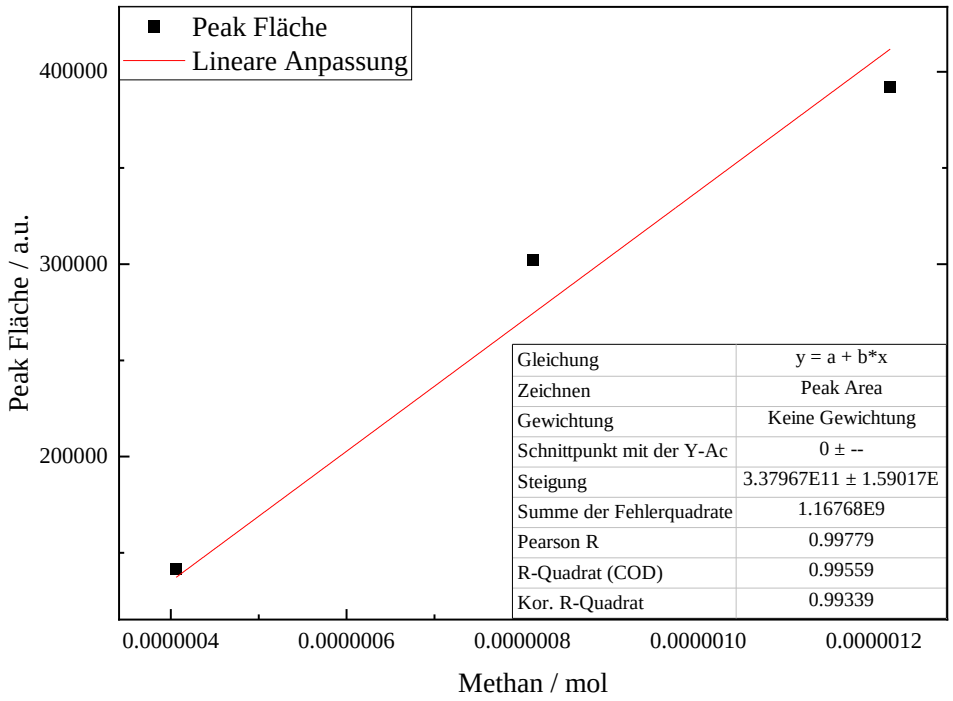

Abbildung 8-10: Kalibriergerade für CH_4 im Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

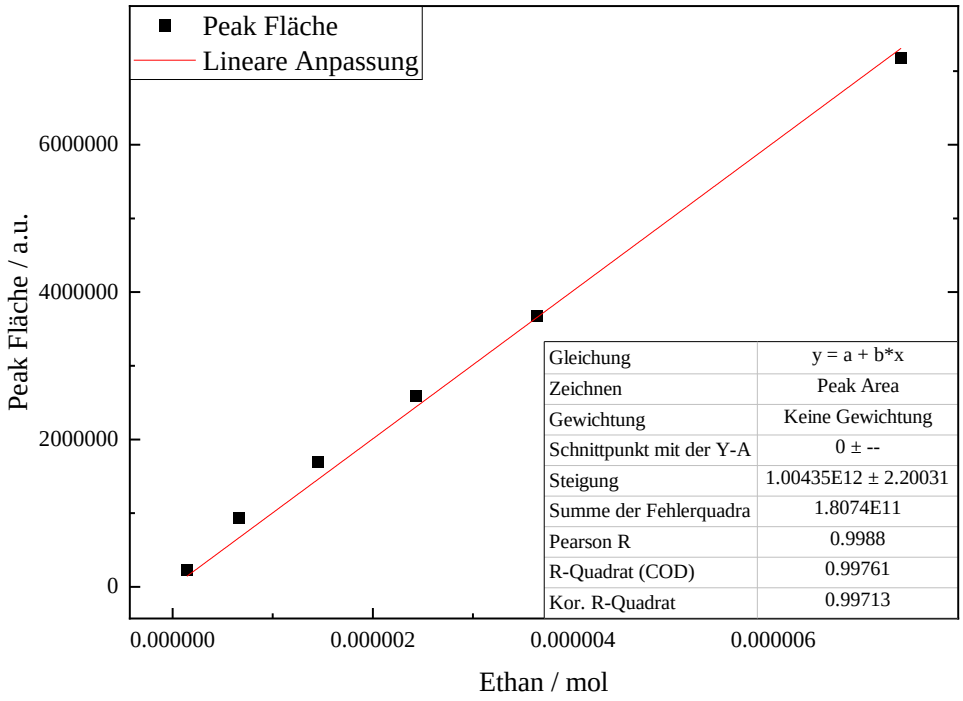

Abbildung 8-11: Kalibriergerade für C_2H_6 im Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

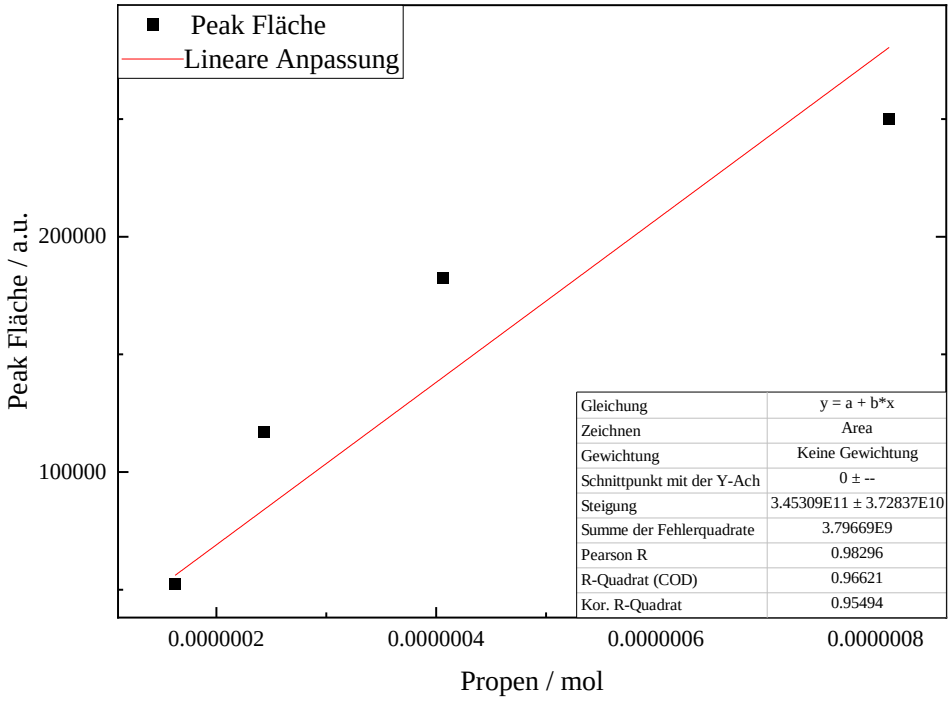

Abbildung 8-12: Kalibriergerade für C_3H_6 im Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

<u>Flammenionisationsdetektor</u>

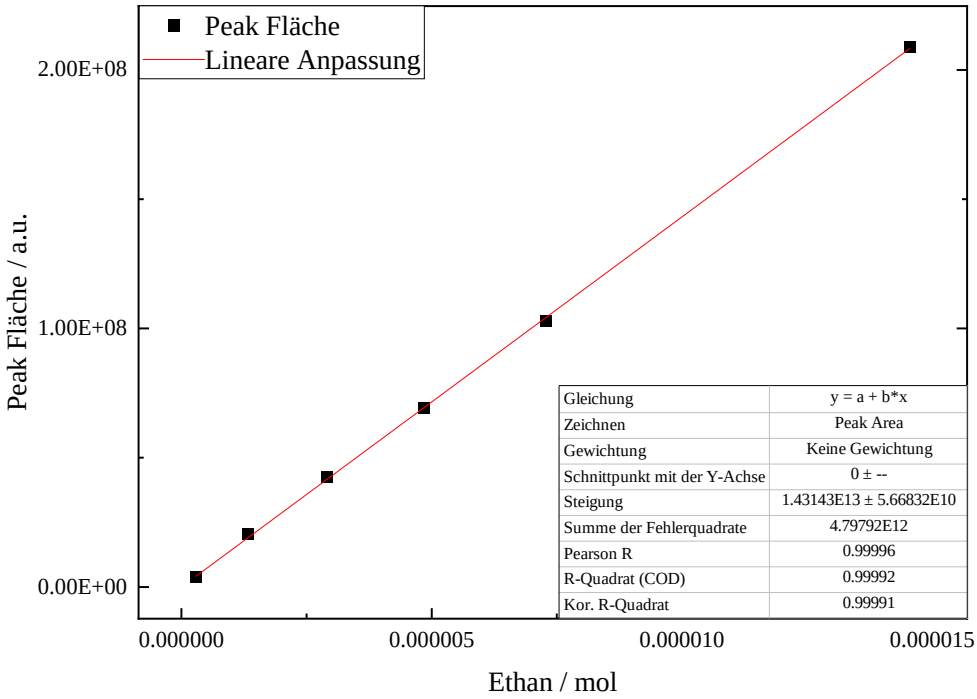

Abbildung 8-13: Kalibriergerade für C_2H_6 im Flammenionisationsdetektor.

8.3 Wasserstoffbilanz

Tabelle 8-4: Übersicht über die betrachteten Produkte für die Wasserstoffbilanz.

Produkt	H_2 pro umg. Ethan	C/H Verhältnis	Stoffgruppe	H_2 pro Produkt
Methan	-1	0.25	Alkan	-0.5
Ethan	0	0.33333	Alkan	0
Propan	0.33333	0.375	Alkan	0.5
Butan	0.5	0.4	Alkan	1
Pentan	0.6	0.41667	Alkan	1.5
Hexan	0.66667	0.42857	Alkan	2
Ethen	1	0.5	Alken	1
Propen	1	0.5	Alken	1.5
Buten	1	0.5	Alken	2
Penten	1	0.5	Alken	2.5
Hexen	1	0.5	Alken	3
Benzol	2	1	Aromaten	6
Toluol	1.857	0.875	Aromaten	6.5
Xylol	1.75	0.8	Aromaten	7
Trimethylbenzol	1.66666	0.75	Aromaten	7.5
Naphthalin	2.2	1.25	Aromaten	11
Anthracen	2.28	1.4	Aromaten	16
Graphit	3	-	-	-

8.4 Zusätzliche Messdaten

8.4.1 TG-Daten nach den katalytischen Durchläufen

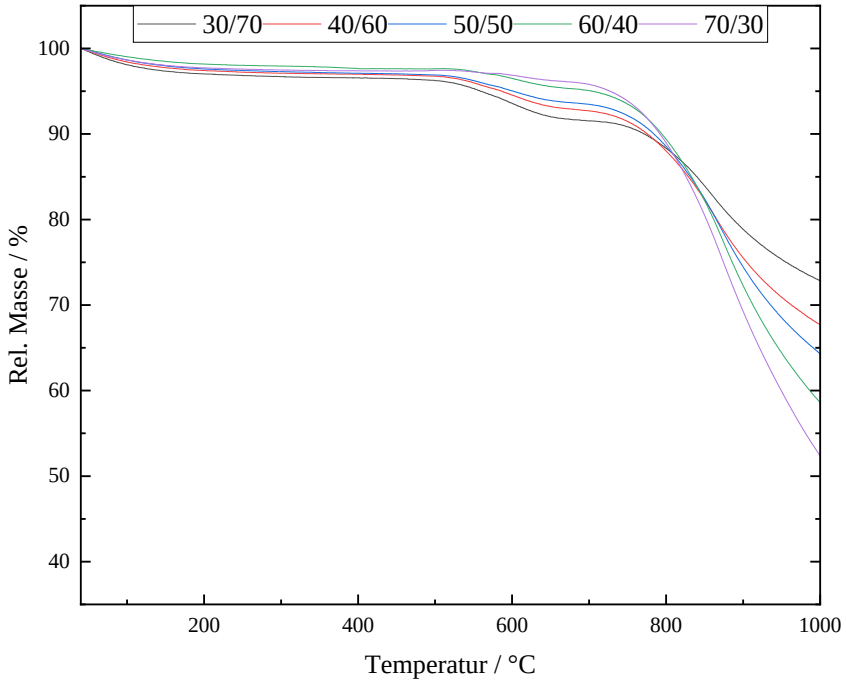

Abbildung 8-14: TG-Kurven der verschiedenen Mischungen von M1 + H-ZSM-5. T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

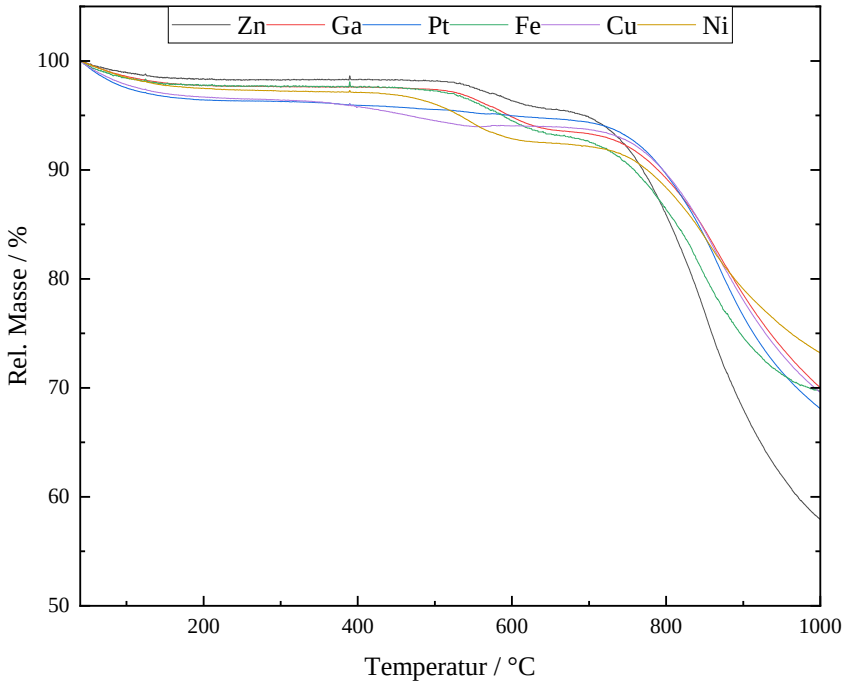

Abbildung 8-15: TG-Kurven der verschiedenen Mischungen von M1 + H-ZSM-5 und der imprägnierten ZSM-5. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

8.4.2 XPS-Daten der untersuchten Katalysatoren

8.4.2.1 Festphasenionenaustausch Auger-Linien Zn LMM

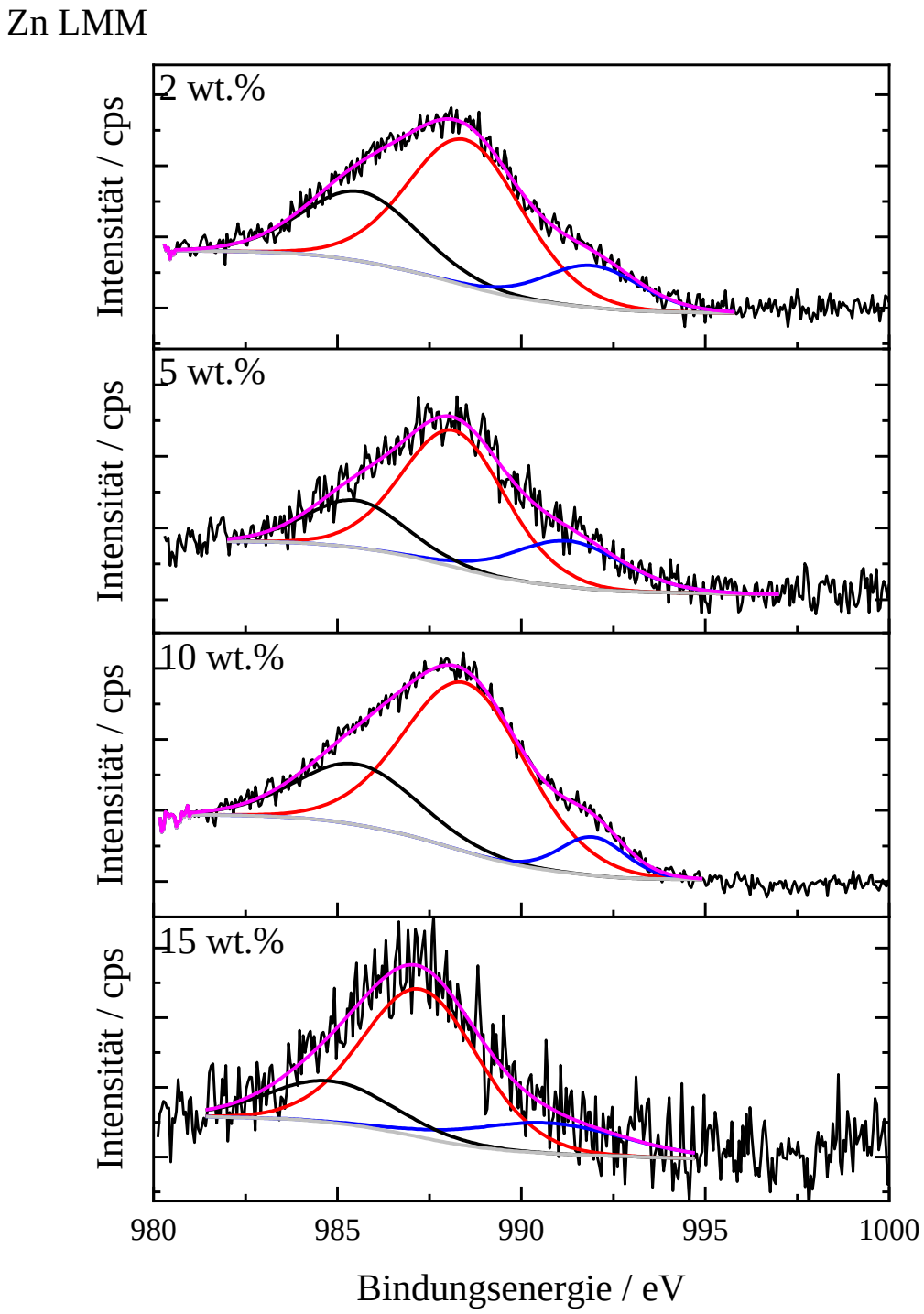

Abbildung 8-16: Röntgenphotoelektronenspektrum Zn LMM (Auger-Linie) der Proben aus dem Festphasenionenaustausch von ZnO und H-ZSM-5.

8.4.2.2 Regeneration des OA-Katalysators

Mo 3d

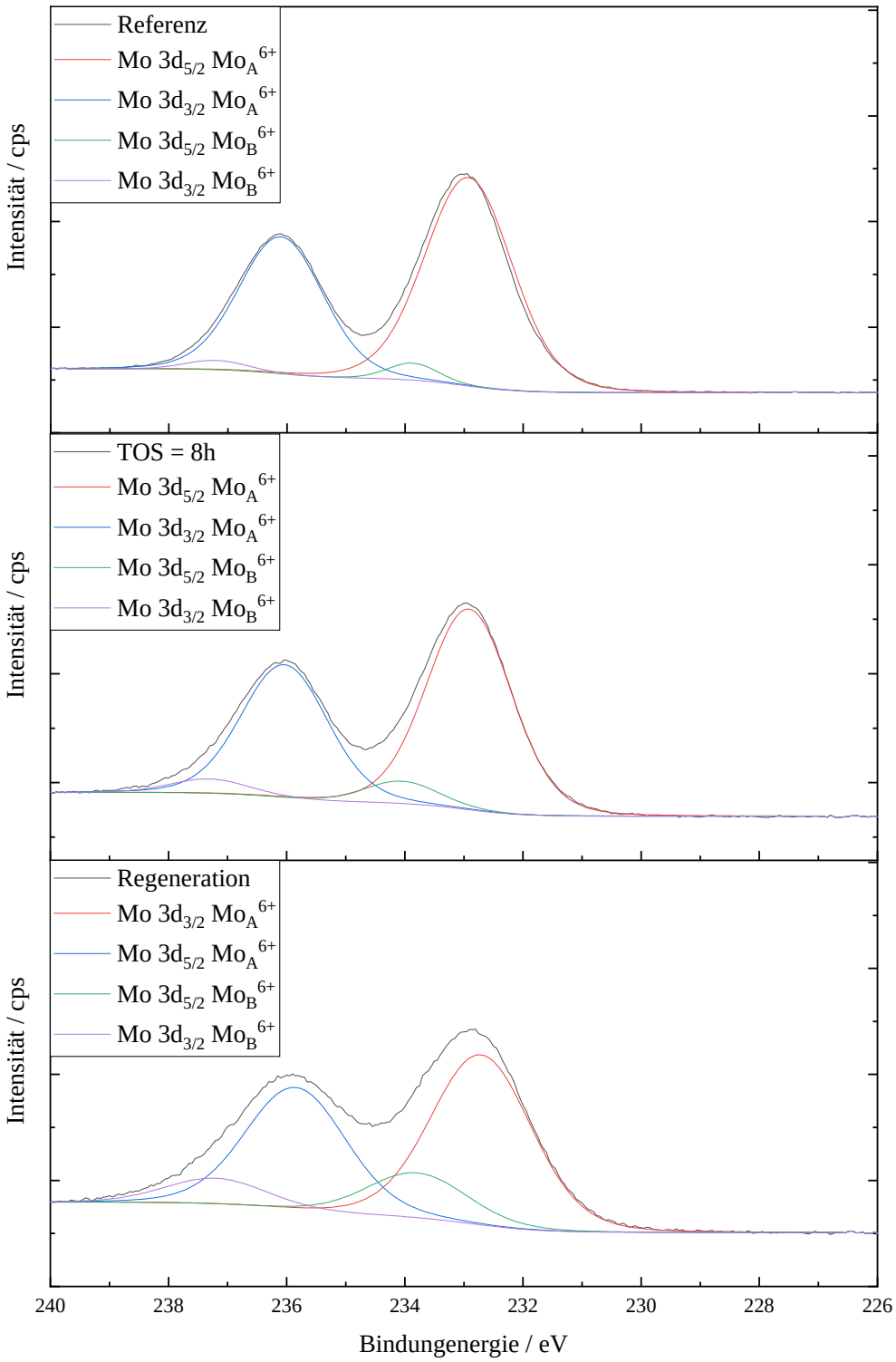

Abbildung 8-17: Mo 3d XPS-Spektrum der Referenz (M1 + H-ZSM-5), einer verwendeten Probe (TOS = 8 h) und der zweifach regenerierten Probe.

V $2p_{3/2}$

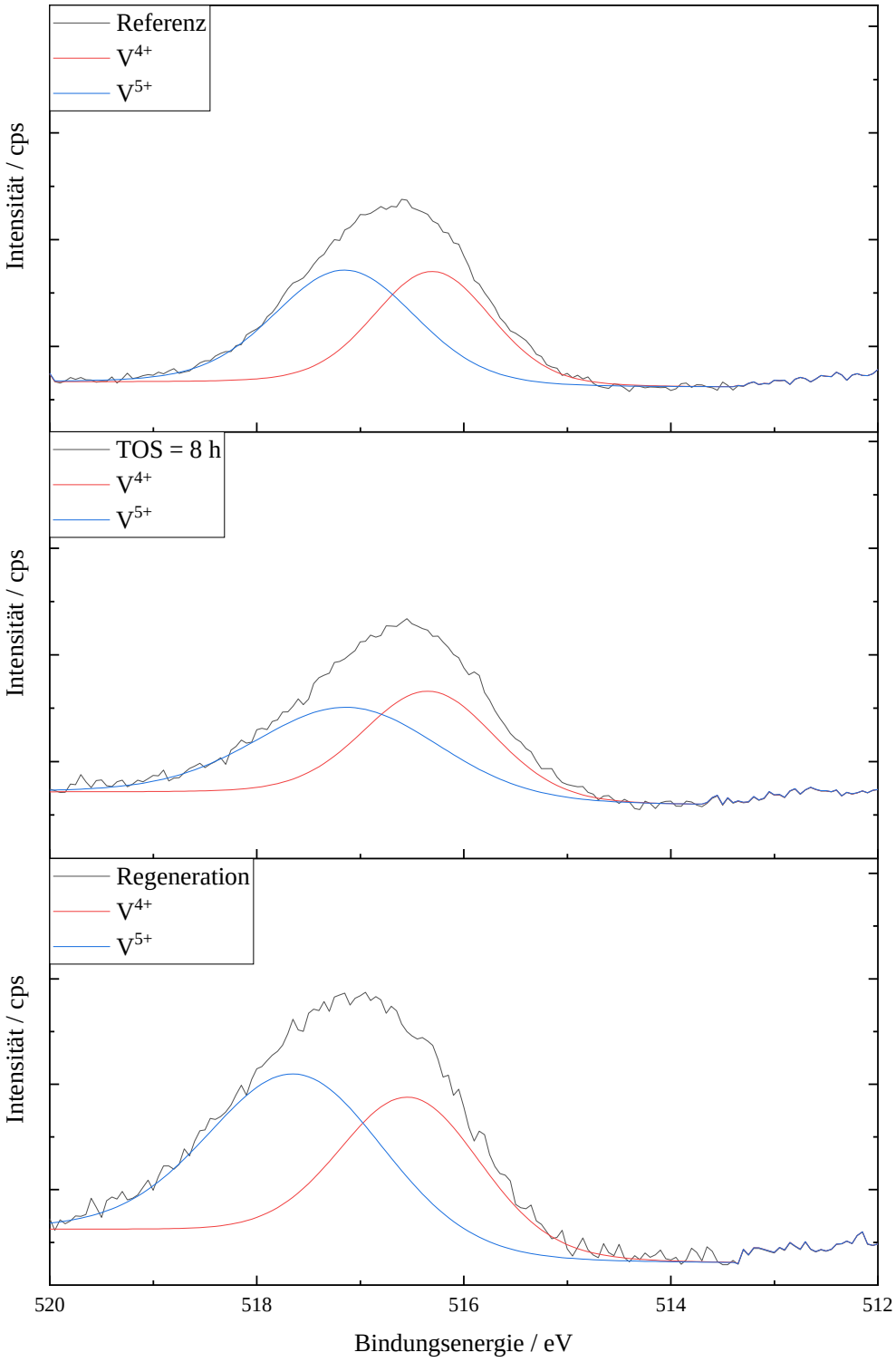

Abbildung 8-18: V $2p_{3/2}$ XPS-Spektrum der Referenz (M1 + H-ZSM-5), einer verwendeten Probe (TOS = 8 h) und der zweifach regenerierten Probe.

Te $3d_{5/2}$

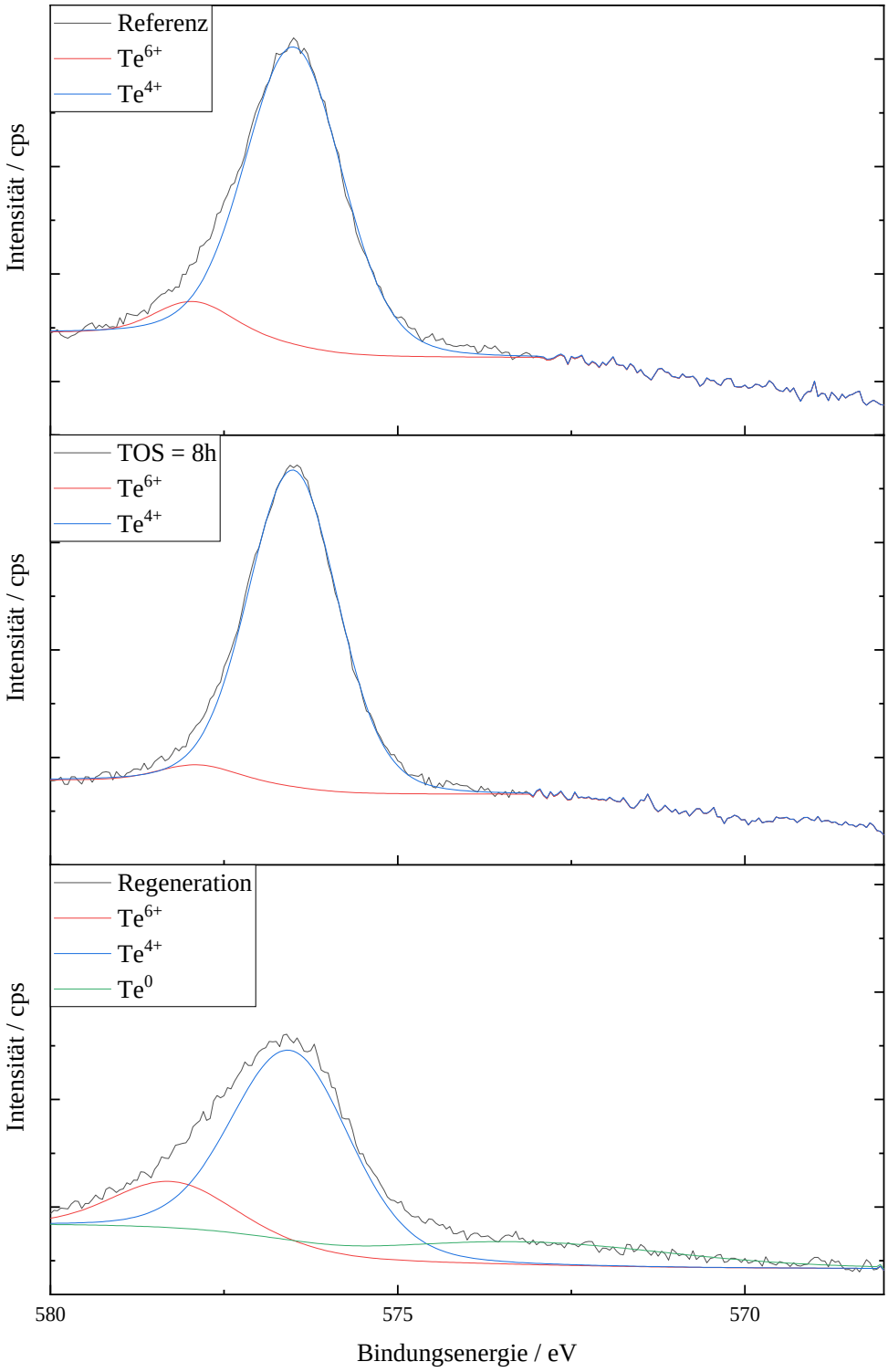

Abbildung 8-19: Te $3d_{5/2}$ XPS-Spektrum der Referenz (M1 + H-ZSM-5), einer verwendeten Probe (TOS = 8 h) und der zweifach regenerierten Probe.

8.4.2.3 Katalysatoren aus der Mischung von M1 und imprägniertem H-ZSM-5

Mo 3d

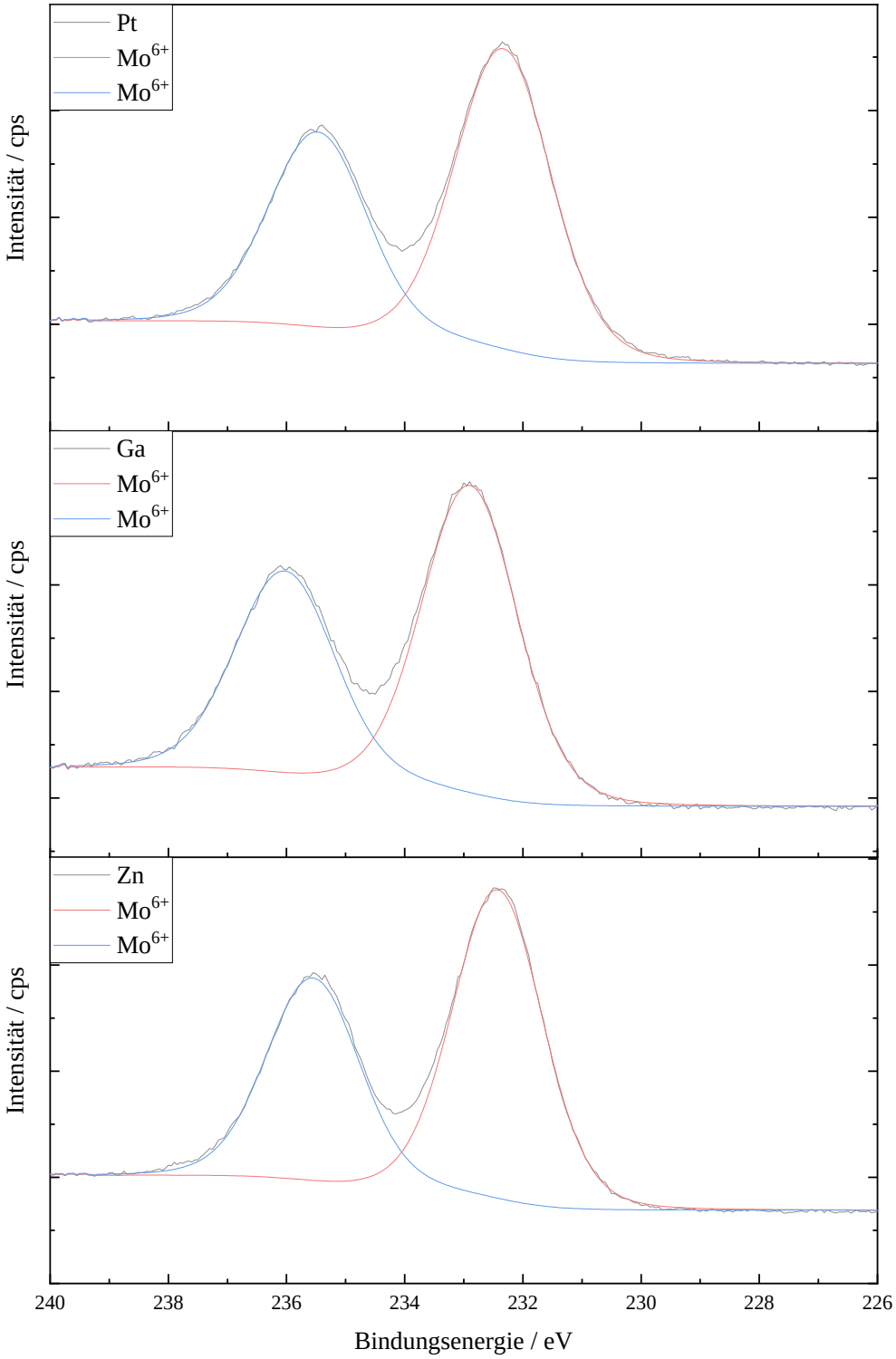

Abbildung 8-20: Mo 3d XPS-Spektrum der modifizierten Proben mit Pt, Ga und Zn. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, $O_2 : C_2H_6$ = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

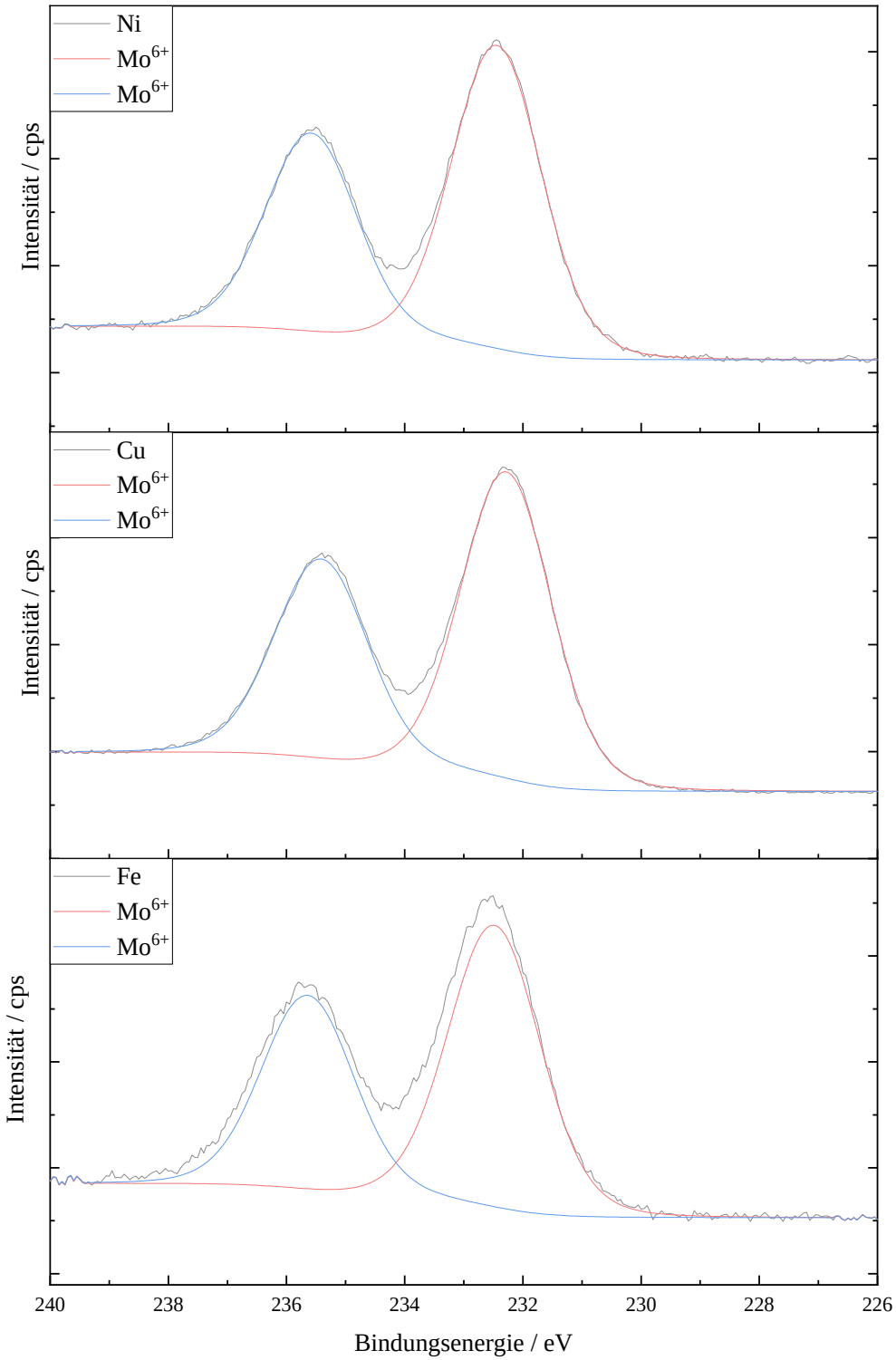

Abbildung 8-21: Mo 3d XPS-Spektrum der modifizierten Proben mit Ni, Cu und Fe. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

V $2p_{3/2}$

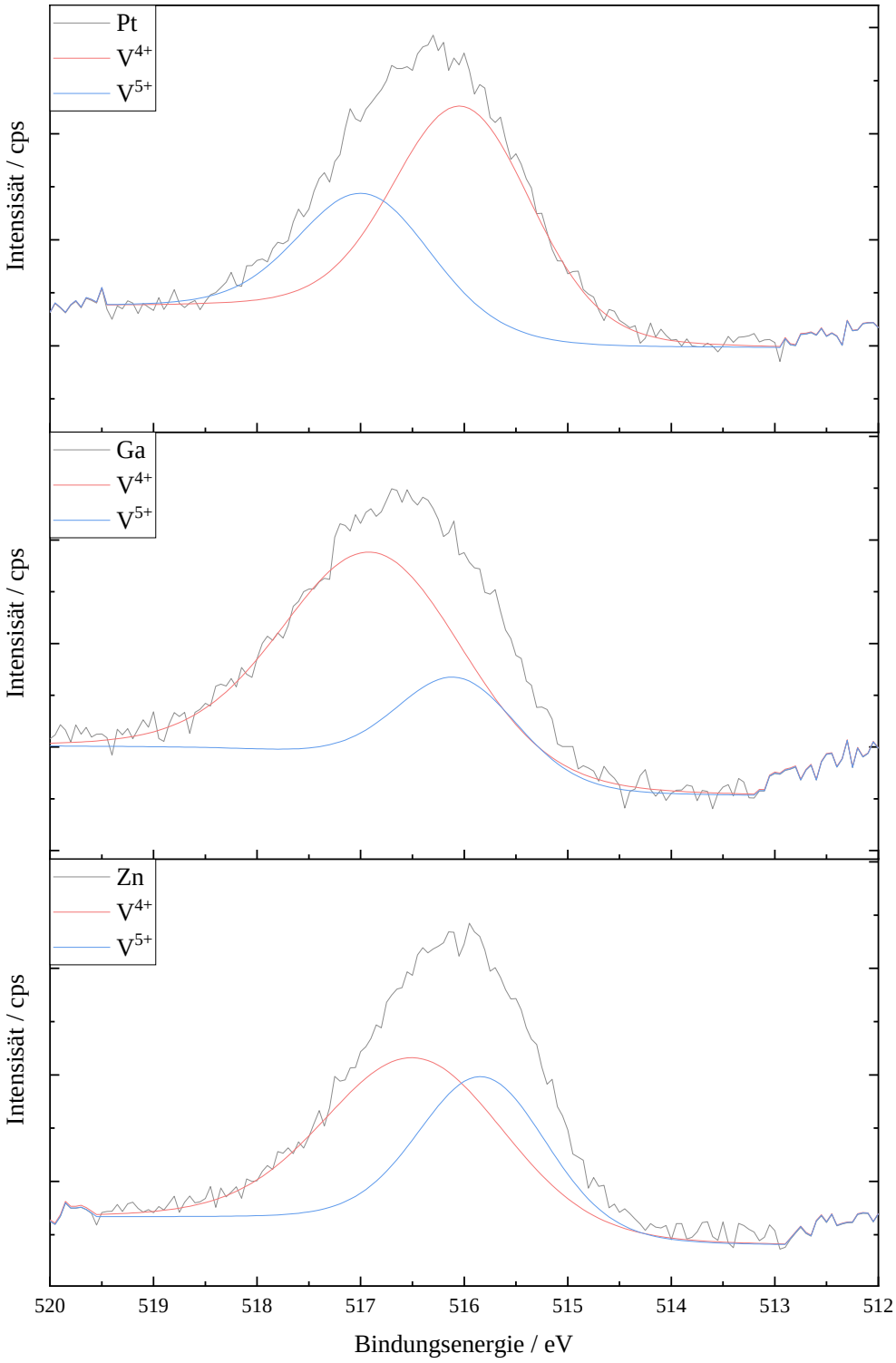

Abbildung 8-22: V $2p_{3/2}$ XPS-Spektrum der modifizierten Proben mit Pt, Ga und Zn. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

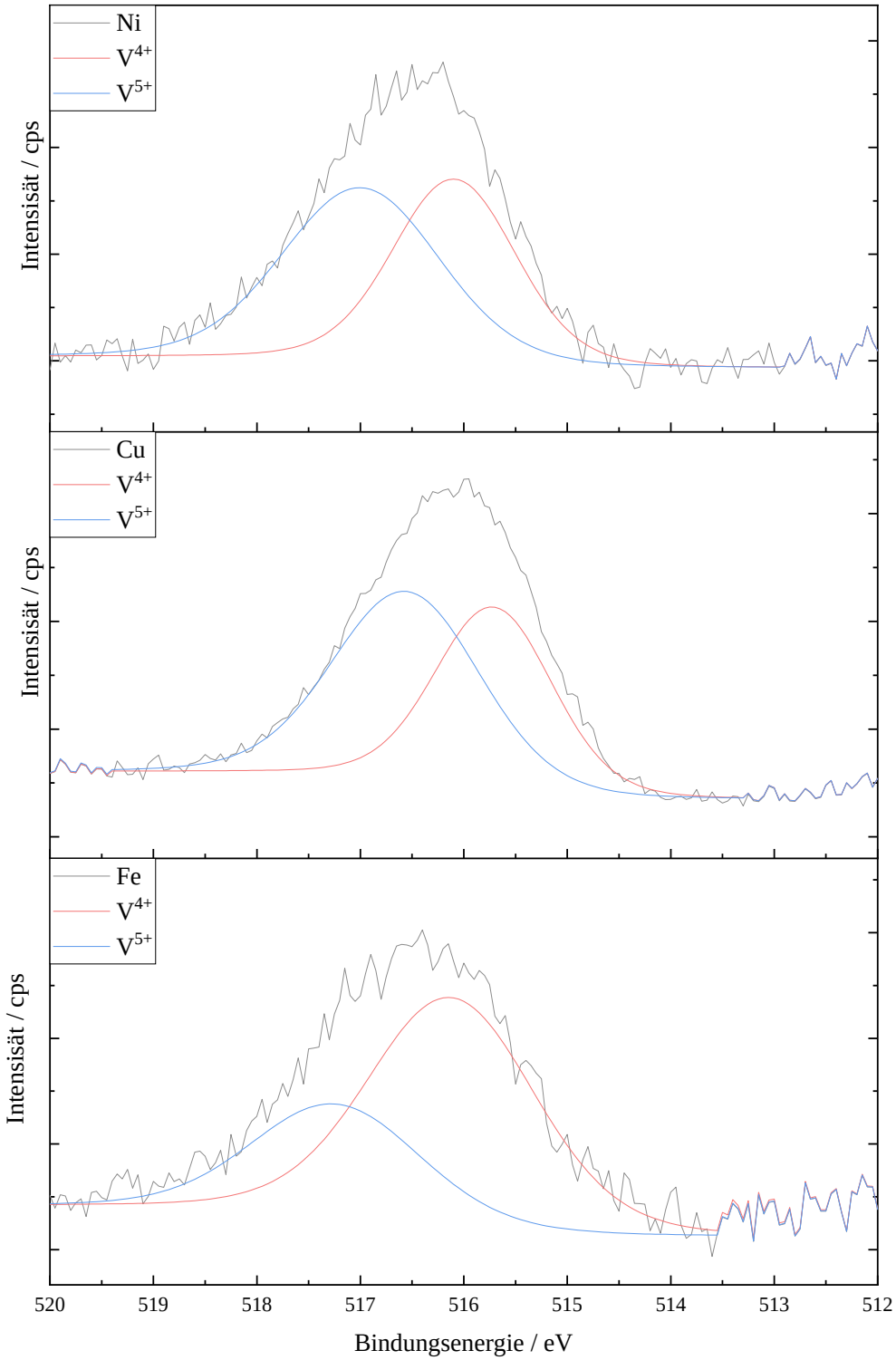

Abbildung 8-23: V $2p_{3/2}$ XPS-Spektrum der modifizierten Proben mit Ni, Cu und Fe. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

Te $3d_{5/2}$

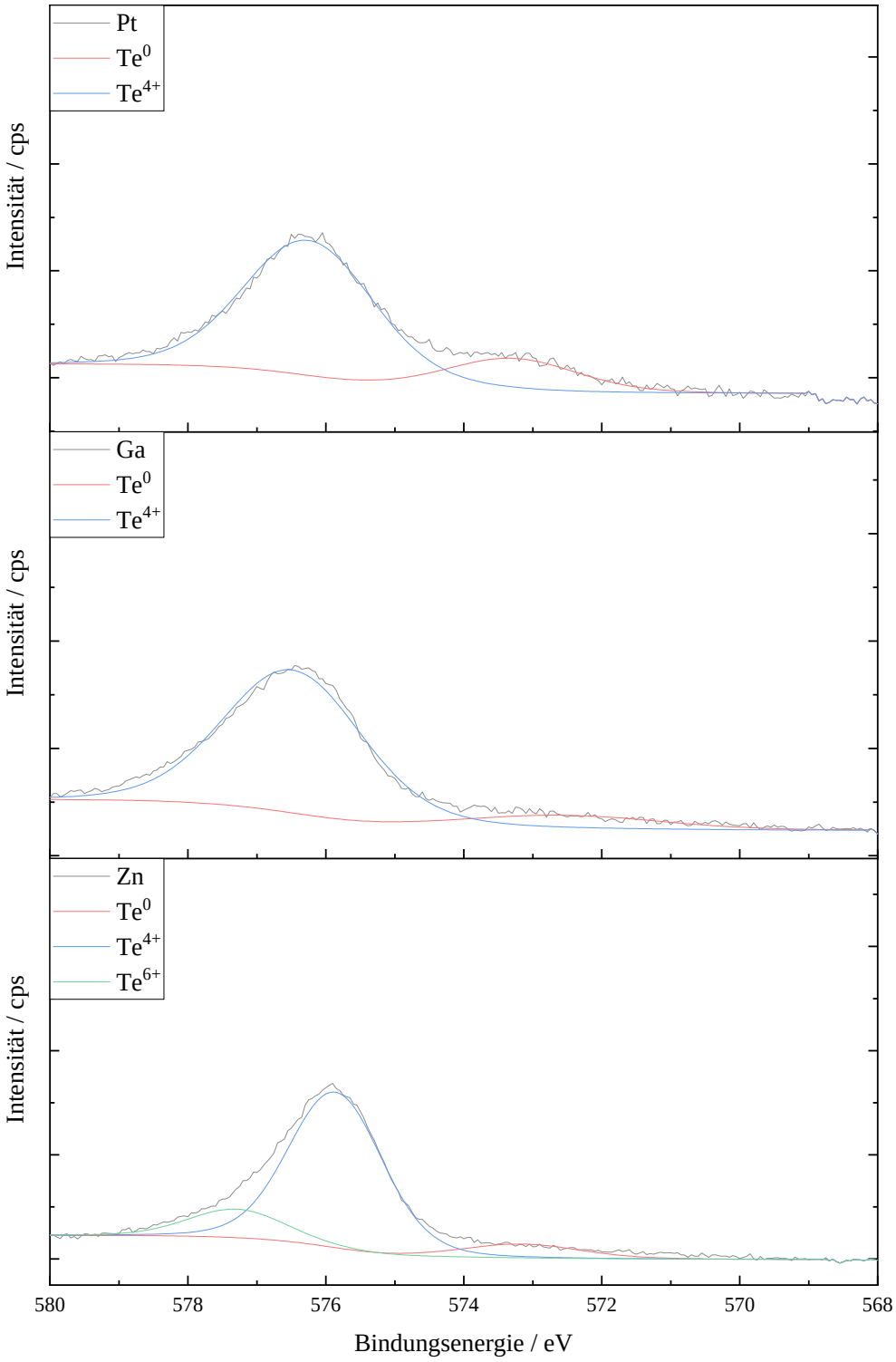

Abbildung 8-24: Te $3d_{5/2}$ XPS-Spektrum der modifizierten Proben mit Pt, Ga und Zn. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, $O_2 : C_2H_6$ = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

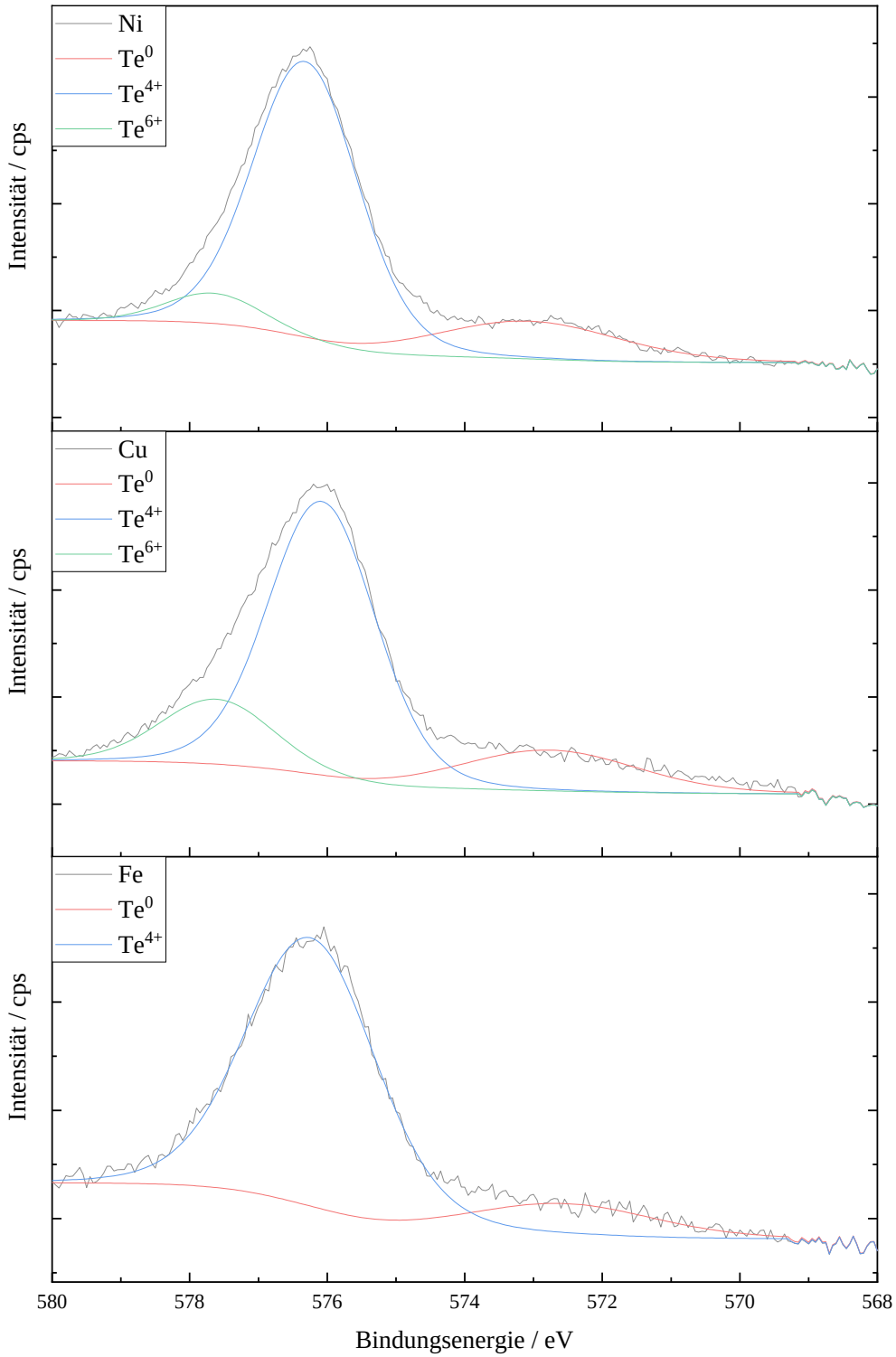

Abbildung 8-25: Te $3d_{5/2}$ XPS-Spektrum der modifizierten Proben mit Ni, Cu und Fe. 40 / 60 (M1 / ZSM-5), T = 380 °C, m_{Kat} = 300 mg, O_2 : C_2H_6 = 0.4, TOS = 8 h, τ = 33.1 h g mol^{-1}.

8.4.3 XRD der Katalysatoren

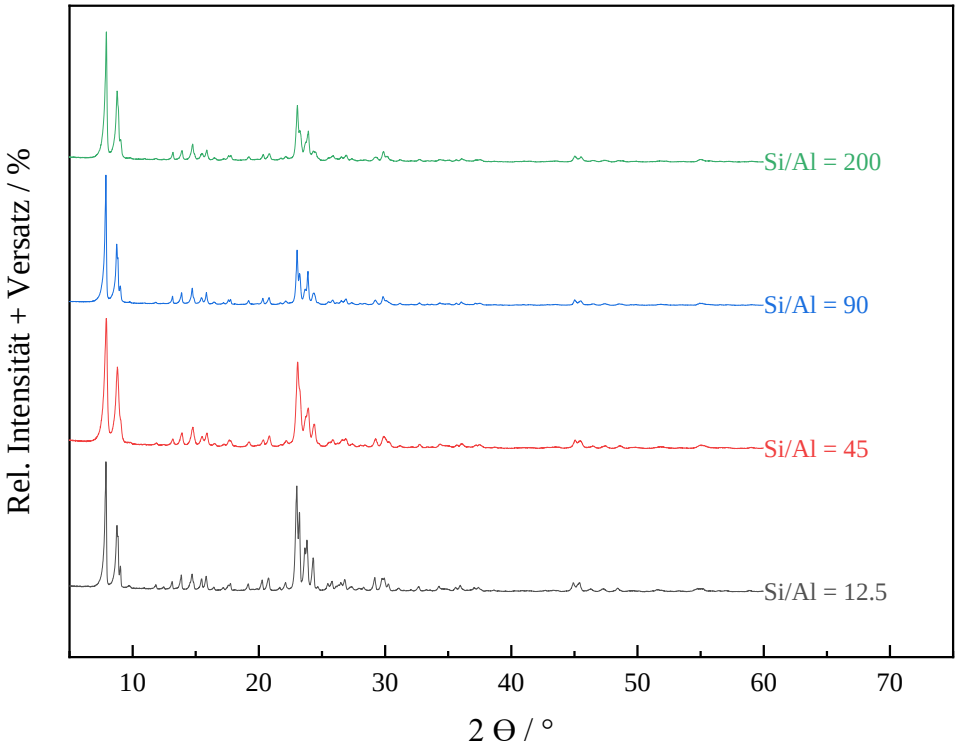

Abbildung 8-26: Diffraktogramme der kommerziellen H-ZSM-5 mit verschiedenen Si / Al-Verhältnissen : 12.5, 45, 90, 200.

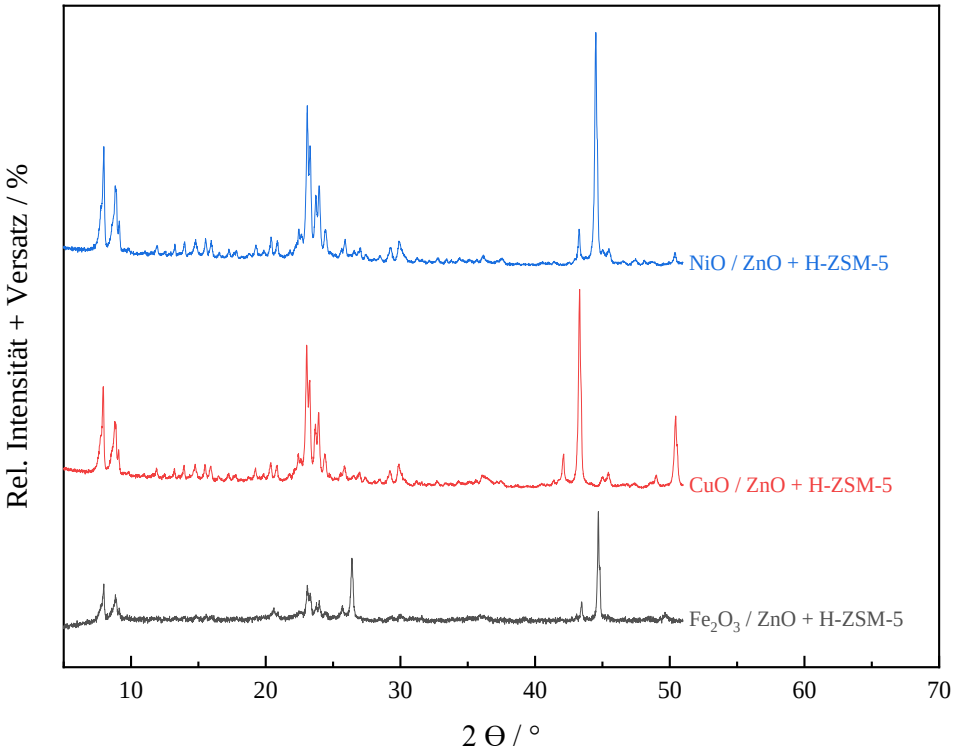

Abbildung 8-27: Diffraktogramme der bimetallischen Katalysatoren (Ni-Zn, Cu-Zn, Fe-Zn) nach der iTPR-Messung.

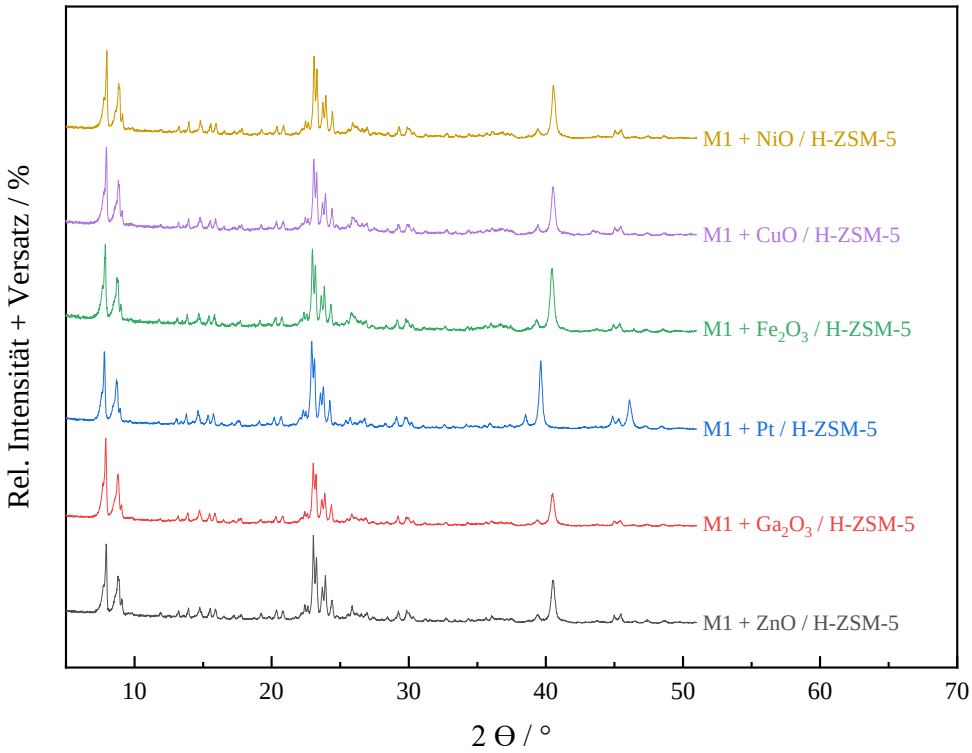

Abbildung 8-28: Diffraktogramme der Mischungen aus M1 und imprägnierter ZSM-5 nach der iTPR-Messung.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Teile dieser Arbeit sind bereits entsprechend der folgenden Publikationsliste veröffentlicht worden. Diese Dissertation liegt oder lag weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vor. Außerdem versichere ich, dass mir die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg bekannt sind und ich diese befolgt habe. Im Zusammenhang mit diesem Promotionsvorhaben habe ich keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste in Anspruch genommen.

Datum, Ort Alexander Damps

Publikationsliste

Folgende Publikationen sind während dieser Promotion hervorgegangen:

Publikationen

Brinkmann N, Damps A, Siemer M, Kräuter J, Rößner F, Al-Shamery K. Catalytic Reactions at Amine-Stabilized and Ligand-Free Platinum Nanoparticles Supported on Titania during Hydrogenation of Alkenes and Aldehydes. *J Vis Exp.* **2022** Jun 24;(*184*).

Patente

DE 10 2021 005 596, Verfahren zur oxidativen Aromatisierung von kurzkettigen Alkanen (angemeldet 15.01.2022).

Tagungsbeiträge

53. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Poster: Influence of Carbon Dioxide on the Aromatization of Ethane, 2020.

33. Deutsche Zeolith Tagung, Frankfurt, Poster: Oxidative Aromatization of Ethane Influence of Catalyst and Process Parameters, 2022.

55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, Poster: Oxidative Aromatization of Ethane, 2022.