

Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Wachsen mit Polyoxometallaten als Katalysator

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Peter Philipp Rausch
aus
Wiesbaden-Dotzheim

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid
Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2021

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Bayreuth
2021

„Man sollte sich selbst nie zu ernst nehmen!“

Michael Gagel

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die diese Arbeit möglich gemacht haben und zu ihrem Gelingen in jedweder Form beigetragen haben.

Der größte Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess, der mir die Gelegenheit gab, diese Arbeit anzufertigen und an seinem Lehrstuhl zu promovieren. Ich danke Ihnen insbesondere für Ihre Geduld, konstruktive Rückmeldungen und Diskussionen und vor allem das Vertrauen, das Sie in mich gesetzt haben. Die Umstände und Möglichkeiten, die Sie an Ihrem Lehrstuhl mir und anderen Promovierenden bereitstellen und gestellt haben, sind Ihnen hoch anzurechnen. Ich schätze mich sehr glücklich, ein Teil dieses Lehrstuhls gewesen zu sein.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Peter Wasserscheid für die freundliche Übernahme des Koreferats und fruchtbare Diskussionen beispielsweise in Pruggern.

Herrn Dr.-Ing. Christoph Kern möchte ich für das Vertrauen, die initiale Idee, dieses Themenfeld zu bearbeiten, sowie ein stets offenes Ohr danken. Deine Meinung hat oft geholfen, die Dinge aus dem richtigen Blickwinkel und genügend Abstand zu betrachten.

Weiterhin ist Herrn Dr. rer. nat. Wolfgang Korth für seine unermüdliche Beharrlichkeit, seine außerordentlich hohe Diskussionsbereitschaft und die umfangreiche Arbeit des Lektorats zu danken. Viele unserer Diskussionen haben mir fachlich ungemein weiter geholfen und mir zudem stets das Gefühl gegeben, diese Promotion erfolgreich bestehen zu können.

Ein ganz besonderer Dank gilt Jörg Gerchau und Birgitta Brunner, die mit ihrer analytischen und technischen Hilfe im Hintergrund eine solche Arbeit erst möglich machen. Ohne euch wäre das unmöglich und jeder Doktorand darf sich glücklich schätzen, von eurer Erfahrung zu profitieren.

Ein weiterer besonderer Dank für ihr außerordentliches Engagement geht an Nannette Kraft, welche mit Ihrer Arbeit einen ganz wesentlichen Grundstein zu dieser Arbeit gelegt hat.

Allen weiteren jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich sehr für die vielen gemeinsam erlebten Momente danken. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Andreas Wolf, Ferdinand Pöhlmann, Kevin Glowienka, Johannes Schäffer, Johannes Claussnitzer, Alexander Dürksen und Alexander Seidel.

Antonia möchte ich aus tiefstem Herzen für die gemeinsame Zeit in Bayreuth danken. Dein Einfluss auf diese Arbeit lässt sich wohl nur schwer bemessen.

Zuletzt danke ich meiner Familie und insbesondere meinen Eltern, welche mich stets mit großem Vertrauen unterstützt haben und mir immer das Gefühl gegeben haben, in jeder Lebenslage auf Sie bauen zu können. Ohne euch wäre das alles nie möglich gewesen.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Beiträge in Fachzeitschriften:

Rausch P., Jess, A., Kern, C., Korth, W., and Kraft, N.: Hydrocracking of Fischer-Tropsch Wax with Tungstovanadophosphoric Salts as Catalysts. *Chemical Engineering Technology* 41 (2017), 469 - 478

Posterbeiträge auf Fachkonferenzen:

Rausch P., Kern C. und Jess, A.: Hydrocracken mit Fischer-Tropsch-Wachsen mit Polyoxometallaten. *Jahrestreffen Reaktionstechnik*, Würzburg, Deutschland, 28. - 30.04.2014.

Rausch P., Kern C. und Jess, A.: Hydrocracken mit Fischer-Tropsch-Wachsen mit Polyoxometallaten. *48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, Deutschland, 11. - 13.03.2015.

Rausch P., Kraft, N., Kern C. and Jess, A.: Hydrocracking of Fischer-Tropsch-waxes with vanadium-substituted polyoxometalates. *European Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Fürstfeldbruck, Deutschland, 27. - 30.10.2015.

Rausch P., Kern C., Korth, W. and Jess, A.: Hydrocracking of Fischer-Tropsch-waxes with acidic tungstovanadophosphoric polyoxometalates as catalysts. *Catalysis – Novel Aspects in Petrochemistry and Refining*, Berlin, Deutschland, 26. - 28.09.2016.

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	xi
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Hydrocracken.....	3
2.1.1 Historie des Hydrocrackens.....	3
2.1.2 Reaktionsmechanismen.....	4
2.1.3 Stand der Technik des Hydrocracking-Prozesses.....	14
2.2 Fischer-Tropsch-Synthese.....	18
2.3 Polyoxometallate und Heteropolysäuren.....	20
2.3.1 Struktur und Zusammensetzung.....	20
2.3.2 Synthese von Heteropolysäuren.....	22
2.3.3 Oberfläche und Porosität von Heteropolysäuren und deren Salzen.....	24
2.3.4 Acidität von Heteropolysäuren.....	25
2.3.5 Weitere relevante Eigenschaften von Heteropolysäuren.....	26
2.3.6 Industrielle Anwendungen mit Heteropolysäuren und Beispielreaktionen.....	28
3 Ziel und Umfang dieser Arbeit.....	29
4 Experimentelle Vorgehensweise und Versuchsauswertung.....	31
4.1 Synthese und Charakterisierung reiner Heteropolysäuren.....	31
4.1.1 Synthese und Extraktion der Vanadium-substituierten Heteropolysäuren.....	31
4.1.2 Analytik zur Identifizierung der Heteropolysäuren.....	32
4.1.3 Bestimmung der thermischen Stabilität der Heteropolysäuren.....	34
4.1.4 Bestimmung der Acidität.....	35
4.2 Synthese und Charakterisierung von Heteropolysalzen und Katalysatoren.....	36
4.2.1 Synthese von Cäsiumsalzen, platindotierten Cäsiumsalzen und des Referenzkatalysators.....	36
4.2.2 Charakterisierung der Salze.....	38
4.3 Durchführung und Versuchsauswertung von Hydrocracking-Experimenten.....	41
4.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung.....	41
4.3.2 Analytik.....	44

4.3.3	Versuchsauswertung und reaktionskinetische Beschreibung	44
5	Versuchsergebnisse und Diskussion	47
5.1	Synthese und Charakterisierung von Phosphovanadowolframsäuren.....	47
5.1.1	Synthese und Charakterisierung reiner Phosphovanadowolframsäuren.....	48
5.1.2	Heteropoly-Cäsium-Salze als heterogene Katalysatoren.....	63
5.2	Hydrocracken linearer Kohlenwasserstoffe.....	67
5.2.1	Untersuchungen zur Aktivität der Hydrocracking-Katalysatoren	67
5.2.2	Deaktivierung und Regeneration der Katalysatoren	71
5.2.3	Selektivitäten der Katalysatoren beim Hydrocracken verschiedener Kohlenwasserstoffe.....	75
6	Zusammenfassung	93
7	Summary	99
Anhang	105
A.1.	Ergänzungen zu den experimentellen Methoden	105
A.1.1.	Bestimmung des asymptotischen Massengrenzwertes bei der thermischen Zersetzung der Heteropolysäuren	105
A.1.2.	Kinetische Beschreibung der Ammoniakdesorption von sauren Trägern	105
A.1.3.	Bestimmung der Platindispersion	107
A.1.4.	Parameter und Methoden der Gaschromatographie	108
A.1.5.	Bestimmung der Produktzusammensetzung bei den Hydrocrackversuchen	110
A.1.6.	Abschätzung des Thiele-Moduls und des Porennutzungsgrades	111
A.2.	Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen	113
A.2.1.	Ergänzende NMR-Spektren zur Synthese der HPAs.....	113
A.2.2.	Ergänzende Angaben zur thermischen Stabilität reiner Heteropolysäuren	117
A.2.3.	Übersicht zu Prozessparametern der Hydrocrackingversuche	118
A.2.4.	Ergänzende Produktverteilungen	122
Literaturverzeichnis	127

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A_m	massenbezogene Oberfläche eines Katalysators oder Salzes	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
A_{Ref}	Referenzintegral	$\text{mol m}^{-3} \text{s}$
c	Stoffmengenkonzentration	mol m^{-3}
$c_{i, \text{Ad}}$	Oberflächenkonzentration des Stoffes i auf einem Adsorbens	mol m^{-2}
D_j	Eigendiffusionskoeffizient des Stoffes j	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{j, \text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient des Stoffes j	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_p	Partikeldurchmesser	m
$E_{A, \text{Des}}$	Aktivierungsenergie der Desorption	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
f	präexponentieller Faktor zur Beschreibung der thermischen Zersetzung der Heteropolysäuren	kg
k_m	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_0	Häufigkeitsfaktor einer Reaktion 1. Ordnung	s^{-1}
m	Masse	kg
m_0	Masse zu Beginn eines TG-Experimentes	kg
m_{cracked}	Masse aller gecrackten Eduktmoleküle	kg
m_{end}	asymptotischer Endwert der TG-Probenmasse bei der thermischen Zersetzung einer Heteropolysäure	kg
m_j	Masse aller Kohlenwasserstoffe mit j Kohlenstoffatomen	kg
m_{Ges}	Gesamtmasse aller vorliegenden Kohlenwasserstoffe	kg
m_{sim}	simulierte Masse bei der thermischen Zersetzung einer Heteropolysäure	kg
$m_x \text{ } ^\circ\text{C}$	Probenmasse bei einer Temperatur von $x \text{ } ^\circ\text{C}$	kg
M	molare Masse	kg mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
n_{iso}	Stoffmenge verzweigter Alkane	mol
n_j	Stoffmenge aller Alkane mit j Kohlenstoffatomen	mol
n_{lin}	Stoffmenge unverzweigter Alkane	mol
n_{m, H^+}	massenbezogene Stoffmenge an Protonen	mol kg^{-1}
n_{Produkt}	Stoffmenge aller Produktkohlenwasserstoffe	mol
n_{Puls}	Stoffmenge eines Pulses	mol
p	Druck	Pa
p_{Ges}	Systemgesamtdruck	Pa
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
r_A	Reaktionsgeschwindigkeit des Spalttyps A	mol s^{-1}
r_{B1}	Reaktionsgeschwindigkeit des Spalttyps B1	mol s^{-1}

r_{B2}	Reaktionsgeschwindigkeit des Spalttyps B2	mol s^{-1}
r_c	Reaktionsgeschwindigkeit des Spalttyps C	mol s^{-1}
r_D	Reaktionsgeschwindigkeit des Spalttyps D	mol s^{-1}
R	allgemeine Gaskonstante (8,314472)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$S_{\text{theoretisch}}$	theoretisch zugängliche Oberflächenprotonen	$\text{mol m}^2 \text{kg}^{-2}$
T	Temperatur	K, °C
t	Zeit	s
V	Volumen	m^3
w_n	Massenanteil der Komponente n	-
w_0	massenbezogene Koksbeladung zu Beginn eines TG-Experimentes	-
X	Reaktionsumsatz	-
x_n	Stoffmengenanteil der Komponente n	-
x	stöchiometrischer Anteil eines Elements eines Polyoxometallats	-

Griechische Buchstaben

α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
β	Heizrate	K s^{-1}
δ	chemische Verschiebung	-
η_{Pore}	Porennutzungsgrad	-
λ	Halbwertskonstante zur Beschreibung der thermischen Zersetzung	s^{-1}
ν	Resonanzfrequenz	Hz
ρ_p	Schüttdichte	kg m^{-3}
τ	modifizierte Verweilzeit	s kg m^{-3}
ϕ	Thiele-Modul	-

Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmet und Teller
BP	British Petrol
BJH	Barret, Joyner und Halenda
C_x	Kohlenwasserstoffe mit x Kohlenstoffatomen
Ca-Y	Kalzium-Form des Zeoliths Typ Y
$CS_{2,5}PV_0$	$CS_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$
$CS_{2,5}PV_1$	$CS_{2,5}H_{1,5}PV_1W_{11}O_{40}$
$CS_{2,7}PV_2$	$CS_{2,7}H_{2,3}PV_2W_{10}O_{40}$
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMAK	ExxonMobil-Akzo Nobel-Kellogg
FAU	Friedrich-Alexander-Universität
FID	Flammenionisationsdetektor
FCC	Fluid Catalytic Cracking

FTS	Fischer-Tropsch-Synthese	
GC	Gaschromatograph/Gaschromatographie	
Hd/Ac	Hydrier-Aciditäts-Verhältnis	
HPA	Heteropolysäure	
H-Y	saure Form des Zeoliths Typ Y	
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	
LHSV	liquid hour space velocity	h ⁻¹
LPG	liquified petroleum gas	
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether	
n-C ₁₂	n-Dodecan	
n-C ₁₆	n-Hexadecan	
n-C ₃₆	n-Hexatriacontan	
NMR	Kernresonanzspektroskopie	
NTP	Normalbedingungen (1 atm, 0 °C)	
POM	Polyoxometallat	
PtG	Power-to-Gas	
PtL	Power-to-Liquid	
PV ₀	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	
PV ₁	H ₄ PVW ₁₁ O ₄₀	
PV ₂	H ₅ PV ₂ W ₁₀ O ₄₀	
PV ₃	H ₆ PV ₃ W ₉ O ₄₀	
SMDS	Shell Middle Distillate Synthesis	
STP	Standardbedingungen (1 atm, 20 °C)	
TG	Thermogravimetrie	
TPD	temperaturprogrammierte Desorption	
VE	voll entsalzt	
VGO	Vakuumgasöl	
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	

1 Einleitung

Der anthropogene Klimawandel und die damit verbundenen Folgen für das Leben auf der Erde sind zentrale Themen des öffentlichen Diskurses der letzten Jahrzehnte und werden voraussichtlich auch das Weltgeschehen des einundzwanzigsten Jahrhunderts maßgeblich prägen.

Als Ursache für den anthropogenen Klimawandel wird die Freisetzung von riesigen Mengen an Treibhausgasen wie Kohlendioxid (CO₂), Methan, Lachgas sowie Fluorkohlenwasserstoffen verantwortlich gemacht. Den größten Anteil (66 %) an den Emissionen besitzt Kohlendioxid, das durch Verbrennung von Erdöl, Gas und Kohle entsteht und in die Atmosphäre entlassen wird. Die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre der Erde ist so von 280 ppm in der vorindustriellen Ära auf einen heutigen Wert von etwa 410 ppm angewachsen [1]. Als Folge dessen ist eine Erhöhung der durchschnittlichen Atmosphärentemperatur zu beobachten. Um eine daraus resultierende weitreichende Klimaänderung noch zu verhindern, sind daher deutliche Reduzierungen des CO₂-Ausstoßes unabwendbar. In diesem Zusammenhang wurde das noch maximal zu emittierende CO₂-Äquivalent im Jahr 2018 vom Weltklimarat auf etwa 420 Gt beziffert [2].

Dem gegenüber steht jedoch die nach wie vor hohe Nachfrage nach Energie, die bisher maßgeblich nur durch fossile Energieträger befriedigt werden kann. So lagen 2019 die weltweiten Emissionen nur für Kohlendioxid bei einem Höchststand von etwa 37 Gt a⁻¹ [3]. Um die Klimaziele dennoch erreichen zu können, muss daher eine weitgehende Substitution von fossilen Energieträgern durch CO₂-neutrale Energiequellen durchgeführt werden. Während die Kernenergie nach wie vor große Risiken durch Reaktorkatastrophen mit sich bringt, spielt die Kernfusion als Zukunftstechnologie praktisch noch keine Rolle. Eine Speicherung des emittierten CO₂ mit Hilfe der CCS-Technologie (carbon capture and storage) im Erdmantel beinhaltet noch nicht abzuwägende Risiken und löst auch die Abhängigkeit von fossilen Kohlenstoffquellen nicht. Die einzige technisch relevante Alternative bilden derzeit die so genannten „regenerativen Energien“ zur Erzeugung von Strom aus Wind- und Wasserkraft oder mit Solarthermie und Photovoltaik. Diese unterliegen jedoch einer begrenzten zeitlichen und örtlichen Verfügbarkeit: Photovoltaik und Solarthermie sind von der Sonneneinstrahlung und demnach von Tageszeit und Witterung abhängig, Windkraft von passenden Windgeschwindigkeiten. Außerdem wird Windstrom in Deutschland vor allem in Norddeutschland produziert, während Photovoltaik vor allem im Süden zum Einsatz kommt. Als Folge davon kann der produzierte Strom den aktuellen (oder) örtlichen Bedarf über- oder unterschreiten; diese Energiefluktuationen werden nach wie vor durch fossile Energieträger gepuffert. Weiterhin liegt der Bedarf an Strom meist nicht am Produktionsort, so dass eine umfassende Leitungsinfrastruktur in Form von Stromtrassen von Nöten ist. Diese stößt jedoch beispielsweise in Deutschland auf teilweise erheblichen Widerstand, wodurch eine effektive Umsetzung erschwert wird.

Um dies zu umgehen, lässt sich der lokal erzeugte Strom beispielsweise in Form von chemischer Energie speichern, welche nachfolgend wieder zur Gewinnung von Energie genutzt werden kann.

Hierbei können unter anderem Power-to-Gas- (PtG) und Power-to-Liquid-Verfahren (PtL) verwendet werden. Beim PtL-Prozess steht zunächst die Produktion von Synthesegas (CO/H_2) mit Hilfe der Elektrolyse von Wasser zur Bereitstellung von H_2 und der Reverse-Water-Gas-Shift-Reaktion zur Bereitstellung von CO ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) im Vordergrund. Beim PtG-Verfahren wird der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff mit CO_2 katalytisch in Methan (synthetisches Erdgas) umgesetzt, und dieses kann dann beispielsweise in ein vorhandenes Erdgas-Netzwerk eingespeist werden, welches gleichzeitig als Speicher dient. Das PtL-Verfahren hingegen zielt auf eine katalytische Synthese von flüssigen Kohlenwasserstoffen wie Benzin und Diesel ab, welche sich durch eine hohe Energiedichte auszeichnen, sich leicht in Tanks speichern und bedarfsgerecht per Tankfahrzeug oder Pipeline verteilen lassen. Gleichzeitig kann so zudem der Energiebedarf für den Schifffahrts- und Flugverkehr gedeckt werden, welche zumindest kurz- und mittelfristig auf Kohlenwasserstoffe (Kerosin, Diesel) angewiesen sein werden.

Im Zentrum des PtL-Verfahrens steht die sogenannte Fischer-Tropsch-Synthese, mit deren Hilfe sich generell lineare Kohlenwasserstoffe (vor allem Alkane) verschiedenster Länge gewinnen lassen. Um die Gesamtselektivität des Verfahrens hin zu Benzin und Dieselöl und weg von kurzkettigen Gasen zu lenken, wird üblicherweise eine relativ „milde“ Synthese durchgeführt, die einen hohen Anteil an Wachsen ($\geq \text{C}_{20}$) und wenig gasförmige Produkte liefert. Diese können in einem nachgeschalteten Hydrocracker unter Einsatz von Wasserstoff an sauren Katalysatoren gezielt wieder in flüssige Produkte umgewandelt werden.

Eine wirtschaftliche Anwendung des PtL-Verfahrens ist jedoch stark vom Gesamtwirkungsgrad und somit vom Wirkungsgrad aller Einzelprozesse abhängig, so dass alle Teilprozesse möglichst effizient durchgeführt werden müssen. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht der Prozessschritt des Hydrocrackens. Dabei spielt vor allem die Fragestellung eine Rolle, inwiefern Heteropolysäuren als Katalysator zur Herstellung von Paraffinen im mittleren C-Zahlbereich verwendbar sind und ob sich Vorteile gegenüber herkömmlichen industriellen Katalysatoren erzielen lassen.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die verschiedenen Grundlagen erörtert werden, welche im Zusammenspiel die Ausgangslage für die Anfertigung dieser Arbeit darstellten. Dabei soll für die einzelnen Gebiete ein tieferes Verständnis geschaffen werden, um so komplexere Zusammenhänge zwischen einzelnen Themenblöcken zu schaffen. Im ersten Abschnitt soll hierbei der Prozess des Hydrocrackens und insbesondere der Mechanismus sowie die Einflüsse des verwendeten Katalysators auf den Gesamtprozess beleuchtet werden. Einen weiteren, kurzen Abschnitt stellt die Fischer-Tropsch-Synthese dar, welche hinsichtlich eines gesamtheitlichen Power-to-Liquid-Prozesses die Ausgangsstoffe für den Hydrocracking-Prozess bereitstellt. Abschließend werden die Stoffklasse der Polyoxometallate und die zugehörige Untergruppe der Heteropolysäuren beschrieben. Dabei sollen überwiegend Eigenschaften erläutert werden, welche im Rahmen einer Nutzbarkeit der Stoffe als Hydrocracking-Katalysatoren von Relevanz sind.

2.1 Hydrocracken

Hydrocracken bezeichnet im Allgemeinen einen exothermen, petrochemischen Prozess, bei dem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gespalten werden und die freien Valenzen darauf folgend mit Wasserstoff gesättigt werden. Im Wesentlichen ist er von den nachfolgenden Merkmalen gekennzeichnet:

- Es kommen hohe Mengen an Wasserstoff unter Drücken von bis zu 200 bar zum Einsatz [4], was dem Prozess seinen Namen verleiht.
- Es herrscht eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Einsatzstoffe als auch der gewünschten Produkte.
- Es kommen üblicherweise heterogene, bifunktionelle Katalysatoren zum Einsatz, die sowohl über eine saure als auch eine Hydrier-Komponente verfügen.
- Die Hauptreaktionen werden im Allgemeinen von Nebenreaktionen begleitet. Diese umfassen sowohl Isomerisierungsreaktionen (Hydroisomerisation) als auch die Hydrierung (Hydrotreating) von Heteroverbindungen.

Nachfolgend sollen sowohl kurz die Historie und der derzeitige Stand der Technik beleuchtet werden als auch eine wesentliche Grundlage für das Verständnis der Mechanismen geschaffen werden, die für den Prozess maßgebend sind.

2.1.1 Historie des Hydrocrackens

Als erster wirtschaftlicher Hydrocracking-Prozess kann das Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts von Friedrich Bergius und Matthias Pier entwickelte Bergius-Pier-Verfahren betrachtet werden. Dabei wurde Kohle mit Wasserstoff katalytisch direkt zu gasförmigen und flüssigen Produkten umgewandelt [5]. Im Verlauf des Nationalsozialismus kam dem Verfahren neben der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) dann eine wesentliche Rolle zu, da Deutschland kaum über

Ölvorkommen verfügte und eine Autarkie bezüglich seiner Treibstoffproduktion anstrebte [5]. 1944 lag die Produktionskapazität des Verfahrens in Deutschland bei 4230 kt a^{-1} [6].

Nach dem zweiten Weltkrieg verlor das Hydrocracken zunächst an Bedeutung. Dies lag einerseits an der Verfügbarkeit von Erdöl aus dem mittleren Osten [7], andererseits auch an der Verfügbarkeit alternativer und wirtschaftlicherer Crack-Verfahren wie *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) oder thermischem Cracken. Erst in den sechziger Jahren wurden vor allem in den USA neue Patente für verschiedene Hydrocracking-Prozesse angemeldet und technisch und in wirtschaftlichem Maßstab umgesetzt [8]. Diese Entwicklung ging mit verschiedenen, sich ändernden Anforderungen an den Roh- und Kraftstoffmarkt einher. Zum einen wurden bessere Motoren entwickelt, welche Otto-Kraftstoffe mit hohen Oktanzahlen benötigten. Andererseits stieg auch der Bedarf an Diesel-Kraftstoffen, hochwertigem Kerosin sowie Schmierstoffen. Weiterhin konnten Hydrocracker eingesetzt werden, um immer schwerere Fraktionen wie Vakuumgasöl (VGO) oder deasphaltiertes Öl umzusetzen. Vor allem Rückstände aus dem stetig wachsenden FCC-Verfahren, so genannte *refractory cycle stocks* konnten zu Benzin und leichten Kohlenwasserstoffen konvertiert werden und den Prozess somit ergänzen [4]. Zeitgleich wurden die ersten kommerziellen Zeolith-Katalysatoren entwickelt, welche eine höhere Aktivität und eine stärkere Selektivität zu Benzin sowie eine verbesserte Resistenz gegenüber Ammoniak als amorphe Katalysatoren zeigten [9]. In dieser Zeit wurden auch die beiden wesentlichen Prozessführungen, der einstufige und zweistufige Hydrocracking-Prozess entwickelt (siehe Kapitel 2.1.3.2).

Gegen Mitte der siebziger Jahre zeigte sich in den USA nur noch ein mäßiges Wachstum, da die Hydrocracker dort vorwiegend in der Produktion von Benzin eingesetzt wurden und somit eng in Konkurrenz zum FCC-Verfahren standen. Den wirtschaftlich entscheidenden Faktor stellten dabei wie auch heute noch die relativ hohen Kosten für Wasserstoff und Hochdruckequipment dar. Außerhalb der USA stieg die neu installierte Produktionskapazität hingegen bis heute deutlich weiter. Dabei stand vor allem der erhöhte Bedarf an Mitteldestillaten und Kerosin im Vordergrund, welcher in den USA eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielt. Während 2004 insgesamt Hydrocracker mit einer Gesamtverarbeitungskapazität von etwa 215 Mt a^{-1} gegenüber 715 Mt a^{-1} an FCC-Anlagen installiert waren [10], waren es 2014 knapp 300 Mt a^{-1} während die FCC-Kapazitäten nahezu unverändert blieben [11]. Dabei entfielen etwa 36 % auf Anlagen in Nordamerika, 24 % auf den asiatischen Raum und 21 % auf Westeuropa. Noch zu Beginn der siebziger Jahre lag die globale Gesamtkapazität bei rund 50 Mt a^{-1} und war fast ausschließlich in den USA installiert [4], was die Entwicklung und den gewachsenen Stellenwert des Prozesses bis heute verdeutlicht.

2.1.2 Reaktionsmechanismen

Die Mechanismen des Crackens von Kohlenwasserstoffen im Allgemeinen und des Hydrocrackens im Speziellen sind seit der voranschreitenden Prozessentwicklung in den sechziger Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen gewesen und daher relativ gut

erforscht [12–17]. Grundsätzlich lassen sich dabei drei verschiedene Routen unterscheiden, welche wesentlich von Art und Zusammensetzung des Katalysators abhängen:

- Hydropyrolyse über Radikale
- Hydrogenolyse an Metallen, Oxiden oder Sulfiden
- Spaltung von Carbokationen an Katalysatoren mit Brønsted-saurem Charakter

In der Realität können diese Routen und ihre Mechanismen unabhängig oder in Kombination eine Rolle am Gesamtprozess einnehmen, was sich üblicherweise in verschiedenen Produktselektivitäten widerspiegelt. Vor allem die Katalysatoreigenschaften spielen hierbei die größte Rolle. Diesen Umstand visualisiert der sogenannte Cracking-Tetraeder in Abbildung 2.1 [18]. Jede Ecke des Tetraeders repräsentiert einen eigenständigen Mechanismus, welcher zum Gesamtprozess beitragen kann. Dabei laufen sowohl katalytisches Cracken und ideales Hydrocracken über Carbokationen an sauren Zentren ab und sind sich mechanistisch betrachtet zunächst ähnlich. Thermisches Cracken als auch Hydrogenolyse spielen sowohl im Rahmen dieser Arbeit als auch unter industriellen Bedingungen nur eine sehr untergeordnete Rolle und werden daher im Folgenden nicht detaillierter betrachtet. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass sich beide Mechanismen durch ein vergleichsweise verstärktes Auftreten von Methan und Ethan beziehungsweise Ethen in den Produkten auszeichnen [19].

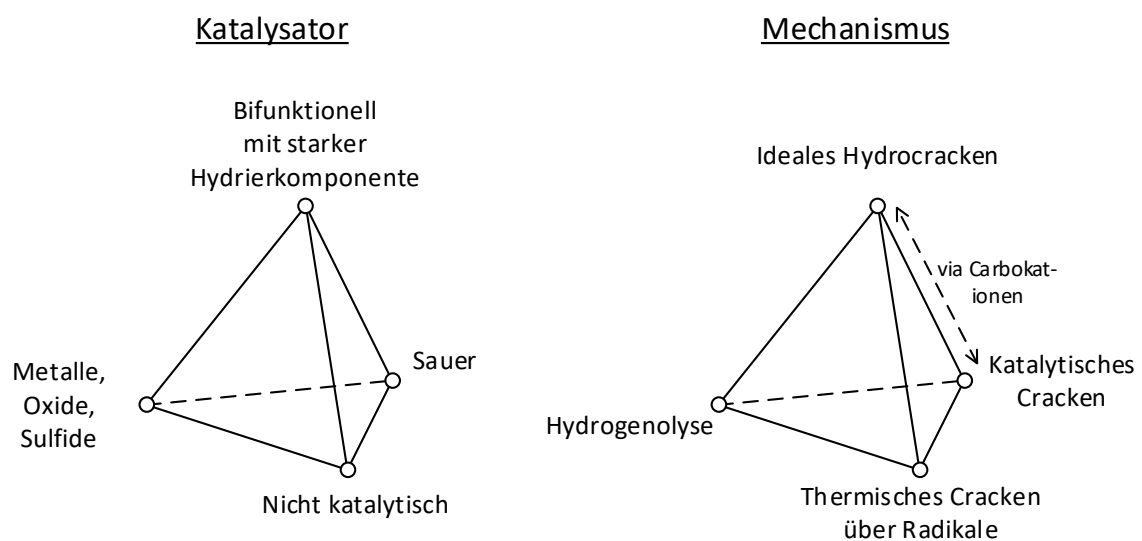


Abbildung 2.1: Der „Cracking-Tetraeder“ nach *Weitkamp* [18]: Art der aktiven Zentren und zugehörige Mechanismen des Hydrocrackens.

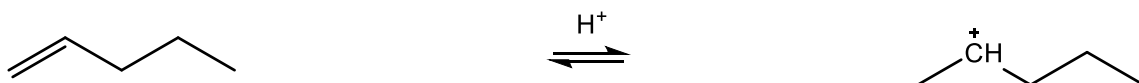
Technisch gesehen spielen vor allem die Mechanismen über Carbokationen an sauren Zentren eine entscheidende Rolle in heutigen, katalytischen Crackverfahren. Beide werden im Wesentlichen von zwei fest etablierten Prozessen repräsentiert. Diese sind der eigentliche Hydrocracking-Prozess sowie das Fluid Catalytic Cracking (FCC). Sie unterscheiden sich allerdings sowohl verfahrenstechnisch als auch in ihrer Selektivität deutlich. Die Gründe hierfür sind im Wesentlichen in der Katalysatorzusammensetzung und dem ablaufenden Reaktionsmechanismus zu finden. Ideale Hydrocracking-Katalysatoren sind grundsätzlich

bifunktionell und verfügen neben der sauren Funktion noch über eine Hydrierkomponente. Beide Funktionen sind in diesem Fall optimal aufeinander abgestimmt. Im Folgenden werden vorrangig die Mechanismen beschrieben, welche für das (ideale) Hydrocracken von Bedeutung sind. Jedoch wird auch stellenweise ein Vergleich mit dem monofunktionellen katalytischen Cracken gezogen, um charakteristische Unterschiede beider Abläufe zu verdeutlichen. Es sei jedoch angemerkt, dass die angesprochenen Merkmale und Mechanismen des katalytischen Crackens keineswegs vollständig sind. Eine detailliertere Einsicht bietet beispielsweise Wojciechowski [20].

Cracking über Carbokationen

Im Allgemeinen finden die betrachteten Crackreaktionen der beiden betrachteten Prozesse immer an Brønsted-sauren Zentren statt. Dabei ist die reaktive Spezies im Regelfall ein so genanntes Carbeniumion. Es handelt sich dabei um ein Kohlenwasserstoffmolekül, welches ein positiv geladenes, drei-bindiges Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett und einem freien p-Orbital besitzt [21]. Die Ionen können sich grundsätzlich über zwei Wege bilden, entweder durch Protolyse ungesättigter oder durch Protolyse gesättigter Kohlenwasserstoffe am Brønsted-sauren Zentrum. Entscheidend ist, dass sich für gesättigte Paraffine zunächst ein fünf-bindiges Carboniumion bilden muss, welches in ein gesättigtes Produkt und ein weiterhin adsorbiertes Carbeniumion zerfällt [20]. In Abbildung 2.2 sind beide Bildungsmechanismen exemplarisch mit Pentan und Penten dargestellt. Das bei der Adsorption von Pentan gebildete freie Produkt kann dabei sowohl wie dargestellt molekularer Wasserstoff als auch ein gesättigtes Paraffin sein. Das adsorbierte Ion ist im zweiten Fall folglich von kürzerer Kettenlänge.

Protonierung von Olefinen



Protonierung von Paraffinen

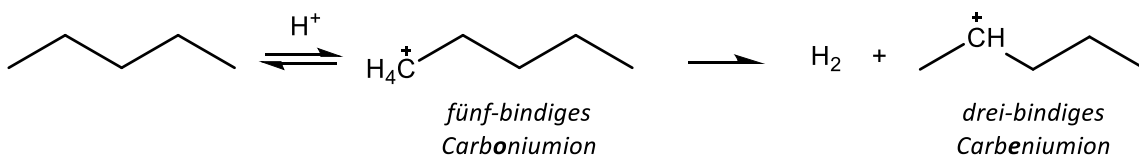


Abbildung 2.2: Bildung von Carbeniumionen über Olefine (oben) und Paraffine (unten). Der Bildungsweg über Paraffine umfasst dabei das kurzzeitige Bestehen eines fünf-bindigen Carboniumions.

Hydrocracking-Katalysatoren verfügen wie bereits angemerkt üblicherweise über eine Hydrierkomponente. Mit dieser können die Feed-Paraffine in einem ersten Schritt zu Olefinen dehydriert werden, welche dadurch auch bei vergleichsweise geringen Temperaturen reaktive Carbeniumionen bilden können. Grundsätzlich ist die Konzentration an Olefinen thermodynamisch bedingt sehr gering [22], im besten Fall aber stets ausreichend hoch, dass im Reaktionsverlauf stets genügend Olefine als Edukte zu Verfügung stehen. Dieser Umstand ist von

besonderer Bedeutung und soll zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal detaillierter beleuchtet werden. Die direkte Protolyse der Paraffine hingegen erfordert vergleichsweise hohe Temperaturen und eine relativ starke Säure [23].

Nach erfolgreicher Adsorption unterscheidet man in primäre, sekundäre und tertiäre Carbeniumionen, abhängig davon, wie viele weitere Kohlenstoffatome in unmittelbarer Umgebung zum positiv geladenen Kohlenstoffatom vorliegen. Tertiäre Ionen können daher erst ab Molekülen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen entstehen. Wesentlich ist den einzelnen Spezies, dass die relative Stabilität von tertiären zu primären Ionen stark abnimmt [24].

Diese chemisorbierten Ionen können nun eine Reihe von Reaktionsschritten durchlaufen:

- Hydridverschiebungen
- Gerüstumlagerungen
- β -Spaltung
- Desorption
- (Disproportionierung durch Feed-Paraffine)

Disproportionierung durch Feed-Paraffine spielt vor allem für das rein monofunktionelle Cracken eine wichtige Rolle. Dabei wird ein Alkyl-Rest eines Feedparaffins oder sogar das gesamte Feedmolekül an das chemisorbierte Ion übertragen und ein Paraffin als Produkt freigesetzt. Dieser Schritt ist dafür verantwortlich, dass auch beim katalytischen Cracken gesättigte Kohlenwasserstoffe als auch aromatische Produkte gebildet werden [20]. Die Disproportionierung läuft im Allgemeinen deutlich langsamer ab als eine vergleichbare konkurrierende Chemisorption von Olefinen [23]. Daher spielt sie im Folgenden keine Rolle mehr für das Hydrocracken. Weiterhin beschränken sich die nachfolgenden Mechanismen im Wesentlichen auf die Umsetzung von Paraffinen als Reaktionsedukt, da diese den überwiegenden Anteil in Fischer-Tropsch-Wachs darstellen.

2.1.2.1 *Ablaufende Einzelschritte beim Hydrocracken*

Hydridverschiebungen stellen die einfachste und zugleich auch schnellste Reaktion der Carbeniumionen dar. Sie sind oftmals Begleiterscheinungen der restlichen Reaktion und können eine Stabilisierung des Moleküls durch Bildung höherer Carbeniumionen bewirken.

Generell wird bei diesem Vorgang ein Hydrid-Ion (H^-) an das positiv geladene Kohlenstoffatom übertragen und die Ladung des Moleküls damit verschoben. Dieser Umstand ist exemplarisch in Abbildung 2.3 am Beispiel eines primären Propeniumions dargestellt.

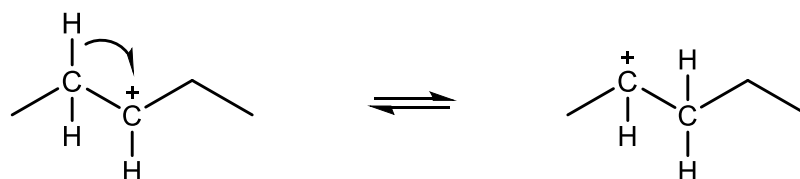


Abbildung 2.3: Exemplarische Hydridverschiebung eines adsorbierten Propen-Moleküls. Im abgebildeten Fall handelt es sich jeweils um ein sekundäres Carbeniumion, woraus keine Stabilitätsänderung folgt.

Über **Gerüstumlagerungen** (Isomerisierungen) können sich Isomere des adsorbierten Moleküls bilden. Dabei unterscheidet man mechanistisch in Umlagerungen des Typs 1 und Typs 2. Typ 1 stellt eine Alkylverschiebung dar und ist damit der Hydrid-Verschiebung ähnlich, da ein Alkyl-Anion statt eines Hydrid-Ions umgelagert wird. Dabei ist zu beachten, dass die Alkylgruppe nur verschoben wird. Weitere Verzweigungen werden nicht gebildet. Es werden daher über diesen Weg aus unverzweigten Molekülen niemals verzweigte erzeugt. Für diesen Fall muss eine Typ 2-Umlagerung stattfinden. Dabei geht man davon aus, dass der Bildungsmechanismus ein protoniertes Cyclopropan-Molekül beinhaltet, welches ein Carboniumion darstellt [16, 25]. Die beiden Typen sind in Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

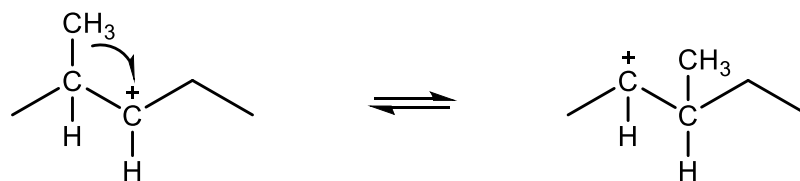


Abbildung 2.4: Beispielhafte Gerüstumlagerung des Typs 1 am Beispiel von chemisorbiertem 2-Methyl-Penten. Als desorbiertes Produkt entsteht so 3-Methyl-Penten. Weitere Verzweigungen können in diesem Fall nicht entstehen.

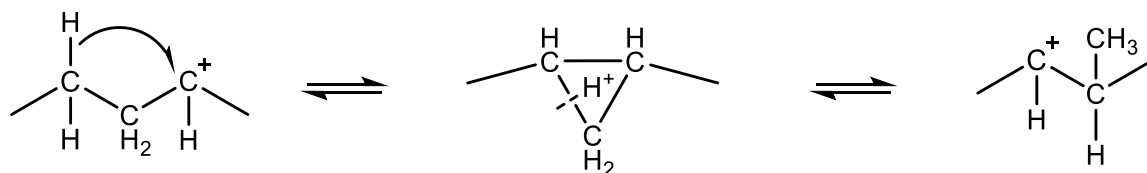


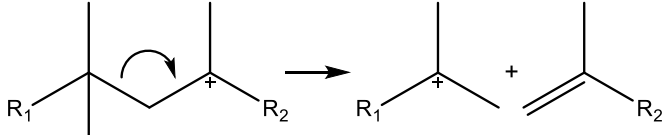
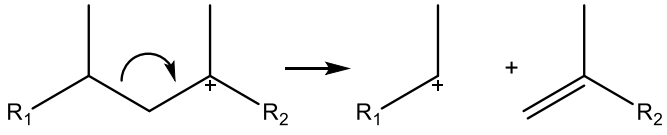
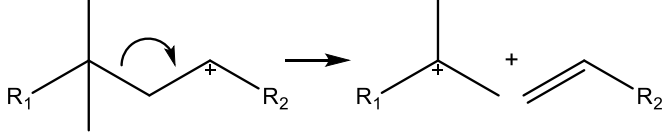
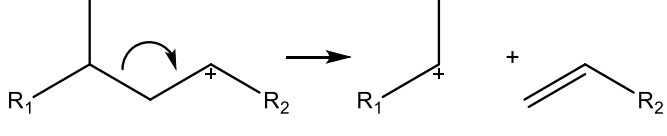
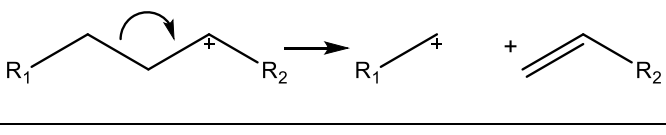
Abbildung 2.5: Isomerisierung des Typs 2 über ein protoniertes Cyclopropan-Molekül (Mitte). Die gestrichelte Linie deutet die Bindung an, welche in diesem Fall beispielhaft gespalten wird. Aus Propen kann letztlich 2-Methylbuten entstehen.

Eine Isomerisierung kann maßgeblich dazu beitragen, dass die vorliegenden Carbeniumionen stabilisiert werden; für ein tertiäres Ion muss mindestens eine Alkylgruppe als Verzweigung vorliegen. Dabei sind die Isomerisierungsreaktionen zumeist von Hydridverschiebungen begleitet, welche unmittelbar zum stabilsten Zustand beitragen [26]. Weiterhin übt die Isomerisierung vom Typ 2 einen wesentlichen Einfluss auf eine konsekutive β -Spaltung aus, was nachfolgend näher erläutert wird.

Die **β -Spaltung** stellt den eigentlichen Schritt dar, bei dem Moleküle gecrackt werden. Es entsteht dabei stets ein kürzeres Carbeniumion, welches zunächst weiter adsorbiert ist und als zweites Produkt ein freies Olefin. Die Spaltungen folgen jedoch klaren Gesetzmäßigkeiten, die sowohl einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Selektivität des Prozesses haben. Grundsätzlich findet die Spaltung immer in β -Stellung zum positiv geladenen Kohlenstoffatom statt, was dem Schritt seinen charakteristischen Namen verleiht. Für die relative Reaktionsgeschwindigkeit der Spaltung ist entscheidend, welche Art von Carbeniumionen (primär bis tertiär) in die Reaktion mit eingebunden sind. Dieser Umstand betrifft dabei sowohl das zu spaltende als auch das nach der Reaktion am sauren Zentrum verbleibende Ion. Man unterscheidet in Spaltungen des Typs A bis D. Diese sind in Tabelle 2.1

exemplarisch dargestellt. Charakteristisch für jeden Spaltungstyp ist ein mindestens benötigter Isomerisierungsgrad und dementsprechend eine Mindestanzahl an Kohlenstoffatomen.

Tabelle 2.1: Die verschiedenen Typen der β -Spaltung, ihre beteiligten Carbeniumionen und die dafür mindestens benötigte Kohlenstoffanzahl. Die relative Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Spaltungstypen nimmt von A nach D stark ab.

Typ	Beteiligte Carbeniumionen	Mind. benötigte Kohlenstoff-Atome	Beispielhafte Spaltung (R_1 und R_2 kennzeichnen eine Alkyl-Gruppe)
A	tert. \rightarrow tert.	8	
B1	tert. \rightarrow sek.	7	
B2	sek. \rightarrow tert.	7	
C	sek. \rightarrow sek.	6	
D	sek. \rightarrow prim.	4	

Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Schritte nimmt von A nach D stark ab. Dabei lassen sich die relativen Geschwindigkeiten folgendermaßen einordnen: $r_A \gg r_{B1} \approx r_{B2} > r_C \gg r_D$ [24]. Die Geschwindigkeiten korrelieren dabei mit der relativen Stabilität, die die einzelnen Ionen aufweisen. Die Stabilität eines primären Carbeniumions ist dabei so gering, dass die D-Spaltung quasi nicht stattfindet. *Weitkamp* spricht in diesem Zusammenhang von einer „verbotenen“ Reaktion [27]. Aus diesem Umstand ergibt sich die erste wesentliche Beobachtung für Hydrocracking über den Mechanismus der β -Spaltung. Da Methan und Ethan (beziehungsweise Ethen) nur über die Bildung von primären Carbeniumionen entstehen können, sind diese als Produkte quasi nicht zu beobachten. Etwaige Anteile dieser Stoffe am gesamten Produktspektrum sind dann ein Zeichen für ein Auftreten einer oder mehrerer der anderen angesprochenen Reaktionsmechanismen (vgl. Abbildung 2.1). Weiterhin lässt sich durch die relative Geschwindigkeit der einzelnen Spaltschritte eine grundsätzliche Reaktivität kurzkettiger Kohlenwasserstoffe ableiten. Zu crackende Moleküle müssen mindestens 6 Kohlenstoffatome beinhalten, um über Typ C gespalten zu werden. Als Konsequenz werden Moleküle mit fünf oder

weniger C-Atomen auch bei hohen Verweilzeiten nicht mehr gecrackt. Gleichzeitig steigt die Reaktivität von Molekülen mit Kohlenstoffzahlen von 6 bis 8 jeweils deutlich an, da die schnelleren Spalt-Typen möglich werden [28].

Die **Desorption der Carbeniumionen** vom sauren Zentrum stellt einen entscheidenden Schritt im Gesamtmechanismus dar. Die Ionen können prinzipiell als Olefine in die freie Gasphase desorbieren, wobei sie ein freies saures Zentrum hinterlassen. Unter hohen Wasserstoffpartialdrücken ist dieser Fall zunächst thermodynamisch ungünstig, jedoch können die Produkte bei Vorliegen einer genügend reaktiven Hydrierkomponente umgehend vollständig hydriert werden. Freie Zentren können unmittelbar danach wieder von Olefinen aus der umgebenden Phase besetzt werden. Die Adsorption ist dabei aus thermodynamischer Sicht mit steigender Kettenlänge günstiger [26]. Bei genügend hoher Feed-Olefin-Konzentration findet somit eine konkurrierende Chemisorption statt [16, 29]. Für den konträren Fall, dass keine Hydrier-Komponente vorliegt, läuft die Desorption im Allgemeinen über einen Hydrid-Transfer mit einem Feedparaffin ab. Dabei wird von diesem ein Hydridion auf das adsorbierte Carbeniumion übertragen und dieses desorbiert. Das Feedmolekül hingegen adsorbiert am sauren Zentrum. Dieser Schritt ist charakteristisch für katalytisches Cracken und erklärt das vergleichsweise hohe Verhältnis aus Paraffinen zu Olefinen unter den Produkten [20]. Der Hydrid-Transfer ist jedoch relativ langsam und bedarf vergleichsweise höherer Temperaturen. Weiterhin ist die Desorption von der Bindung des sauren Zentrums mit dem Olefin abhängig. Mit steigender Acidität erhöht sich auch die Bindung des Carbeniumions und die Desorptionsgeschwindigkeit sinkt [20]. Zusätzlich sind wie schon beschrieben tertiäre Carbeniumionen stabiler als sekundäre, was dazu führt, dass die Desorption von ersteren Ionen verlangsamt wird [24].

2.1.2.2 **Gesamtmechanismus des Hydrocrackens**

Bei Betrachtung des Gesamtmechanismus ist das Zusammenwirken der Einzelschritte von hoher Bedeutung. Die zuvor vorgestellten Schritte, welche die Carbeniumionen am sauren Zentrum durchlaufen können, lassen sich hinsichtlich ihrer relativen Reaktionsgeschwindigkeit zunächst folgendermaßen einordnen: Typ A-Spaltung > Typ 1-Isomerisierung > Desorption > Typ 2-Isomerisierung \approx Typ B1- und B2- Spaltung > Typ C-Spaltung [24]. Die Typ D-Spaltung spielt wie weiter oben erläutert keine Rolle mehr; Hydridverschiebungen sind generell schneller als die restlichen Reaktionen und als Begleiterscheinung zu betrachten. Der ablaufende Gesamtmechanismus ist in Abbildung 2.6 am Beispiel von n-Hexadecan dargestellt.

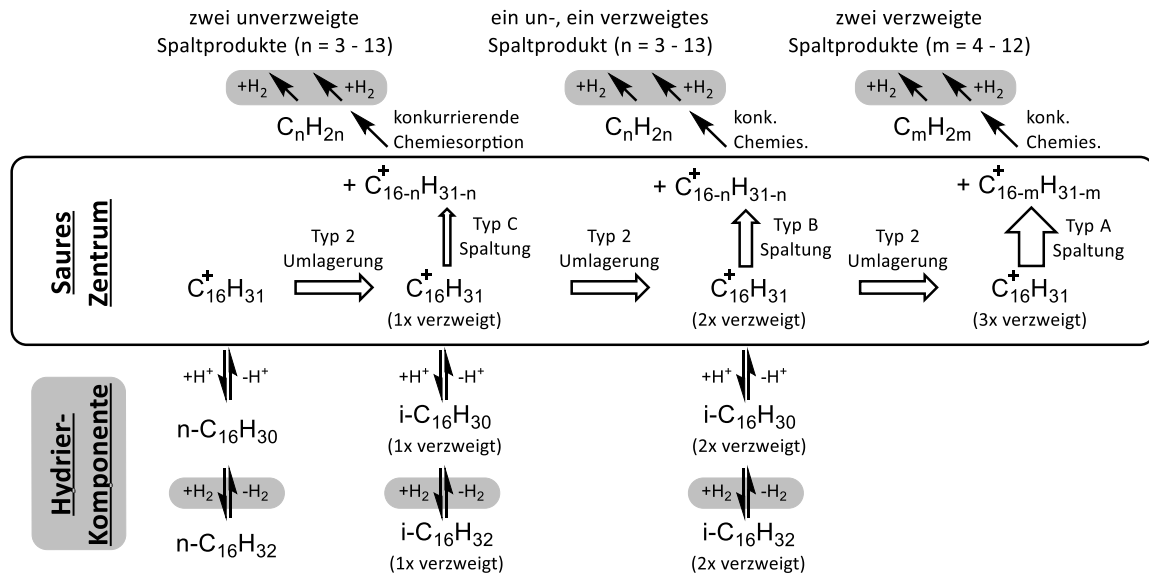


Abbildung 2.6: Gesamtmechanismus des idealen Hydrocrackens am Beispiel von n-Hexadecan ($n-C_{16}$). Hydridverschiebungen und Isomerisierungen des Typs 1 sind als Begleiterscheinungen zu betrachten und nicht mehr explizit dargestellt.

Zunächst wird ein Feedmolekül mittels Hydrierkomponente in n-Hexadecan dehydriert und kann dann zum sauren Zentrum diffundieren, wo es adsorbiert und als Carbeniumion vorliegt. Anschließend kann es entweder unmittelbar wieder desorbieren oder über eine Typ 2-Isomerisierung einer Gerüstumlagerung unterliegen. Eine Spaltung über Typ D findet wie zuvor verdeutlicht nicht statt. Nach einer Gerüstumlagerung liegt ein einfach verzweigtes Carbeniumion vor. Dieses kann nun desorbieren, erneut isomerisiert werden oder über Typ C gespalten werden. Da die Isomerisierung und die Desorption deutlich schneller sind als die Typ C-Spaltung, spielt diese eine eher kleine Rolle [12]. Desorbiert das Molekül und wird anschließend sofort hydriert, kommt es in der Gesamtbetrachtung lediglich zu einer Hydroisomerisierung von n-Hexadecan zu Methyl-Pentadecan. Durchläuft das Molekül eine weitere Gerüstumlagerung, so kann es nun eine Typ B-Spaltung vollziehen, wiederum desorbieren oder ein drittes Mal umgelagert werden. Desorption führt letztlich zu einem zweifach verzweigten Feedmolekül und Spaltung zu einem freien Olefin und einem Carbeniumion. Sind langkettige Olefine präsent, kommt es zu einer konkurrierenden Chemisorption und beide Spaltprodukte werden üblicherweise wieder hydriert. Im Falle einer dritten Gerüstumlagerung kommt es nachfolgend durch eine Typ 1-Isomerisierung quasi unmittelbar zu einer Typ A-Spaltung. Dreifach verzweigte Feedmoleküle sind daher nur zu finden, wenn das adsorbierte Carbeniumion genau sieben Kohlenstoffatome hat und folglich nicht über Typ A gespalten werden kann [17]. Je nach ablaufendem Spalt-Typ sind einfach, zweifach und nicht verzweigte Produkte zu finden, welche im betrachteten Beispiel zwischen drei und dreizehn Kohlenstoffatome beinhalten. Hinzu kommen noch Hexadecan-Isomere.

Damit der Mechanismus wie beschrieben ablaufen kann, ist vor allem das relative Verhältnis zwischen der Hydrierfunktion und der sauren Funktion (**Hydrier-Aciditäts-Verhältnis = Hd/Ac-Verhältnis**) entscheidend [26]. Katalysatoren mit genügend hohem Hd/Ac-Verhältnis stellen

einen Grenzfall dar und repräsentieren das schon erwähnte „ideale“ Hydrocracken. Nach *Weitkamp* ist es davon gekennzeichnet, dass bis zu einem möglichst hohen Umsatz jedes Edukt-Molekül zunächst nur einmal gecrackt wird (primäres Cracken), die Reaktionsprodukte anschließend umgehend hydriert werden und zunächst keine weitere Crackreaktion eingehen [26, 30, 31]. Dazu ist vor allem eine geringe Verweilzeit der Spaltprodukte am sauren Zentrum und dementsprechend eine schnelle Desorption von diesem nötig. Diese wird beim idealen Hydrocracken dadurch ermöglicht, dass die Hydrierkomponente zum einen stets genug Feedparaffine dehydriert, so dass kurzkettige Produkte und langkettige Olefine stets in Konkurrenz um saure Zentren stehen. Weiterhin sorgt eine umgehende Hydrierung der Produkte für den gleichen Effekt, indem die Konzentration kurzkettiger Olefine stets minimal gehalten wird. Sowohl für Dehydrierung als auch Hydrierung ist wichtig, dass der Diffusionsweg zwischen sauren Zentren und Hydrierkomponente genügend klein ist, um eine Limitierung durch Stofftransport zu verhindern [14, 15]. Für ideales Hydrocracken sind diese Forderungen erfüllt und die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte finden am sauren Zentrum statt. Die Gesamtreaktionsrate sinkt in diesem Fall sowohl mit geringerer Konzentration an sauren Zentren als auch mit sinkender individueller Säurestärke [32].

Saure Katalysatoren ohne Hydrierkomponente stellen den gegensätzlichen Grenzfall dar und repräsentieren das rein monofunktionelle katalytische Cracken. Hierbei durchlaufen die Edukte mehrere konsekutive Spaltreaktionen auf der Oberfläche des Katalysators, man spricht in diesem Fall von sekundärem Cracken. Dieser Umstand lässt sich vor allem durch das fehlende Konkurrieren langkettiger Olefine begründen. Die Desorption der Reaktionsprodukte ist maßgeblich durch Disproportionierung und Hydrid-Transfer geprägt, und die Verweilzeit der Carbeniumionen am sauren Zentrum ist erhöht. Dadurch sind auch ein erneutes Cracken der Moleküle sowie die Bildung von Koksprecursoren auf der Oberfläche wahrscheinlicher. Setzt man als Edukt ein entsprechendes Olefin ein, so zeigt sich zunächst der gleiche Reaktionsverlauf, welcher für die Umsetzung des entsprechenden Paraffins mit einem idealen Hydrocracking-Katalysator zu beobachten ist, da die konkurrierende Chemisorption zunächst wie gewohnt stattfindet [16].

Ideales Hydrocracken und monofunktionelles Cracken spiegeln sich deutlich in zu beobachtenden Produktselektivitäten der jeweiligen Katalysatoren. Diese sind für drei verschiedene Katalysatoren mit unterschiedlichen Hd/Ac-Verhältnissen in Abbildung 2.7 dargestellt. Während der rein saure Katalysator ohne Hydrierkomponente ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) eine starke Selektivität hin zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zeigt, ergeben sich für beide anderen Katalysatoren flachere Kurven. Während ihre Acidität in beiden Fällen vergleichsweise moderat ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) bis stark (CaY-Zeolith) ist, unterscheiden sie sich erheblich in ihrer Hydrierkomponente und deren Stärke. Dabei stellt das sulfidierte Cobalt-Molybdän im Vergleich zu Platin die deutlich schwächere Hydrieraktivität bereit. Als Resultat zeigt der Pt/CaY-Katalysator reines primäres Cracken, welches durch die völlig symmetrische Produktverteilung gekennzeichnet ist. CoMo-S/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ hingegen zeigt bereits eine asymmetrische Verteilung,

welche von sekundärem Cracken gekennzeichnet ist. Der Katalysator repräsentiert daher eine Mischung der beiden oben genannten Reaktionsrouten.

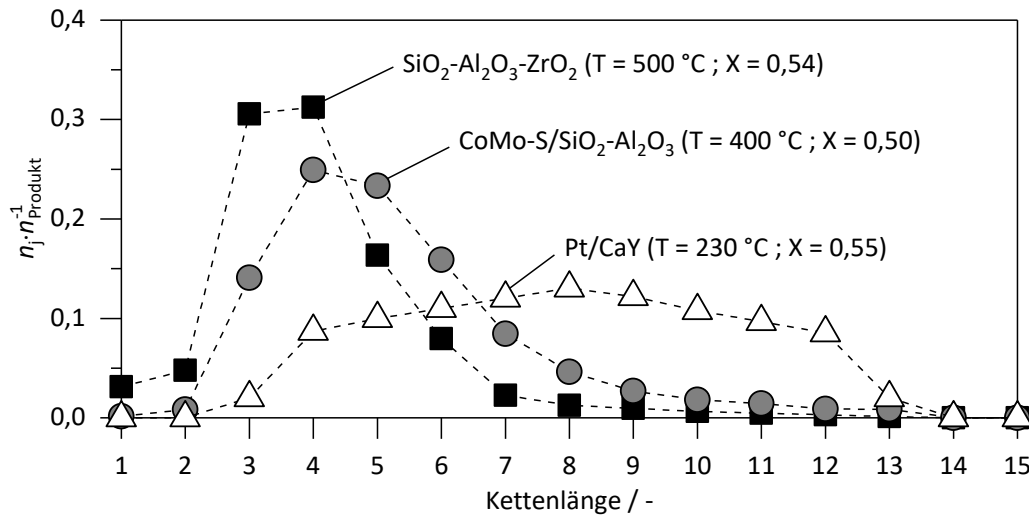


Abbildung 2.7: Molare Produktverteilungen für das Cracken von n-Hexadecan mit verschiedenen Katalysatoren mit unterschiedlichem Aciditäts-Hydrier-Verhältnis nach *Weitkamp* [18].

Für die Betrachtung der Selektivitäten ist der Umsatz beim Hydrocracken besonders wichtig. Da mit voranschreitendem Reaktionsverlauf natürlicherweise auch die Konzentration an langkettigen Edukten geringer wird, sinkt automatisch auch die Konkurrenz langkettiger Olefine um saure Zentren. Dementsprechend ist folglich auch für ideale Hydrocrackkatalysatoren bei steigenden Umsätzen mit sekundären Crackreaktionen zu rechnen [26, 27]. Im Umkehrschluss kann allerdings auch der Feed bis zu einem hohen Maße isomerisiert werden, bis überhaupt Crackreaktionen stattfinden. Die „Fahrweise“ des Prozesses kann in diesen Fällen relativ einfach über Verweilzeit beziehungsweise Reaktionstemperatur gesteuert werden [26, 27].

2.1.2.3 Deaktivierung und Regeneration von Hydrocrackkatalysatoren

Katalysatordeaktivierung stellt ein häufig zu beobachtendes Phänomen der Katalyse dar und kann auch beim Hydrocracken durch verschiedenste Ursachen hervorgerufen werden. Die häufigsten Gründe sind hierbei Koksbildung, Sintern, Fouling und Vergiftung [10]. Im Nachfolgenden soll nur die Generierung von Koks kurz chemisch beleuchtet werden, da diese unmittelbar durch die Reaktionsbedingungen und die Hydrierfähigkeit des Katalysators beeinflusst wird und im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielt.

Der Begriff Koks steht im Allgemeinen für Kohlenwasserstoffverbindungen, welche unter anderem als Nebenprodukte in Säure- oder bifunktionell katalysierten Reaktionen entstehen. Sie zeichnen sich durch geringe Löslich- und Flüchtigkeit aus und können so auf dem Katalysator oder in seinen Poren akkumulieren. Daraus resultiert üblicherweise eine Blockade der aktiven Zentren des Katalysators, was zu einer Deaktivierung führt. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Stoffe kann stark variieren und hängt sowohl von den Reaktionsbedingungen als auch von Edukten und genutztem Katalysator ab. Generell lässt sich in Hochtemperaturkoks und

Niedertemperaturkoks unterscheiden [33]. Hochtemperaturkoks entsteht in etwa ab 350 °C und besteht aus polyaromatischen Verbindungen. Niedertemperaturkoks hingegen wird bei Temperaturen unter 200 °C gebildet und besteht nicht aus polyaromatischen Verbindungen. In beiden Fällen gehen zunächst reaktive Spezies wie Olefine, Aromaten oder Naphtene Kondensationsreaktionen ein und bilden Niedertemperaturkoks. Polyaromatische Verbindungen bilden sich daraufhin bei genügend hoher Temperatur durch Wasserstofftransfer- und Dehydrierreaktionen. Paraffine spielen für die Koksbildung generell kaum eine Rolle [33].

Beim Hydrocracken ist die Koksbildung im Allgemeinen als gering zu betrachten, da die reaktiven Spezies normalerweise bei hohen Wasserstoffpartialdrücken hydriert werden [10]. Da jedoch wie in Kapitel 2.1.2.1 als Produkte zunächst Olefine entstehen, muss eine genügend hohe Hydrierfähigkeit gegeben sein, um ihre Konzentration gering zu halten und somit eine Koksbildung zu unterdrücken.

Verkokte Katalysatoren lassen sich üblicherweise mit verdünntem Sauerstoff regenerieren, wobei der Koks schlicht „abgebrannt“ wird [7]. Die Regeneration findet dabei heute normalerweise nicht mehr im Reaktor statt, da so meist nur eine unzureichende Katalysatoraktivität wiederhergestellt wird [10].

2.1.3 Stand der Technik des Hydrocracking-Prozesses

Wie schon eingangs erwähnt, bietet der Hydrocracking-Prozess eine breite Anwendungsmöglichkeit sowohl hinsichtlich verschiedener Einsatzstoffe als auch der gewünschten Produktzusammensetzung. Daraus resultieren unterschiedliche Prozessführungen und auch die Zusammensetzung des genutzten Katalysators variiert. Als Einsatzstoffe kommen vor allem hochsiedende Erdölfraktionen zum Einsatz, wobei Vakuumgasöl den klassischen Vertreter darstellt [27]. Eine Übersicht unterschiedlicher Feeds und ihre daraus resultierenden Produktströme zeigt Tabelle 2.2 [10].

Die heute installierten Prozesse sind meist lizenziert, und die meisten erdölverarbeitenden Unternehmen haben eigene Verfahren entwickelt. Heute am Markt tätige Lizenzgeber sind dabei unter anderem *Chevron*, *EMAK* (ExxonMobil-Akzo Nobel-Kellogg), *IFP* und *UOP* [7].

Tabelle 2.2: Gebräuchliche Hydrocracker-Feeds und ihre Produkte [10].

Feed	Produkte
Naphtha	LPG
Straight-Run-Gasöl	Naphtha
Atmosphärischer Rückstand	Naphtha, Mitteldestillat, FCC-Feed
Vakuumgasöl	Naphtha, Mitteldestillat, FCC-Feed, Schmieröle
Vakuumrückstand	Naphtha, Mitteldestillat, FCC-Feed
FCC refractory cycle-Öl	Naphtha, Mitteldestillat
Coker-Gasöl	Naphtha, Mitteldestillat, FCC-Feed, Schmieröle
Deasphaltiertes Öl	Naphtha, Mitteldestillat, FCC-Feed, Schmieröle
Fischer-Tropsch-Wachs [19, 34]	Naphtha, Mitteldestillat

2.1.3.1 *Katalysatoren für das Hydrocracken*

Die Wahl und Zusammensetzung des genutzten Katalysators hängt stark vom Feed und der gewünschten Produktzusammensetzung ab. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.2 verdeutlicht, ist für die Selektivität das Verhältnis aus saurer und Hydrier-Funktion entscheidend. Demnach muss eine geeignete Kombination aus beiden Funktionen gewählt werden.

Als saure Komponenten kommen meist amorphe Oxide (Al_2O_3 oder gemischte Alumosilikate), zeolithische Materialien oder Mischungen aus beiden Stoffgruppen zum Einsatz [7]. Dabei bietet Al_2O_3 die geringste und Zeolithe im Allgemeinen die höchste Acidität [4]. Wichtigster Vertreter der Zeolithe sind die des Typs Y. Es handelt sich dabei um einen relativ großporigen Typ, welcher auf dem natürlich vorkommenden Mineral Faujasit basiert. Die saure Komponente dient oft gleichzeitig auch als Träger für die Hydrierkomponente.

Als Hydrierkomponenten werden üblicherweise Edelmetalle wie Platin und Palladium oder aus den Nebengruppen VI (Molybdän und Wolfram) und VIII (Nickel und Cobalt) verwendet. Sie werden möglichst hochdispers auf dem sauren Träger aufgebracht, um so einerseits eine rasche Diffusion zwischen den beiden katalytisch aktiven Zentren zu ermöglichen sowie eine große Anzahl an Hydrierzentren bereitzustellen. Die Metalle dieser Mischungen liegen üblicherweise in sulfidierter Form vor und haben eine deutlich geringere Aktivität als Platin und Palladium [7]. Entscheidend ist jedoch ihre Resistenz gegenüber organischen Heteroverbindungen, welche in erheblichem Maß im Feed vorhanden sein können. Der Einsatz von Edelmetallen ist daher nur für einen Feed mit geringen Konzentrationen an Katalysatorgiften technisch möglich. Gleichzeitig können die Heteroverbindungen mit Hilfe der resistenten Katalysatoren hydriert werden. Es entstehen Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Wasser [10], die sich auswaschen lassen. Dieser Schritt ist streng genommen nicht dem Hydrocracken, sondern dem Hydrotreating zuzuordnen. Prozesstechnisch lassen sich auch mehrere verschiedene Katalysatoren verwenden, um die Heteroverbindungen zunächst aus dem Feed zu entfernen und um danach mit aktiven Edelmetallkatalysatoren arbeiten zu können (vgl. Kapitel 2.1.3.2) [10].

2.1.3.2 *Prozess- und Verfahrenstechnik des Hydrocracking-Prozesses*

Unabhängig vom letztlich genutzten Verfahren lassen sich heutige Hydrocracking-Verfahren allgemein prozesstechnisch charakterisieren. Charakteristisch sind dabei die Art des Prozesses (ein- oder zweistufig), der Gesamtumsatz, der Fraktionierungspunkt der Rektifikation, das Recycling-Verhältnis und der Katalysator. Allgemeine Prozessbedingungen finden sich in Tabelle 2.3.

Tabelle 2.3: Allgemeine Prozessbedingungen gängiger Hydrocracking-Verfahren.

Prozessgröße	
Reaktortemperatur	300–450 °C
Gesamtdruck	80–200 bar
Liquid hour space velocity (LHSV)	0,5–2,5 h ⁻¹
Wasserstoff/Feed-Verhältnis	505–1685 m ³ m ⁻³ NTP
Wasserstoffverbrauch	200–590 m ³ m ⁻³ NTP

Der **einstufige Prozess** (Abbildung 2.8) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Feed nur einen Hydrocracker durchläuft und anschließend fraktioniert wird. Dabei findet sowohl das Hydrotreating als auch das eigentliche Cracking in dieser einen Stufe statt. In der Technik finden sich Anlagen, in denen Hydrotreating und Cracking in zwei nachgeschalteten Reaktoren durchgeführt oder beide Operationen in einem Reaktor durchgeführt werden. Im zweiten Fall können dann auch Schichtungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden. Die organischen Heteroverbindungen werden durch den Hydrotreating-Katalysator fast vollständig entfernt, geringe Mengen können dennoch zurückbleiben. Der eigentliche Crack-Prozess findet dann in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt, da diese nicht abgetrennt werden. Aus diesem Grund werden oftmals die schon beschriebenen Zeolith-Katalysatoren eingesetzt, die eine höhere Crackaktivität zeigen und die Anwesenheit von Ammoniak und Stickstoffverbindungen weitgehend tolerieren; allerdings müssen auch entsprechend resistente und dementsprechend weniger aktive Hydrierkomponenten verwendet werden. Im Allgemeinen wird der Feed bis zu einem Umsatz von 40 bis 80 % gecrackt und nach einer Gas/Flüssig-Trennung fraktioniert destilliert. Nicht umgesetzte Edukte werden dem Recycle-Feed zugeführt und durchlaufen erneut die Cracking-Kolonnen. So lassen sich nahezu Vollumsätze erzielen, und durch die Wahl des Fraktionierungspunktes lässt sich Einfluss auf das Produktspektrum nehmen.

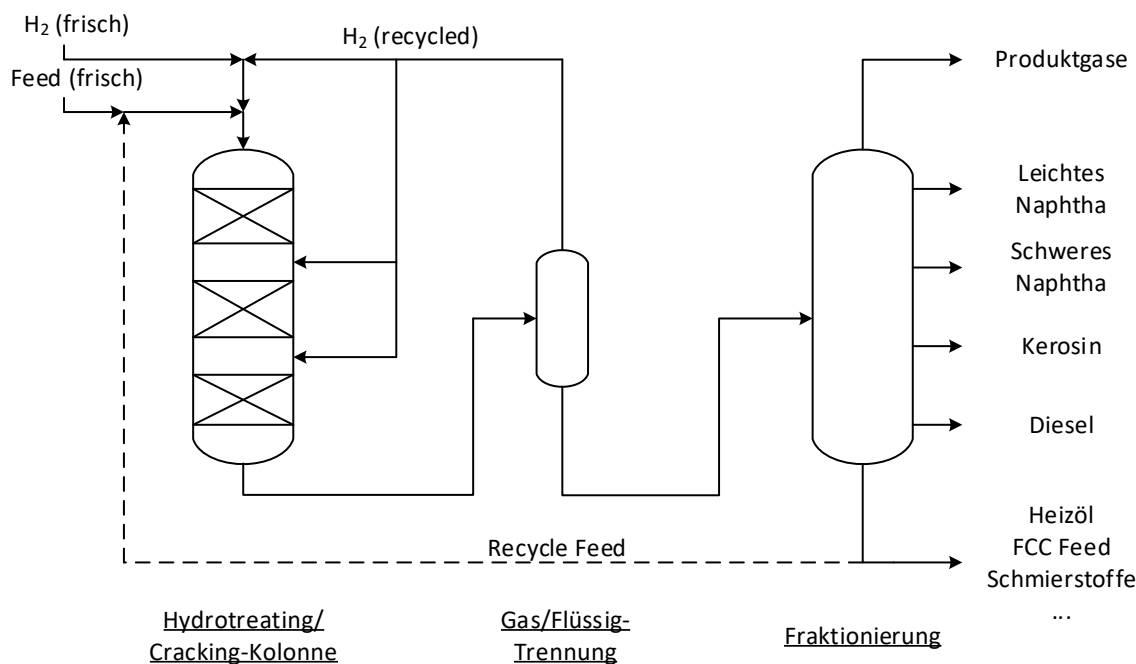


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines einstufigen Hydrocracking-Prozesses mit und ohne Recycle-Feed. Die Hydrotreating-/Hydrocracking-Kolonne kann auch in zwei nachgeschaltete Reaktoren unterteilt sein.

Einen Sonderfall des einstufigen Prozesses stellt das sogenannte „Once-Through-Hydrocracking“ dar. Hierbei entfällt der Recycle-Feed komplett, und es werden Umsätze bis zu 90 % erreicht. Als Produkte entstehen vor allem kurzkettige Kohlenwasserstoffe; die schweren nicht umgesetzten Edukte werden in diesem Fall als Basis für Schmieröle oder als Feed für Steamcracker und FCC-Anlagen genutzt.

Beide einstufigen Prozess-Varianten bieten den Vorteil geringerer Investitionskosten, wobei aber geringere Feedraten und tendenziell geringere Tiefenhydrierung in Kauf genommen werden müssen.

Der **zweistufige Prozess** (Abbildung 2.9) zeichnet sich dadurch aus, dass der Feed zunächst wie im einstufigen Prozess einen Hydrotreater und eine erste Hydrocracking-Kolonne durchläuft. Darauf folgen die Gas-/Flüssig-Abscheidung, in der auch Schwefelwasserstoff und Ammoniak ausgewaschen werden, sowie eine erste Fraktionierung der Produkte. Der entscheidende Unterschied zum einstufigen Prozess liegt darin, dass nicht-konvertierter Feed nun einem zweiten Hydrocracker zugeführt wird. Da der Gehalt an Heteroverbindungen, Schwefelwasserstoff und Ammoniak hier nur gering oder bereits nicht mehr vorhanden ist, können Katalysatoren mit hoher Hydrieraktivität eingesetzt werden. Die hohe Aktivität ermöglicht dementsprechend hohe Feedraten sowohl für Naphtha als auch für hochmolekulare Feeds. Weiterhin ist die Betriebstemperatur in der zweiten Stufe deutlich geringer und der Gesamtprozess kann insgesamt flexibler gestaltet werden. Zweistufige Prozesse sind aber mit deutlich höheren Investmentkosten verbunden.

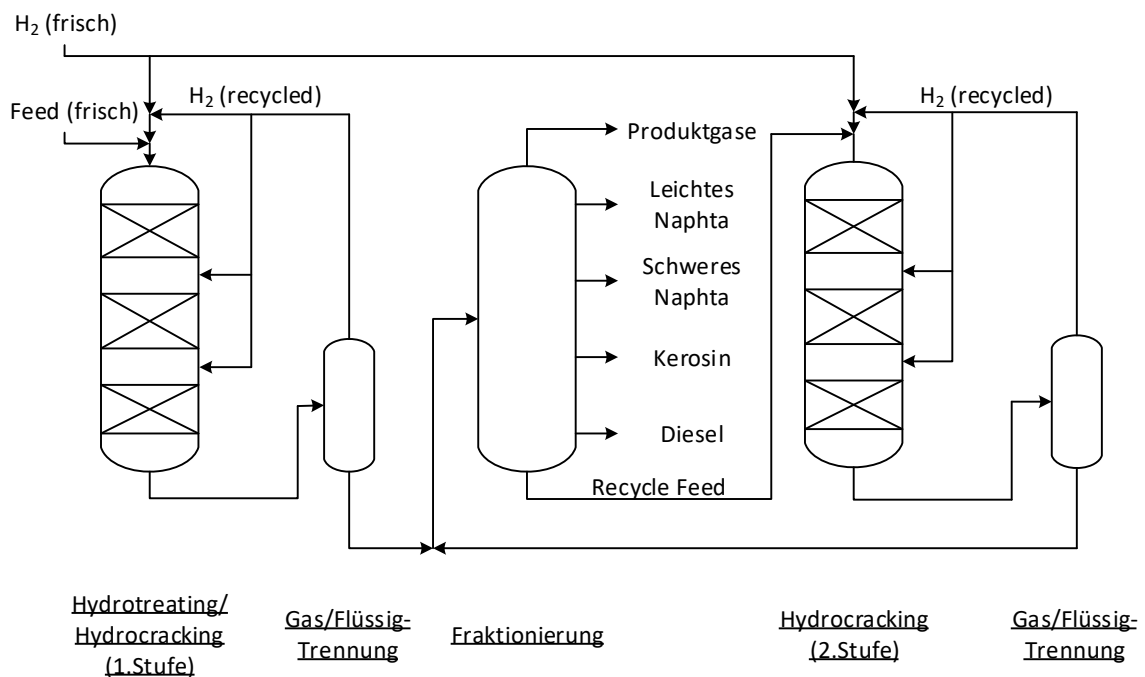


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines zweistufigen Hydrocracking-Prozesses. Hydrocracking und Hydrotreating der ersten Stufe können auch in zwei nachgeschalteten Reaktoren durchgeführt werden. Ammoniak und Schwefelwasserstoff können in der ersten Gas/Flüssig-Trennung ausgewaschen werden.

Im Regelfall werden für Hydrocracking-Anlagen **Festbettreaktoren** mit mehreren geschichteten Einzelbetten verwendet, auch wenn Slurry-Reaktoren für die Verarbeitung von Rückständen bekannt sind [10]. Je nach Prozess und Feed kann es sich dabei um einen zweiphasigen meist jedoch einen dreiphasigen „Trickle-bed“-Reaktor handeln [10]. Zwischen den einzelnen Betten

befinden sich Quench-Zonen, die zwei Aufgaben erfüllen: Zum einen kann durch die Einspeisung von kaltem Wasserstoff die durch die exothermen Reaktionen erzeugte Temperaturerhöhung kompensiert werden und zum anderen lässt sich der Feed- und Produktstrom wieder sammeln, mit Wasserstoff anreichern und gleichmäßig über dem nächsten Bett verteilen. Dies ist insbesondere wichtig, um Hotspots zu vermeiden, die zu lokal schnellerer Desaktivierung des Katalysators führen können. Genauere Reaktorauslegungen sind im Regelfall patentiert und sollen an dieser Stelle nicht näher thematisiert werden.

2.2 Fischer-Tropsch-Synthese

Die Fischer-Tropsch-Synthese bezeichnet ein chemisches Verfahren, mit dessen Hilfe sich Kohlenwasserstoffe mit sehr unterschiedlichen Kohlenstoffzahlen aus Synthesegas herstellen lassen. Die Reaktion wurde 1923 von *Franz Fischer* und *Hans Tropsch* am *Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung* entdeckt und zu einem Verfahren entwickelt. Es spielte vor allem in der Zeit des Nationalsozialismus eine tragende Rolle bei der Treibstoffversorgung des deutschen Reichs (vgl. Kapitel 2.1.1).

In der technischen Synthese werden Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) an einem Eisen- oder Cobalt-Katalysator in einer heterogen katalysierten Polymerisationsreaktion zu linearen Kohlenwasserstoffen umgewandelt (Gl. (2.1)). Dabei repräsentiert -(CH₂)- eine Methylengruppe innerhalb eines Produktes.



Die Produktkohlenwasserstoffe bilden sich durch eine stetige Addition dieser Methylengruppen und wachsen im Laufe ihrer Bildung sukzessive an. Wie bei allen Polymerisationsreaktionen findet auch bei der FTS-Synthese ein Kettenabbruch statt. Ob eine weitere Methylengruppe addiert oder das Aufbauprodukt die Katalysatoroberfläche verlässt, unterliegt für jede Kettenlänge einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Diese so genannte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wird mit α bezeichnet und ist charakteristisch für die Produktverteilung des Prozesses. Bei Kenntnis von α lassen sich die molaren Anteile x_n der einzelnen Kettenlängen mit Hilfe der *Anderson-Schulz-Flory-Verteilungsfunktion* (Gl. (2.2)) bestimmen. Weiterhin lassen sich daraus mit den jeweiligen Molmassen jeder Spezies auch die massenbezogenen Anteile w_n berechnen (Gl. (2.3)).

$$x_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (2.2)$$

$$w_n = (1 - \alpha)^2 n \alpha^{n-1} \quad (2.3)$$

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit lässt sich vor allem durch die Wahl der Reaktionsparameter und hierbei insbesondere durch die Temperatur beeinflussen. Hohe Temperaturen haben ein geringeres α zur Folge und führen dementsprechend zu höheren

Anteilen an kurzkettigen Molekülen. Der Einfluss der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist in Abbildung 2.10 exemplarisch für drei verschiedene Werte dargestellt. Dabei zeigt sich deutlich, dass die Gesamtverteilung bei hohen α -Werten von langkettigen Molekülen gekennzeichnet ist. Diese können dann auch im Bereich von Wachsen liegen, d.h. mit C-Zahlen ≥ 20 .

In der Praxis ist der Anteil an Methan jedoch deutlich höher als in den dargestellten Verteilungen wiedergeben. Hierfür können verschiedene Gründe angeführt werden [35]: Zum einen kommt es in industriellen Katalysatorpartikeln zu Stofftransportlimitierungen, in dessen Folge das Verhältnis der Konzentrationen von CO zu H₂ sinkt und eine höhere Methanselektivität begünstigt wird; weiterhin neigen vor allem industriell verwendete Cobaltkatalysatoren bei steigenden Temperaturen dazu, die Methanisierung als eigenständige Nebenreaktion verstärkt zu katalysieren.

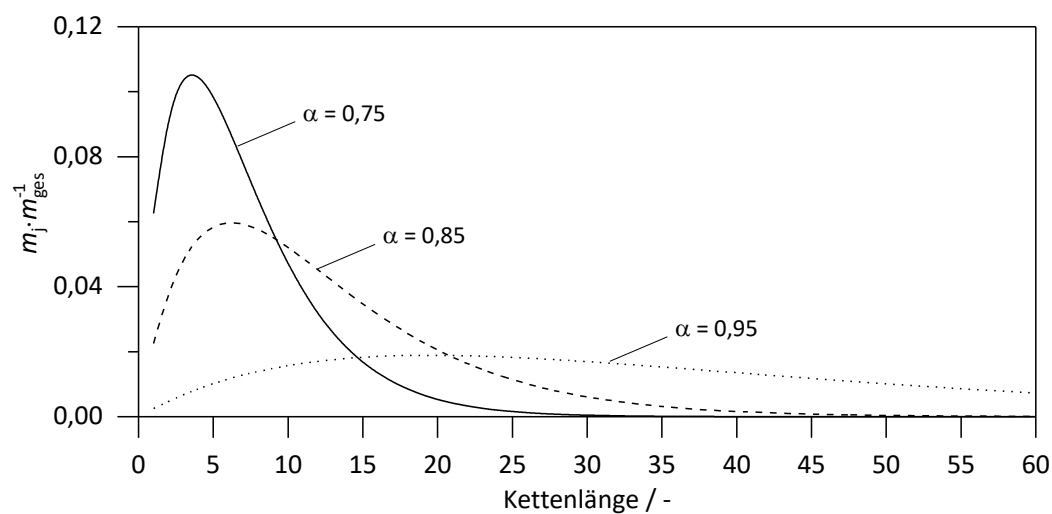


Abbildung 2.10: Gewichtsverteilungen von Fischer-Tropsch-Produkten für drei verschiedene Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α .

Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese bieten als synthetische Kraftstoffe erhebliche Vorteile. Zunächst sind sie frei von Schwefel-, Stickstoff und Metallverbindungen, wodurch die Schadstoffemissionen nach der Verbrennung im Motor stark vermindert werden. Des Weiteren stellen die fast ausschließlich linearen Ketten aufgrund ihrer hohen Cetanzahl eine hervorragende Basis für Dieselmotorkraftstoff dar.

Prozessbedingungen, die mit einer hohen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit verbunden sind, führen dabei nur zu einem geringen Anteil kurzkettiger Kohlenwasserstoffe sowie Mitteldestillat, jedoch einem hohen Anteil an hoch-paraffinischen Wachsen. Nachfolgend können diese Wachse dann selektiv zu weiteren Mitteldestillaten gecrackt werden [19, 36–40]. Dieser Ansatz wird beispielsweise im *Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS)* genutzt [34].

2.3 Polyoxometallate und Heteropolysäuren

Polyoxometallate (POM) stellen eine chemische Stoffklasse dar, die über Anionen verfügen, welche sich aus Metall-Sauerstoff-Verbindungen zusammensetzen. Man unterscheidet die Anionen dabei in zwei grundsätzliche Gruppen [41, 42]:

- **Isopolyanionen**, welche nur aus Metallen und Sauerstoff bestehen und sich mit der allgemeinen Summenformel $[M_mO_y]^{p-}$ beschreiben lassen.
- **Heteropolyanionen**, welche zu Metall- und Sauerstoffatomen noch über ein oder mehrere Heteroatome verfügen. Ihre allgemeine Summenformel lautet $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x \leq m$). X bezeichnet in diesem Fall das oder die Heteroatome.

Für heutige Anwendungen und Prozesse spielen fast immer Heteropolyanionen eine Rolle, so dass die Isopolyanionen im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr behandelt werden.

Ogleich eine Vielzahl an Metall- und Heteroatomen zur Zusammensetzung der Anionen beitragen können, kommen doch einige „klassische“ Elemente gehäuft vor [42, 43]. Für die Heteroatome spielen Phosphor, Silizium, Arsen, Germanium und Bor die wichtigste Rolle, für die Metallatome vorwiegend Wolfram und Molybdän, Vanadium und Niob. Die Metallatome können auch in gemischten Anteilen vorliegen, was auch in dieser Arbeit eine tragende Rolle spielt. Durch die vielfach möglichen Zusammensetzungen der Anionen variieren auch deren individuelle Eigenschaften, was eine erhöhte Flexibilität in ihrer Anwendung begünstigt.

Auch als Kationen kommen viele Stoffe in Betracht, die wichtigste Rolle nehmen allerdings Protonen ein. In diesem Fall spricht man von sogenannten **Heteropolysäuren** (HPA; A = acid). Andere Kationen können Ammonium-Ionen (NH_4^+) oder Alkalimetall-Ionen sein. Auch Mischformen aus Protonen und anderen Ionen sind möglich, was wiederum gezielt verschiedene Eigenschaften der einzelnen Kationen nutzbar macht. Für den weiteren Verlauf sind grundsätzlich immer mindestens Protonen in die betrachteten Strukturen involviert, da sie die Brønsted-sauren Zentren zur Verfügung stellen, welche für die betrachteten Hydrocracking-Mechanismen nötig sind (vgl. Kap. 2.1.2). Weiterhin werden die Stoffe meist in ihrer festen Form betrachtet, da sie letztlich als heterogene Katalysatoren zum Einsatz kommen. Es sei jedoch angemerkt, dass viele Polyoxometallate löslich sind und demnach auch als homogene Katalysatoren zum Einsatz kommen können.

2.3.1 Struktur und Zusammensetzung

Polyoxometallate lassen sich anhand ihrer anionischen Struktur klassifizieren, welche die **Primärstruktur** darstellt. Die wichtigste Klasse stellt der Keggin-Typ dar (Abbildung 2.11 links). Diese Struktur wurde 1933 von ihrem Namensgeber *Keggin* erstmals nachgewiesen und war damit auch die erste aller heute bestimmten Primärstrukturen [44]. Ihre Moleküle bestehen immer aus einem Hetero-, zwölf Metall- und vierzig Sauerstoffatomen ($[XM_{12}O_{40}]^q$). Hinzu kommen je nach Valenz verschieden viele Kationen pro Anion. Der bekannteste Vertreter ist Phosphorwolframsäure ($[H_3]^{3+}[PW_{12}O_{40}]^{3-}$). Sie bildet auch gleichzeitig die Ausgangssubstanz für alle in dieser Arbeit verwendeten Heteropolysäuren.

Weitere bekannte Primärstrukturen sind die Anderson-Evans-Struktur ($[XM_6O_{24}]^{q-}$) nach *Evans* [45] oder die Wells-Dawson-Struktur ($[X_2M_{18}O_{62}]^{q-}$) nach *Dawson* [46].

Allen Strukturen ist üblicherweise die Eigenschaft einer symmetrischen Anordnung der beinhalteten Atome gleich, auch wenn leichte Abweichungen auftreten können. Im Zentrum des Anions stehen dabei immer die oder das Heteroatom. Im Falle der Keggin-POMs ist dies ein Tetraeder, welcher sich aus einem Heteroatom und vier Sauerstoffatomen zusammensetzt. Er ist umgeben von zwölf Metall-Sauerstoff-Oktaedern. Jeweils drei Oktaeder bilden eine $M_3O_{13}^-$ -Gruppe, welche über ein Sauerstoffatom mit dem Heteroatom verbunden ist (Abbildung 2.11 rechts). Weiterhin sind die einzelnen Oktaeder über weitere Sauerstoffbrücken miteinander verbunden und besitzen jeweils ein endständiges, doppel-bindiges Sauerstoffatom [44].

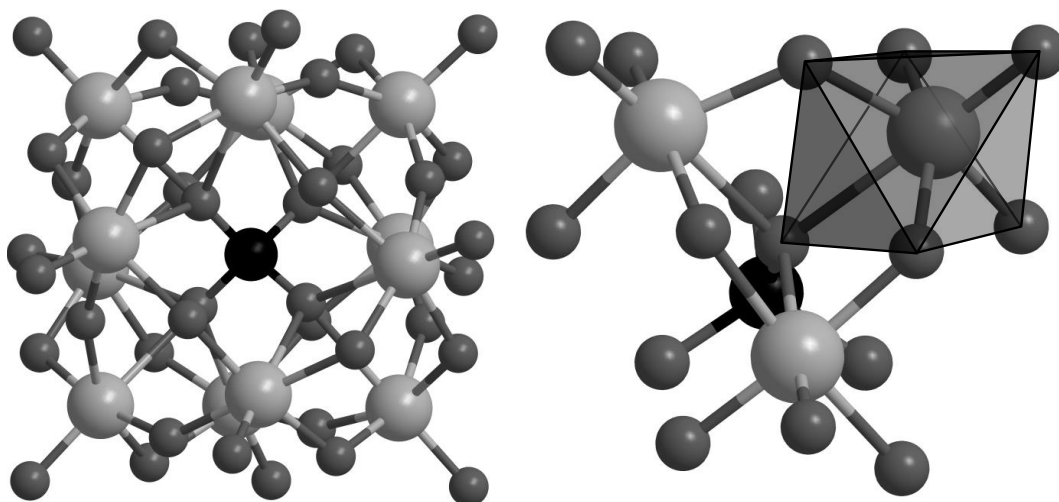


Abbildung 2.11: Links: Komplette atomare α -Keggin-Struktur. Rechts: Eine mit dem Heteroatom verbundene $M_3O_{13}^-$ -Gruppe. Darin exemplarisch ein Metall-Sauerstoff-Oktaeder. Das Heteroatom ist jeweils schwarz, die Metallatome hellgrau und die Sauerstoffatome dunkelgrau dargestellt.

Die Anordnung der $M_3O_{13}^-$ -Gruppen lässt fünf verschiedene Struktur-Isomere zu. Die energetisch günstigste und auch häufigste Form stellt die α -Struktur dar. Wird eine der Gruppen um ihre zugehörige X-O-Achse um 60° gedreht, so entsteht zunächst das β -Isomer. Weitere Rotation der anderen Gruppen führt schrittweise zum γ -, δ - und ϵ -Isomer [42]. Allerdings führt die Rotation zu spitzeren M-O-M-Winkeln und damit zu einer geringeren Stabilität. Die Allgemeine Häufigkeit nimmt demnach von α - zu ϵ -Isomer stark ab und es sind überwiegend nur α - und β -Isomere zu beobachten [47]. Eine gesonderte Rolle kommt Anionen zu, welche unterschiedliche Metallatome beinhalten; je nach Anzahl können so unabhängig von der vorliegenden Primärstruktur (α , β , etc.) Isomere entstehen. Während bei einer Substitution eines einzelnen Metallatoms aus Symmetriegründen weiterhin nur eine mögliche Anordnung existiert, so können bei einer zweifachen Substitution fünf und bei einer dreifachen Substitution dreizehn verschiedene Isomere entstehen [47, 48].

Die **Sekundärstrukturen** fester Heteropolysäuren sowie deren Salze sind von einer ionischen Kristallgitterstruktur geprägt. Dabei spielen dementsprechend die Kationen eine wichtige Rolle, da sie die Bindestellen zwischen den einzelnen Anionen bilden. Für den Verlauf dieser Arbeit

sollen dabei nur Protonen und Cäsiumatome betrachtet werden, andere Kationen spielen keine weitere Rolle. Die Kristallgitter reiner Heteropolysäuren liegen oftmals in einer hydratisierten Form vor, wobei unterschiedlich viele Wassermoleküle in die Struktur eingehen können [42]. Phosphorwolframsäure liegt am häufigsten als Hexahydrat vor. In diesem Fall bilden ein Proton und jeweils zwei Wassermoleküle ein H_5O_2^+ -Ion, welches an jeweils ein endständiges Sauerstoffatom von vier Anionen koordiniert ist (Abbildung 2.12. Mitte) [49]. Es ergibt sich ein kubisch raumzentriertes Kristallsystem mit einer $\text{Pn}3\text{m}$ -Raumgruppe [49]. Die Gitterkräfte sind im Regelfall recht schwach, und die Hydrate lassen sich bei geringen Temperaturen bis 200 °C unter Verlust von Wassermolekülen aus der Struktur entfernen. Dabei bleiben die Protonen zunächst an Stelle der Hydrat-Ionen zurück [50]. Tauscht man die Protonen durch Cäsium-Ionen, so nehmen diese den Platz der Hydrat-Ionen ein und es bildet sich das gleiche Kristallgitter als wasserfreies Anhydrat [49].

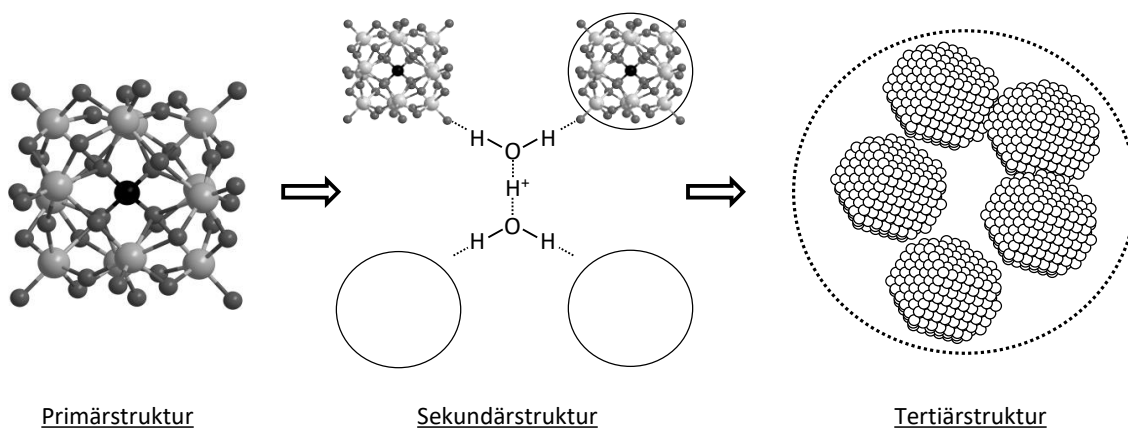


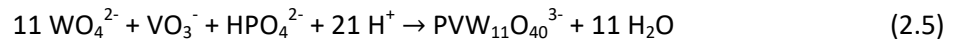
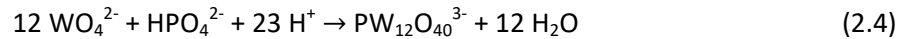
Abbildung 2.12: Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur von Polyoxometallaten am Beispiel einer Keggin-HPA [51]. Die Sekundärstruktur liegt in diesem Fall als Hydrat vor. Durchgezogene Kreise stellen Anionen dar und der gepunktete Kreis der Tertiärstruktur repräsentiert einen Sekundärpartikel.

Die **Tertiärstruktur** ergibt sich zunächst aus primären Partikeln, welche sich aus der Sekundärstruktur aufbauen. Diese Partikel können sich zusammenlagern und größere Sekundärpartikel formen (Abbildung 2.11 rechts). Daraus bestimmen sich in einem entscheidenden Maß die Verteilung der Protonen, die Porosität und vor allem die Oberfläche der festen Partikel und deren Größe [52–54]. Diese Eigenschaften spielen sowohl generell in der heterogenen Katalyse als auch in dieser Arbeit eine wichtige Rolle und werden daher noch einmal explizit in Kapitel 2.3.3 erläutert.

2.3.2 Synthese von Heteropolysäuren

Heteropolysäuren lassen sich in der Regel durch die Selbstassemblierung von Oxoionen und Heteroionen synthetisieren. Beispielhaft sind in den Gleichungen (2.4) und (2.5) die Reaktionsgleichungen für die Synthese der Anionen $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ und $\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ dargestellt. Die Synthese findet üblicherweise in wässrigem Medium statt und bedarf einer präzisen Einstellung des optimalen pH-Wertes, welche mit Mineralsäuren wie Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure

durchgeführt wird. Die genauen Synthesebedingungen hängen jeweils vom erwünschten Produkt ab und umschließen weitere Parameter wie Temperatur und Synthesedauer [41, 42].

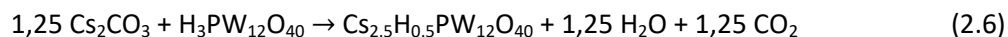


Die Anionen lassen sich mit Hilfe geeigneter Kationen isolieren, allerdings ist dieser Schritt zur Erzeugung von reinen Heteropolysäuren ungeeignet. Da die Reaktionsedukte meist natürlicherweise an- und kationische Partner wie Sulfat- und Chlorid- (Schwefel- und Salzsäure) oder Natrium-Ionen (Natriumwolframat, Natriumhydrogenphosphat) enthalten, ist auch eine simple Auskristallisierung nicht zielführend. Zwar sind theoretisch auch reine Oxide wie Wolfram- oder Molybdänoxid nutzbar (WO_4 , MoO_3) [42]; die Ansäuerung wird mit Phosphorsäure durchgeführt, welche gleichzeitig das Heteroatom beisteuert. Allerdings ist dieser Weg nur möglich, wenn alle Edukte in Wasser löslich sind. Für Wolframoxid ist dies nicht der Fall, so dass diese Vertreter nicht über diese Reaktionsroute synthetisiert werden können.

Um die reinen Säuren ohne weitere Salze zu isolieren, bedarf es daher einer gesonderten Extraktion. Dazu kann die sogenannte „Ether-Methode“ genutzt werden, welche schon 1887 entwickelt wurde [55]. Dabei wird dem wässrigen Reaktionsgemisch ein organisches Extraktionsmittel wie beispielsweise Dethylether hinzugegeben und es danach mit weiterer Säure versetzt. Darauf folgend bildet sich vorrangig in Abhängigkeit von pH-Wert und synthetisierter Spezies ein Komplex, welcher aus Lösungsmittel und Heteropolysäure besteht. Dieser Komplex kann vom Reaktionsgemisch abgezogen und nachfolgend getrocknet werden, um die fertige Säure zu isolieren. Generell steigt der Extraktionsgrad mit steigender Acidität der Syntheselösung, allerdings kann die Acidität auch den optimalen Bereich hinsichtlich der Stabilität der Heteropolysäuren überschreiten, so dass folglich mit einer Zersetzung zu rechnen ist [56]. Eine Isolation der gewünschten Produkte ist demnach nicht immer optimal durchzuführen und muss für jeden Stoff individuell betrachtet werden.

Mit Hilfe reiner HPAs lassen sich aus diesen auch verschiedenste Salze bilden und gegebenenfalls ausfällen. Eine besondere Rolle kommt dabei großen Kationen wie Cäsium, Ammonium oder Kalium zu, welche hohe Oberflächen haben und praktisch unlöslich sind [54, 57]. Diese Eigenschaft macht sie zunächst für heterogene Katalysatoren interessant. Weiterhin wird auch die Tertiärstruktur durch die großen Kationen beeinflusst (siehe Kapitel 2.3.3). Die wichtigste Rolle kommt Cäsium-Salzen zu, welche Gegenstand intensiver Untersuchung waren und auch für diese Arbeit eine zentrale Rolle spielen [52–54, 57–68]. Durch die üblicherweise erhöhte Anzahl an Kationen (≥ 3) lassen sich auch Salze herstellen, welche stöchiometrisch sowohl über Cäsiumatome als auch über Protonen als Kationen verfügen. Bekanntester Vertreter ist hierbei $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Die Synthese lässt sich durch Ausfällung verhältnismäßig leicht gestalten. Dabei wird gelöster HPA ein stöchiometrischer Anteil an Cäsiumcarbonat tropfenweise zugegeben, woraufhin das neue Cäsiumsalz unmittelbar ausfällt und sich Kohlendioxid und Wasser bilden (Gl. (2.6)) [69]. Die sich bildenden Sekundärpartikel sind dabei etwa zwischen 0,1 und 0,5 μm groß [52].



2.3.3 Oberfläche und Porosität von Heteropolysäuren und deren Salzen

Wie schon in den Kapiteln 2.3.1 und 2.3.2 angedeutet, spielen für die betrachteten Heteropolysäuren/Heteropolysalze vor allem die Kationen und die mit ihnen verbundene Tertiärstruktur eine entscheidende Rolle für ihre Oberflächenbeschaffenheit. Nachfolgend sollen nur noch Cäsiumsalze und reine Heteropolysäuren behandelt werden, obgleich die beschriebenen Eigenschaften in ähnlicher Weise auch für Ammonium-, Rubidium- und Kaliumsalze beobachtet werden können [70]. Weiterhin lassen sich reine Heteropolysäuren auch auf poröse Träger aufbringen, um deren gegebene Oberfläche zu nutzen [61, 71]. Diese Variante spielt jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle und soll daher nicht weiter erwähnt werden. Reine Heteropolysäuren oder Natrium- bzw. Magnesiumsalze zeigen in auskristallisierter Form eine sehr geringe spezifische Oberfläche. Diese liegt beispielsweise für $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei nur etwa $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Für das reine Cäsiumsalz $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ergibt sich im Kontrast dazu eine spezifische Oberfläche von $156 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [53]. Auffällig ist jedoch die Beobachtung, dass die Oberfläche der Salze stark vom Cäsiumanteil abhängt (siehe Abbildung 2.13 links). Dieser Umstand lässt sich mit der sich bildenden Tertiärstruktur der Salze erklären und ist in Abbildung 2.13 rechts illustriert [52–54, 63]. Während der Titration einer wässrigen Lösung aus $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mit Cs_2CO_3 bilden sich zunächst Partikel aus reinem $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, welche etwa 10 nm groß sind. Um diese legt sich eine monomolekulare Schicht aus reinem $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Werden die Partikel getrocknet, so ordnen sie sich dicht aneinander an und resultieren in sehr geringer Oberfläche. Dieser Fall trifft bis zu einem stöchiometrischen Verhältnis von zwei Cäsiumatomen pro Anion zu. Mit weiterer Titration von Cäsiumcarbonat bilden sich weitere Partikel aus reinem $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Die Konzentration an $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sinkt jedoch so stark, dass nicht mehr alle Cäsiumpartikel von einer geschlossenen monomolekularen Schicht aus reinen HPA-Molekülen umhüllt sind und sich somit Fehlstellen bilden. Bei Trocknung der Partikel aggregieren diese und es kommt zur Ausbildung einer Porenstruktur, welche auch letztlich den starken Anstieg der Oberfläche zur Folge hat. Dabei bilden sich sowohl Mikroporen zwischen 0,5 und 1 nm Durchmesser und Mesoporen mit einer überwiegenden Größe zwischen 4 und 5 nm [52].

Werden die getrockneten Partikel thermisch zwischen 100 und 200 °C behandelt, dann kommt es zu einer Migration der Protonen und der Cäsium-Kationen, was zu einer homogenen Verteilung der Kationen in den Partikeln führt [52]. Es ist jedoch zu beachten, dass zum einen jedes verwendete Anion mit spezifischen Kationen einzeln betrachtet werden muss und zum anderen die Titrationsbedingungen und auch die Trocknung einen Einfluss auf die beobachtete Oberfläche haben können [53, 54].

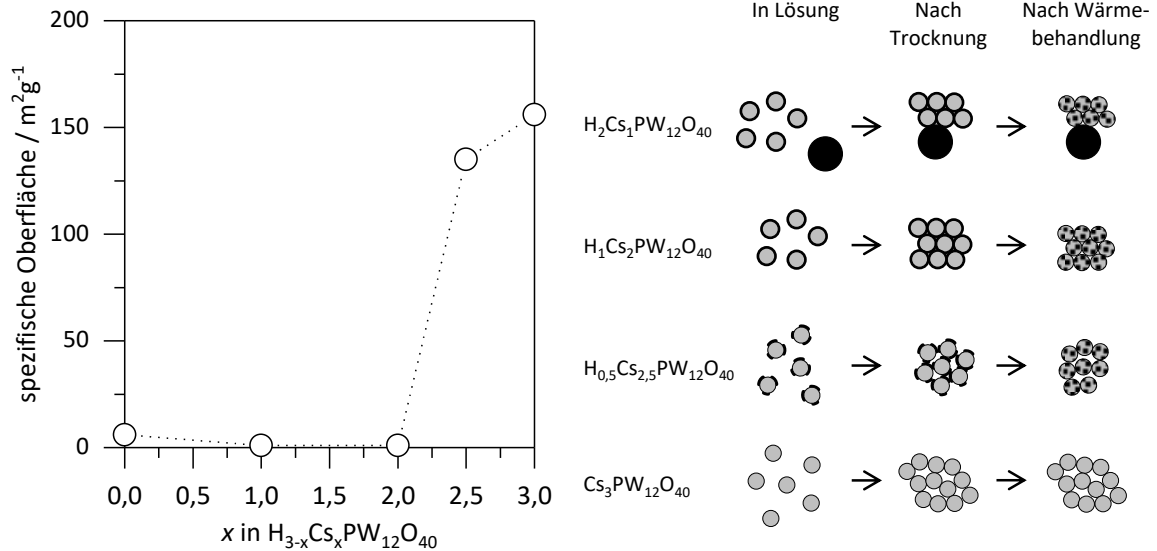


Abbildung 2.13: Links: Spezifische Oberfläche für die Cäsiumsalze von H₃PW₁₂O₄₀ in Abhängigkeit des Cäsiumgehaltes x. Die Oberflächendaten sind der Arbeit Mizunos entnommen [53]. Rechts: Bildungsmechanismus der Porenstruktur der Salze nach Misono und Mizuno [52, 53]. Graue Flächen kennzeichnen reines Cäsiumsalz, schwarze Flächen und Ränder reine HPA und gepunktete Flächen eine homogene Verteilung aus Cäsiumsalz und HPA.

2.3.4 Acidität von Heteropolysäuren

Die Acidität von Heteropolysäuren stellt eine ihrer wichtigsten Eigenschaften dar, welche vielfach in der homogenen und heterogenen Katalyse einsetzbar ist. Grundsätzlich spielt stets die Brønsted-Acidität die wesentliche Rolle und soll daher auch nachfolgend näher betrachtet werden. Dabei ist wesentlich, dass HPAs sowohl in Lösung als auch als Festkörper eingesetzt werden können. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass in der Literatur der Begriff „Acidität“ sowohl für die Säurestärke als auch für die Anzahl saurer Zentren gebraucht wird. Insbesondere für Heteropolysäuren sind diese beiden Eigenschaften stets getrennt zu betrachten. Die größere Bedeutung kommt allerdings der Säurestärke zu, welche einen direkten Einfluss auf die Selektivität der in dieser Arbeit betrachteten Hydrocracking-Prozesse hat (vgl. Kapitel 2.1.2.2).

Generell werden Heteropolysäuren des Keggin-Typs als sehr starke Säuren beschrieben. So dissoziiert H₃PW₁₂O₄₀ in wässriger Lösung vollständig [72, 73]. Im Vergleich zu anderen Mineralsäuren und insbesondere Schwefelsäure liegt der pK_s-Wert für die zuvor genannte HPA in Essigsäure um zwei pK_s-Einheiten niedriger, was die hohe Acidität verdeutlicht [51, 73]. Feste Phosphorwolframsäure wird mitunter als Supersäure beschrieben, die eine geringere Hammett-Acidität und dementsprechend eine höhere Säurestärke als hundertprozentige Schwefelsäure zeigt [51, 74].

Sowohl die Säurestärke als auch die Anzahl an Brønsted-sauren Protonen lässt sich durch die Zusammensetzung der HPAs beeinflussen. Dabei spielen sowohl die Heteroatome als auch die gewählten Metallatome eine Rolle.

Allgemein nimmt die Säurestärke in folgender Reihung ab [51, 72, 74]:

- **Heteroatom:** $P^{3-} > Si^{4-}, Ge^{4-} > B^{5-}, Fe^{5-} > Co^{6-}$
- **Metallatome:** $W^{6+} > Mo^{6+} > V^{5+}$

Es zeigt sich, dass die Acidität mit steigender Valenz beziehungsweise steigender negativer Ladung des Heteroatoms abnimmt. Diese Beobachtung lässt sich dadurch begründen, dass die Größe der einzelnen Anionen nahezu gleich bleibt, während sich ihre Ladung ändert und die Interaktion mit den Protonen dadurch abnimmt [51]. Gleichzeitig nimmt die Anzahl der Protonen mit steigender negativer Ladung des Heteroatoms entsprechend zu. Gleiches gilt für einen Tausch von Metallatomen; eine Substitution eines Wolfram- durch ein Vanadium-Atom führt zu einer Zunahme um ein Proton, welches die Änderung der Gesamtladung des Anions ausgleicht. In der Gesamtbetrachtung reiner Phosphorwolframsäure ($H_3PW_{12}O_{40}$) führt eine Substitution eines Wolfram-Atoms mit Vanadium zu $H_4PVW_{11}O_{40}$, was einerseits die Anzahl an Protonen erhöht, andererseits jedoch die Säurestärke jedes einzelnen Protons verringern sollte. Besondere Bedeutung kommt den schon beschriebenen Salzen zu, welche sich mit geeigneten Kationen bilden lassen. In Bezug auf die Acidität der betrachteten Salze sind solche Verbindungen von Relevanz, welche noch über einen Restgehalt an Protonen verfügen. So führt eine komplette Ausfällung von Phosphorwolframsäure mit Cäsium ($Cs_3PW_{12}O_{40}$) auch zum fast vollständigen Verlust aller Säure-katalysierten Aktivität [70]. $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$ jedoch verfügt stöchiometrisch betrachtet noch über ein halbes Proton. Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, zeigt das Salz hierbei jedoch eine hohe Oberfläche, was letztlich zu mehr zugänglichen Protonen führt. Als Resultat ist die Anzahl zugänglicher Protonen auf der Oberfläche in diesem Fall maximal, was sich auch in einer maximalen relativen Aktivität für verschiedene Säure-katalysierte Reaktionen zeigt [52, 53, 63, 65, 70]. $H_{0,5}Cs_{2,5}PW_{12}O_{40}$ war dementsprechend häufig Bestandteil kinetischer Untersuchungen zu verschiedensten Reaktionen und ist dementsprechend gut erforscht [54, 57–66, 68–70, 75]. Die Säurestärke des genannten Salzes ist gegenüber ihrer zugehörigen Säure etwas geringer, im Vergleich mit anderen heterogenen, sauren Katalysatoren wie H-ZSM5, H-Y oder $\gamma-Al_2O_3$ jedoch stärker [54, 76].

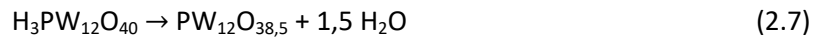
2.3.5 Weitere relevante Eigenschaften von Heteropolysäuren

2.3.5.1 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität von Heteropolysäuren kann anhand von Thermogravimetrie-Experimenten beschrieben werden, jedoch sind bis heute nur vereinzelte Stoffe detailliert auf ihre Stabilität hin untersucht. Den am besten untersuchten Stoff stellt wiederum Phosphorwolframsäure dar. Wird die Säure mäßig starker, konstanter Temperaturerhöhung ausgesetzt, so lassen sich verschiedene Temperaturbereiche feststellen, in welchen sie Masse verliert [42, 51]:

- Verlust von physisorbiertem Wasser bis etwa 100 °C
- Verlust von hydratisiertem Kristallwasser zwischen 100 und 280 °C
- Verlust der Protonen in Form von Wasser zwischen etwa 300 und 600 °C

Während der Verlust von physisorbiertem und Kristall-Wasser reversibel ist, ist der Verlust der Protonen überwiegend irreversibel, da es zu einer Schädigung der Keggin-Struktur kommt. Dabei bildet sich nach Gleichung (2.7) aus Protonen und Gittersauerstoff Wasser, welches die Struktur verlässt. Dieser Bereich ist für die heterogene Katalyse generell der wichtigste, da hier die katalytisch aktiven Protonen verloren gehen. Nachfolgend kommt es zur kompletten Schädigung der Keggin-Struktur und es bilden sich die entsprechenden Metalloxide wie WO_3 und P_2O_5 .



In der Literatur werden vielfach die Bereiche der einzelnen Massenverluste und die zugehörigen Peaktemperaturen der differentiellen Massenverlustrate angegeben, allerdings sind diese immer auch von den Messbedingungen abhängig, so dass eine eindeutige Aussage zur thermischen Stabilität nur unzureichend daraus abgeleitet werden kann. Es existieren in der Folge durchaus widersprüchliche Angaben, so dass die Angaben stets kritisch überprüft werden müssen [77]. Insbesondere ist eine Differenzierung zwischen dem Verlust von Protonen und der tatsächlichen Zerstörung der vorliegenden Primärstruktur notwendig.

Keggin-HPAs basierend auf Phosphor und Wolfram sind im Allgemeinen die stabilsten. Die „Onset“-Temperatur für den Verlust von Protonen wird für $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mit 400 °C angegeben [42]. *Na et al.* konnten bei dieser Temperatur hingegen schon einen Verlust von etwa 75 % aller Protonen feststellen, was die Diversität der Literaturangaben verdeutlicht [65]. Die Stabilität der Substanzen nimmt dann bei Substitution der Metallatome mit Molybdän und weiter mit Vanadium in dieser Reihenfolge ab [77]. Weiterhin haben auch die Kationen einen Einfluss auf den Verlust der Protonen [78]. Insbesondere die schon behandelten Cäsiumatome stabilisieren die Keggin-Struktur, so dass für $\text{H}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ keine Zersetzung bis 500 °C detektiert werden konnte. Allerdings ist auch hier schon ein Verlust der Protonen zu beobachten, wenngleich bis 500 °C nahezu 40 % in der Struktur erhalten bleiben [65].

2.3.5.2 Heteropolysäuren als bifunktionelle Katalysatoren

Wie schon in Kapitel 2.3.3 erläutert, bietet die spezifische Wahl der Kationen die Möglichkeit, heterogene Katalysatoren mit erhöhter Oberfläche und Porosität zu erzeugen. Diese Salze lassen sich als bifunktionelle Katalysatoren präparieren, indem man sie beispielsweise mit weiteren Metallen dotiert. Bekannt sind unter anderem die Dotierung mit Palladium und Platin oder Nickel [59, 60, 79]. In einigen Fällen wird das Palladium beziehungsweise das Platin genutzt, um eine bessere Regenerationsfähigkeit des Katalysators zu gewährleisten. Wie in Kapitel 2.1.2.3 beschrieben, ist die Bildung von Koks eine häufige Begleiterscheinung Säure-katalysierter Reaktionen. Dieser Koks kann in Anwesenheit des Edelmetalls bei deutlich geringeren Temperaturen abgebrannt werden, was eine irreversible Schädigung des Katalysators durch zu hohe thermische Belastung vermeidet [59]. Alternativ kann die Edelmetallkomponente genutzt werden, um einen bifunktionellen Reaktionsablauf zu gewährleisten, wie er beim Hydrocracken idealerweise abläuft (vgl. Kapitel 2.1.2.2) [60, 61, 63, 64, 66, 80].

Eine weitere Möglichkeit zur Präparation bifunktioneller Katalysatoren ist mit Hilfe von Trägersubstanzen wie SiO_2 möglich, welche sowohl mit HPA als auch entsprechendem Metall dotiert werden [79, 81, 82]. Dieser Fall soll allerdings nicht weiter erläutert werden, zumal bekannt ist, dass sich HPA teilweise mit anorganischen wie organischen Lösungsmitteln vom Träger waschen lässt [59].

2.3.6 Industrielle Anwendungen mit Heteropolysäuren und Beispielreaktionen

Heteropolysäuren und ihre Salze kommen sowohl als saure wie auch als oxidative Katalysatoren zum Einsatz. Da die oxidativen Katalysatoren und Prozesse für diese Arbeit keine Rolle spielen, soll nur die Erzeugung von Methacrylsäure aus Methacrolein und die Oxidation von Ethen zu Essigsäure als Beispielreaktion erwähnt werden.

In der sauren Katalyse wird industriell vor allem die Hydrierung von Olefinen zu sekundären und tertiären Alkoholen durchgeführt. Dies umfasst unter anderem die Hydrierung von Propen und Isobutan. Ein weiterer wichtiger Prozess ist die Synthese von Ethylacetat aus Essigsäure und Ethen durch Veresterung. Eine kurze Übersicht über einige relevante Säure-katalysierte Industrieprozesse ist in Tabelle 2.4 gegeben. Vor allem die Ethylacetat-Synthese wurde von BP mit einer Kapazität von 220000 t a^{-1} kommerziell als heterogene Gasphasenreaktion umgesetzt. Dabei ist die errichtete Produktionsanlage in Hull (England) die größte der Welt [83].

Tabelle 2.4: Kommerzielle Säure-katalysierte Prozesse auf Basis von Heteropolysäuren [42, 83].

Reaktion	Katalysator	Typ	Start
Hydrierung von Propen zu 2-Propanol	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	homogen	1972
Hydrierung von 1-Buten zu 1-Butanol	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	homogen	1984
Polymerisierung von THF zu Polytetrahydrofuran	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	mehrphasig	1985
Veresterung von Essigsäure und Ethen zu Ethylacetat	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	heterogen	2001

Darüber hinaus wurden Heteropolysäuren für eine Vielzahl von verschiedenen Reaktionen erfolgreich untersucht. Diese umfassen sowohl Isomerisierungs- und Crackingreaktionen, welche eine vergleichsweise hohe Acidität benötigen, als auch Alkylierung von Alkanen, Oligomerisierung von Alkenen, Friedel-Crafts-Alkylierungen, saurer Hydrolyse oder Diels-Alder-Reaktionen [59–61, 63, 64, 66, 81, 83, 85–88].

Klassisches Hydrocracken (wie im Rahmen dieser Arbeit) wurde für HPAs bisher nur sehr spärlich untersucht oder bezieht sich auf relativ kurze Kohlenwasserstoffe wie n-Decan [58, 79].

3 Ziel und Umfang dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Untersuchung von Heteropolysäuren (HPAs) als potentielle Katalysatoren, um Modell-Alkane und insbesondere Fischer-Tropsch-Wachse selektiv mittels Hydrocracken in verschiedene kürzerkettige Kohlenstofffraktionen zu spalten. In diesem Kontext lässt sich die Arbeit in zwei wesentliche Bereiche einteilen.

Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Heteropolysäuren auf der Basis von Phosphorwolframsäure ($H_3PW_{12}O_{40}$). Da diese eine vergleichsweise sehr hohe Acidität besitzt, welche letztlich einen potentiell starken sowie möglicherweise negativen Einfluss auf die Produktselektivität beim Hydrocracken haben kann, stand eine gezielte Einstellung der Acidität im Vordergrund. Um diese schrittweise zu senken, sollten daher Heteropolysäuren synthetisiert werden, bei denen gezielt einzelne Wolfram- durch Vanadium-Atome substituiert werden. Die resultierenden Säuren $H_4PVW_{11}O_{40}$, $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ und $H_6PV_3W_9O_{40}$ sind in der Literatur zwar bekannt und beschrieben, aber in vielerlei Hinsicht nur unzureichend oder widersprüchlich charakterisiert. Daher beschäftigt sich ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit zunächst mit wesentlichen Syntheseparametern und der Isolierung dieser Säuren. Die weitergehende Charakterisierung der Säuren umfasst vor allem die Messung der individuellen Säurestärke sowie die Bestimmung ihrer thermischen Stabilität. Auf Basis der HPAs sollten dann Cäsiumsalze ausgefällt und grundsätzlich hinsichtlich Oberfläche und Porenstruktur untersucht werden. Die Synthese von platindotierten Katalysatoren (auf Grundlage der synthetisierten sauren Salze) und deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer Oberfläche und Säurestärke schließen diesen Teil der Arbeit ab.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Aktivität und Selektivität der Katalysatoren in Hydrocracking-Versuchen bei Gesamtdrücken zwischen 30 und 90 bar. In diesem Kontext wurden sowohl flüssige Modell-Kohlenwasserstoffe wie n-Dodecan und n-Hexadecan als auch bei Raumtemperatur feste Edukte wie n-Hexatriacontan ($n-C_{36}$) und ein reales Fischer-Tropsch-Wachs verwendet. Für die kinetischen Betrachtungen zur Aktivität stand dabei zunächst im Vordergrund, alle Katalysatoren hinsichtlich ihrer Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen und mit einem Referenzkatalysator auf Zeolith-Basis zu vergleichen. Einen weiteren wichtigen Teil der Untersuchungen stellten in diesem Zusammenhang die Ermittlung zum Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks sowie die Langzeitaktivität dar. Dazu wurden die Katalysatoren nach mehrmaliger Verwendung hinsichtlich der Koksbeladung und ihrer spezifischen Oberfläche untersucht.

Bei der Betrachtung der Selektivitäten stand vor allem im Fokus, inwieweit sich die Acidität der einzelnen Katalysatoren auf ihr Verhalten als „ideale“ Hydrocracking-Katalysatoren auswirkt. Hierbei sollten die Katalysatoren mit einem höheren Vanadiumgehalt eine geringere Acidität und somit auch eine verminderte Neigung zu sekundärem Cracken zeigen. Zum Vergleich wurden die Versuche daher zunächst mit den schon genannten kurzkettigen

Kohlenwasserstoffen für verschiedene Umsatzgrade durchgeführt. Dies sollte sowohl einen Vergleich mit dem Referenzkatalysator als auch mit den von *Weitkamp* bestimmten Produktverteilungen zum „idealen“ Hydrocracken ermöglichen. Ferner wurden die Isomerisierungsgrade für alle Produkte betrachtet, um weitere Einflüsse der Katalysatoracidität sichtbar zu machen. Abschließend wurden sowohl die Produktverteilungen für das Hydrocracken des Modellwachses als auch des realen Fischer-Tropsch-Wachses für verschiedene Umsätze und Verweilzeiten ermittelt. Hierdurch sollte insbesondere untersucht werden, ob sich die genutzten Katalysatoren für die flexible Erzeugung von Benzin- und Dieselmotorkraftstoffen verwenden lassen, wie es mit „idealen“ Katalysatoren der Fall ist.

4 Experimentelle Vorgehensweise und Versuchsauswertung

Im folgenden Kapitel sollen die Methodik und die Durchführung aller Versuche und Experimente erläutert werden, welche im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind. Den ersten Abschnitt bildet dabei die Vorgehensweise zur Synthese und Charakterisierung der Heteropolysäuren auf Basis von $H_3PW_{12}O_{40}$ (Kap. 4.1). Einen weiteren Teil stellt die Synthese und Charakterisierung der Cäsiumsalze dar, die aus den synthetisierten Heteropolysäuren hergestellt wurden und welche letztlich die Grundlage für die verwendeten Katalysatoren bilden (Kap. 4.2). Da Synthese und Charakterisierung einen erheblichen Teil der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit darstellen, soll diesbezüglich in diesem Abschnitt nur die Methodik beleuchtet werden. Einzelne Ergebnisse und Eigenschaften werden in Kapitel 5.1 dargestellt und diskutiert. Im Kapitel 4.3 werden die Durchführung und Auswertung der Hydrocracking-Versuche erläutert.

4.1 Synthese und Charakterisierung reiner Heteropolysäuren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier verschiedene Heteropolysäuren synthetisiert. Diese umfassen die Vanadium-freie Heteropolysäure $H_3PW_{12}O_{40}$ sowie die ein-, zwei- und dreifach Vanadium-substituierten Säuren $H_4PVW_{11}O_{40}$, $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ und $H_6PV_3W_9O_{40}$. Reine Phosphorwolframsäure wurde zwar zu Testzwecken synthetisiert, für die Synthese wurde aber im Allgemeinen immer $H_3PW_{12}O_{40}$ verwendet, welches kommerziell von der Firma *Fluka* in p.a.-Reinheit bezogen wurde. Alle anderen Säuren wurden im Labormaßstab in Chargen bis zu 25 g synthetisiert. Anschließend wurden die Stoffe mittels ICP-OES, EDX-Spektroskopie und ^{31}P - und ^{51}V -NMR-Spektroskopie auf ihre Zusammensetzung und Reinheit untersucht. Die anschließende Bestimmung der thermischen Stabilität wurde mittels einer thermogravimetrischen Analyse durchgeführt und die Bestimmung der Acidität durch die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak sowie pH-Wert-Bestimmungen.

4.1.1 Synthese und Extraktion der Vanadium-substituierten Heteropolysäuren

Die Synthese der Vanadium-substituierten Heteropolysäuren erfolgte nach einer modifizierten Synthesevorschrift von *Maksimovskaya* [89]. Als Phosphorquelle diente Na_2HPO_4 (*Sigma Aldrich*; ≥ 99 % Reinheit), als Wolframquelle $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (*Sigma Aldrich*; ≥ 99 % Reinheit) und als Vanadiumquelle V_2O_5 (*Alfa Aesar*, 99,2 % Reinheit). Alle Stoffe wurden hinsichtlich der erwünschten Zusammensetzung der Heteropolysäure stöchiometrisch eingewogen und in definierten Konzentrationen in deionisiertem Wasser gelöst. Die Konzentrationen betragen $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ für Dinatriumhydrogenphosphat, $0,4 \text{ mol l}^{-1}$ für Dinatriumwolframat und $2,2 \text{ mol l}^{-1}$ für Vanadiumpentoxid. Da sich Vanadiumpentoxid schlecht in Wasser löst, wurde es zusätzlich bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren mit der stöchiometrischen Menge Natronlauge versetzt, um das wasserlösliche und farblose Natriumvanadat ($NaVO_3$) zu bilden. Für die eigentliche Synthese wurde die Natrium-wolframat-Lösung zunächst in einem genügend großen Synthesekolben unter Rühren auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Erst dann wurden die Dinatriumhydrogenphosphat- und danach die Natriumvanadat-Lösung tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wurde das

Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum gewünschten pH-Wert angesäuert und dann auf 90 °C erhitzt. Der Syntheseansatz wurde danach bis zu 24 Stunden bei 300 U min⁻¹ und unter Verwendung eines Rückflusskühlers gekocht. Abschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. In einigen Fällen wurden schon während der Synthese geringe Proben aus der Lösung entnommen, um diese nachfolgend auf den Reaktionsfortschritt zu untersuchen. Eine Probenentnahme erfolgte aber in allen Fällen nach Beendigung der Synthese. Nach der Synthese wurden die entstandenen Heteropolysäuren mit Hilfe einer Etherextraktion aus der Reaktionslösung extrahiert. Dazu wurde ein definiertes Volumen der Lösung in einen ausreichend großen Scheidetrichter gegeben und mit dem gleichen Volumen an Diethylether versetzt. Anschließend wurden vier aufeinander folgende Extraktionsschritte durchgeführt, indem konzentrierte Schwefelsäure bis zu einer vorher definierten Konzentration hinzutitriert wurde; die H₂SO₄-Konzentrationen betragen dabei 1,5, 3, 4 und 4,5 mol l⁻¹ bezogen auf das Eingangsvolumen der Syntheselösung. Der bereits vorhandene Anteil an Schwefelsäure im Reaktionsgemisch wurde für die Berechnung jedoch nicht mit berücksichtigt. In jedem Extraktionsschritt wurde das zweiphasige Gemisch nun zunächst stark geschüttelt. Je nach Schwefelsäurekonzentration bildete sich an der Phasengrenze ein orange bis roter Komplex aus Ether und HPA, welcher als dritte Phase zu Boden sank. Dieser Komplex wurde dem Scheidetrichter entnommen, dünn auf einer Glasplatte verstrichen und zunächst bei Umgebungsbedingungen getrocknet, um den Diethylether zu entfernen. Anschließend wurde die Heteropolysäure erneut mit Wasser gewaschen und abschließend bei 50 °C in einem Rotationsverdampfer getrocknet. Die Lagerung der fertigen HPAs erfolgte bei Umgebungstemperaturen in verschlossenen Glasgefäßen.

4.1.2 Analytik zur Identifizierung der Heteropolysäuren

Um die synthetisierten Heteropolysäuren sicher identifizieren und auf ihre Zusammensetzung untersuchen zu können, wurden verschiedene Analysemethoden angewendet. Wichtigste Methode war hierbei die Kernresonanzspektroskopie (NMR). Weiterhin kamen Messungen mit energie-dispersiver Röntgenstrahlung (EDX) und optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) zum Einsatz.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektroskopie ermöglicht die Identifikation und teilweise auch Quantifizierung verschiedener chemischer Strukturen. Hierfür wird der Kernspin von NMR-aktiven Atomkernen in einem starken magnetischen Feld ausgerichtet und dann mit einem magnetischen Radiofrequenzimpuls angeregt. Im Anschluss oszillieren die Kernspins jedes angeregten Atoms mit einer ihnen eigenen Frequenz, welche langsam abklingt. Diese wird detektiert, Fouriertransformiert und schließlich zeitunabhängig dargestellt. Ferner ist die Frequenz unter anderem abhängig von der chemischen Umgebung des angeregten Atoms. Daraus lassen sich letztlich Schlüsse auf die Struktur oder Zusammensetzung eines Moleküls ziehen. Da die gemessenen Frequenzen vom Gesamtmagnetfeld des NMR-Geräts abhängig sind, nutzt man im Regelfall

einen Standard auf dessen gemessene Frequenz man sich bezieht. Daraus leitet sich die chemische Verschiebung δ ab (Gl. (4.1)), welche charakteristisch für jedes angeregte Atom und seine chemische Umgebung ist. Da die Verschiebungen mitunter sehr klein sein können, werden sie üblicherweise in ppm angegeben.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \quad (4.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit kam vor allem die ^{31}P -NMR-Spektroskopie zum Einsatz. Weiterhin wurden der Vollständigkeit halber für zwei Vanadium-haltige HPAs noch ^{51}V -NMR-Messungen extern am Lehrstuhl für chemische Reaktionstechnik der FAU Erlangen durchgeführt. Zur Messung der ^{31}P -NMRs wurde ein Gerät des Typs *Avance III HD* (500 MHz Frequenz bei einer Feldstärke von 11,7 T) der Firma *Bruker* mit einem Probenkopf vom Typ *Prodigy BBO 500 S2* (ebenfalls *Bruker*) verwendet. Es wurden jeweils 64 Scans im Verschiebungsbereich zwischen 150 und -250 ppm vermessen. Als Standard diente 85%ige Phosphorsäure. Alle Proben wurden in gelöster Form in Wasser mit etwa 15 % D_2O vorbereitet.

Zur Auswertung der Daten kam die Software *Spinworks 2.5.5* von *Kirk Marat* zum Einsatz. Um den relativen Anteil einzelner Peaks zu errechnen, wurden alle klar erkennbaren Peakflächen integriert und auf die Gesamtfläche bezogen. Für die Integration wurde angenommen, dass die Intensität der einzelnen NMR-Signale proportional zur Anzahl der hervorrufenden Kernen ist. Dementsprechend geben die Peakflächen die molaren Anteile wider, welche unter Kenntnis der jeweiligen molaren Massen in Massenanteile der einzelnen HPAs umgerechnet wurden. Die Zuordnung der Peaks erfolgte anhand von Literaturangaben [89–91]. Dabei wurden einzelne Isomere nicht explizit unterschieden, sondern lediglich HPAs mit gleichem Vanadiumgehalt zugeordnet.

Da die Spektren in einigen Fällen ein relativ hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufwiesen, ist es nicht auszuschließen, dass sehr schwache Peaks nicht identifiziert wurden und somit die Gesamtpeakfläche verfälscht ist. Dieser Fehler sollte schätzungsweise kleiner als 10 % sein und wurde dementsprechend vernachlässigt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie ist es möglich, die atomare Zusammensetzung von Feststoffen zu ermitteln. Hierzu werden die Atome mit einem Elektronenstrahl angeregt, woraufhin Elektronen aus inneren Schalen herausgeschlagen und unmittelbar danach wieder mit Elektronen höherer Energieniveaus aufgefüllt werden. Dabei wird eine für das Atom charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, deren Intensität proportional zur atomaren Konzentration ist. Mit Hilfe der molaren Masse lässt sich so der Massenanteil einzelner Atome in der Probe ermitteln. Die Methode ist allerdings ortssensitiv, so dass stets berücksichtigt werden sollte, dass ein ausreichend großes zusammenhängendes Probenstück untersucht wird.

Die synthetisierten HPAs wurden in einem Rasterelektronenmikroskop des Typs *JSM-840 A* der Firma *Jeol* durchgeführt. Dabei kam eine Beschleunigungsspannung von 20 kV zum Einsatz, welche eine Eindringtiefe von 50 μm ermöglicht und somit nicht nur Oberflächenatome detektiert. Die festen HPA-Proben wurden zur Vorbereitung ausgeheizt, evakuiert und im Vakuum mit Hilfe eines Kohlefadens mit Kohlenstoff besputtert.

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spectroscopy) ermöglicht wie die EDX-Methode, die atomare Zusammensetzung einer Probe festzustellen. Dazu wird die zu untersuchende Probe in Wasser gelöst und in ein etwa 10000 K heißes Argon-Plasma geleitet, wobei die einzelnen Atome ionisiert werden und beim Zurückfallen in ihren Grundzustand Licht charakteristischer Wellenlänge emittieren. Mit Hilfe geeigneter Standards kann die Intensität des detektierten Lichts dann direkt in die Probenkonzentrationen umgerechnet werden.

Die HPAs wurden zur Analyse in ausreichender Konzentration in VE-Wasser gelöst und hinsichtlich ihrer relativen Inhalte an Phosphor, Wolfram und Vanadium untersucht. Dabei war nur der relative Anteil von Interesse, um die Stöchiometrie der Probe zu ermitteln. Eine Einwaage der Proben war daher in diesem Fall nicht nötig.

4.1.3 Bestimmung der thermischen Stabilität der Heteropolysäuren

Für die Bestimmung der thermischen Stabilität wurden thermogravimetrische Messungen in einer horizontal durchströmten Thermowaage des Typs *TG/DTA 6300* der Firma *Seiko Instruments Inc.* durchgeführt. Dazu wurden jeweils etwa 30 mg einer HPA in einem Glastiegel in der TG-Waage positioniert und während des Versuchs mit 100 ml min^{-1} Stickstoff überströmt. Es wurden zwei Arten von Versuchen durchgeführt: 1) Aufheizung der Probe mit einer konstanten Heizrate von 2 K min^{-1} sowie 2) ein Temperaturprogramm mit einzelnen isothermen Halteschritten. Die Endtemperatur lag in beiden Fällen bei 800 °C. Für das Temperaturprogramm wurde die Temperatur ausgehend von 50 °C in 50 K-Schritten erhöht und jeweils für 3 h gehalten. Die Heizrate zwischen den Schritten betrug 2 K min^{-1} .

Bedingt durch die zunächst unbekannt Menge an physisorbiertem und zeolithischem Wasser ließen sich die Massenverluste während eines TG-Experimentes nicht voraussagen. Daher wurden die gemessenen Massen zunächst stets auf die Masse der Probe bei 600 °C normiert. Zwischen 600 und 800 °C konnte keinerlei signifikanter Massenverlust mehr festgestellt werden, und es wurde daher angenommen, dass die betrachteten HPAs bis 600 °C ihre Protonen vollständig verlieren und als Anhydrid vorliegen.

Berechnung des Protonengehalts

Als Maß für die thermische Stabilität wurde der Gehalt an Protonen in Abhängigkeit der Temperatur gewählt. Es zeigte sich, dass die HPAs im isothermen Bereich entgegen der Erwartung asymptotisch einem Grenzwert an Masse entgegenstrebten, welcher oberhalb des Wertes der HPA nach vollständigem Protonenverlust lag. Zur Berechnung des Protonengehalts

wurde daher stets dieser Grenzwert verwendet. Der relative Gehalt an verbleibenden Protonen wurde schließlich mit Gl. (4.2) berechnet. Dabei entspricht m_{Anhydrid} der detektierten Masse bei 600 °C. m_{Anhydrat} wurde mit Hilfe der molaren Masse des Anhydrats und des Anhydrids der jeweiligen Säuren berechnet (Gl. (4.3)).

$$\text{relativer Gehalt Protonen} = \frac{m_{\text{Probe}}(T) - m_{\text{Anhydrid}}}{m_{\text{Anhydrat}} - m_{\text{Anhydrid}}} \quad (4.2)$$

$$m_{\text{Anhydrat}} = m_{\text{Anhydrid}} \frac{M_{\text{Anhydrat}}}{M_{\text{Anhydrid}}} \quad (4.3)$$

Da der asymptotische Grenzwert der Masse in den isothermen Stufen nicht in allen Fällen nach drei Stunden erreicht wurde, wurde eine numerische Extrapolation der Asymptote anhand der vorliegenden Messsignale durchgeführt. Die Vorgehensweise und die zugehörigen Berechnungen hierzu sind im Anhang A.1.1 näher beschrieben.

4.1.4 Bestimmung der Acidität

Die quantitative und qualitative Bestimmung der Acidität erfolgte durch zwei verschiedene Messungen. Einerseits wurden die Säuren in gelöstem Zustand auf ihren pH-Wert untersucht, andererseits wurden Chemisorptionsversuche mit Ammoniak und temperaturprogrammierter Desorption (TPD) durchgeführt.

4.1.4.1 Bestimmung mittels temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak

Um die Acidität der einzelnen Heteropolysäuren genauer zu quantifizieren, wurde die Desorptionskinetik und im Detail die Aktivierungsenergie der Desorption von Ammoniak von der Säure untersucht. Dazu wurde zunächst ein kinetischer Ansatz erster Ordnung angenommen (Gl. (4.4)):

$$-\frac{dc_{\text{NH}_3, \text{Ad}}}{dt} = c_{\text{NH}_3, \text{Ad}} k_{0, \text{Des}} e^{\frac{-E_{\text{A, Des}}}{R \cdot T}} \quad (4.4)$$

Die Grundüberlegung ist hierbei, dass die Aktivierungsenergie mit steigender Acidität steigt, da die chemische Bindungsstärke zwischen HPA und NH_3 steigt. $E_{\text{A, Des}}$ lässt sich bestimmen, indem die Desorption bei verschiedenen konstanten Heizraten durchgeführt wird. Dabei lässt sich für jeden Versuch die Temperatur T_{Peak} bestimmen, bei welcher die Ammoniakdesorption maximal ist. Die Differentialgleichung (4.4) lässt sich für die gegebenen Randbedingungen lösen, so dass sich letztlich Gl. (4.5) ergibt. Unter Kenntnis der Heizrate und der gemessenen Peaktemperatur lässt sich die Aktivierungsenergie aus der Steigung zwischen den Messpunkten bestimmen. Eine detaillierte Herleitung ist in Anhang A.1.2.1 beschrieben.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\text{Peak}}^2}\right) = -\frac{1}{T_{\text{Peak}}}\frac{E_{A,\text{Des}}}{R} + \ln\left(\frac{E_{A,\text{Des}}}{Rk_{0,\text{Des}}}\right) \quad (4.5)$$

Die Desorptionsmessungen wurden mit Hilfe einer *Autochem II 2920*-Anlage der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Dazu wurden in etwa 0,2 g HPA in einem Quarzglasrohr im Ofen der Anlage positioniert, der mit verschiedenen Gasen durchströmt werden kann. Die Probe wurde nachfolgend für zwei Stunden ausgeheizt, mit Ammoniak beladen, mit Inertgas gespült und anschließend erneut ausgeheizt, wobei eine vorher definierte Heizrampe eingestellt wurde. Die Konzentration des desorbierten Ammoniaks im Volumenstrom als Funktion der Proben temperatur wurde dabei mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt. Für jeden Durchlauf wurde eine neue unverbrauchte Probe verwendet. Die genauen Prozessparameter sind dem Anhang A.1.2.2 zu entnehmen.

4.1.4.2 Bestimmung mittels pH-Wert-Messungen

Der pH-Wert der gelösten HPAs wurde mit Hilfe eines pH-Meters des Typs *QpH 70* der Firma *Merck* ermittelt. Die Messungen erfolgten dabei mit Hilfe einer Gel-Elektrode des Typs *InLab Easy BNC* der Firma *Mettler Toledo*.

Zur Messung wurde jeweils eine gleichbleibende Menge Wasser in einem Becherglas als Lösungsmittel verwendet. Da sich die Säuren in ihrer Protonenanzahl pro Anion unterscheiden, wurde der pH-Wert von zwei Messreihen ermittelt. Im ersten Fall wurde die Konzentration der zugehörigen Anionen gleich gehalten und im zweiten Fall wurde die Anzahl der Protonen konstant gehalten. pK_5 -Werte wurden aus den Messungen nicht ermittelt, da nur die relative Säurestärke untereinander von Interesse war.

4.2 Synthese und Charakterisierung von Heteropolysalzen und Katalysatoren

4.2.1 Synthese von Cäsiumsalzen, platindotierten Cäsiumsalzen und des Referenzkatalysators

Die Vorgehensweise zur Synthese von reinen und platindotierten Heteropolysalzen richtete sich im Wesentlichen nach bekannten Synthesevorschriften aus der Literatur [60, 63].

Reine Salze

Zur Synthese der Cäsiumsalze wurde zunächst eine bestimmte Menge der jeweiligen Heteropolysäure mit einer Konzentration von $0,08 \text{ mol l}^{-1}$ in vollentsalztem Wasser gelöst. Die Lösung wurde dann unter Rühren auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Weiterhin wurde Cäsiumcarbonat (*Alfa Aesar*, 99 % Reinheit) mit einer Konzentration von $0,12 \text{ mol l}^{-1}$ in VE-Wasser gelöst und anschließend in die HPA-Lösung zugetropft. Die Menge an Cäsiumcarbonat richtete sich jeweils nach der angestrebten Stöchiometrie des Salzes. Die sich bildende Suspension wurde noch etwa für zwei Stunden gerührt und nachfolgend bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft getrocknet. Die reinen Salze wurden nahezu ausschließlich für Analysezwecke verwendet und dafür noch thermisch behandelt, um so eine homogene Verteilung der Protonen in der Struktur zu erreichen (vgl. Kapitel 2.3.3).

Platindotierte Salze

Die Synthese platindotierter Salze, welche die letztlich verwendeten Katalysatoren darstellen, wurde zunächst unter den gleichen Bedingungen und nachdem Protokoll für die Darstellung der reinen Salze durchgeführt. Als Platinquelle wurde Hexachloroplatinsäure (H_2PtCl_6) der Firma *Sigma Aldrich* verwendet. Diese wurde mit einer Konzentration von $0,08 \text{ mol l}^{-1}$ in VE-Wasser gelöst und noch vor der Cäsiumcarbonat-Lösung tropfenweise zur HPA-Lösung gegeben. Darauf folgte, wie oben beschrieben, die Ausfällung mit Cäsiumcarbonat. Die Suspension wurde über Nacht bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und abschließend wie auch die reinen Salze bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die eingesetzte Platinsalzmenge wurde dabei in allen Fällen so gewählt, dass ein Gewichtsanteil von 1 % an reinem Platin eingestellt wurde.

Zur Kalzinierung und Reduktion wurden zwei bis drei Gramm des Katalysators in einen Quarzglasreaktor gefüllt und zunächst bei einem Volumenstrom von 25 ml s^{-1} mit synthetischer Luft auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde der Katalysator zunächst mit Stickstoff gespült und anschließend einem Gasmisch aus 10 % Wasserstoff und 90 % Stickstoff mit einem Volumenstrom von 20 ml s^{-1} ausgesetzt. Bei einer Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde dann das Platinsalz reduziert. Der Katalysator wurde noch für 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und dann schließlich in der gleichen Gasatmosphäre bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Obgleich der Katalysator schon pulverförmig vorlag, wurde er noch einmal in einem Mörser zerrieben, um eine möglichst geringe Partikelgröße zu erzeugen. Die Lagerung erfolgte in Glasgefäßen bei Umgebungsbedingungen.

Referenzkatalysator

Als Referenzkatalysator kam ein saurer Zeolith *HS-320* des Typs H-Y der Firma *Wako* zum Einsatz. Dieser wurde wie alle anderen Katalysatoren mit einem Gewichtsanteil von 1 % Platin beladen. Hierfür wurde zunächst eine Lösung mit H_2PtCl_6 ($c = 0,015 \text{ mol l}^{-1}$) hergestellt, der Zeolith in dieser Lösung suspendiert und für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde er bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und nachfolgend in einem Quarzglasreaktor kalziniert und reduziert. Hierfür wurde er zunächst in Luft mit einer Heizrate von $0,2 \text{ K min}^{-1}$ bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend wieder abgekühlt. Für die Reduktion wurde eine Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in reinem Wasserstoff eingestellt, die mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} angefahren wurde. Die Temperatur wurde anschließend noch zwei Stunden gehalten, bevor der Katalysator in Wasserstoffatmosphäre wieder abgekühlt wurde. Wie die Heteropolysalze wurde der Katalysator noch einmal mit dem Mörser zerkleinert und danach in Glasgefäßen bei Umgebungsbedingungen gelagert. Die durchschnittliche Partikelgröße betrug nach Herstellerangabe $6 \text{ }\mu\text{m}$.

4.2.2 Charakterisierung der Salze

Die Charakterisierung der Salze sowohl mit als auch ohne Platinbeladung wurde bezüglich verschiedener Eigenschaften, welche vor allem in der heterogenen Katalyse eine große Rolle spielen, durchgeführt. Den wichtigsten Teil nimmt die Ermittlung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung der Salze ein. Auf Grundlage der ermittelten Oberflächen wurde dann die theoretische Oberflächenacidität der einzelnen Salze berechnet. Die Messung der Platindispersion und eine Bestimmung der Acidität schließen die Charakterisierung der frischen Katalysatoren ab.

Weiterhin soll nachfolgend auch noch kurz die Vorgehensweise zur Bestimmung der Koksbeladungen für mehrfach verwendete Katalysatoren erläutert werden.

4.2.2.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porenverteilung

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porenverteilung der einzelnen Heteropolysalze sowie des Referenzkatalysators erfolgte mit Hilfe eines Stickstoffsorptionsmessgerätes des Typs *Gemini 5* der Firma *Micromeritics*. Die Messung der spezifischen Oberfläche wurde hierbei mit Hilfe der Methode nach *Brunauer, Emmett* und *Teller* (BET-Methode) durchgeführt [92]. Weiterhin wurde das Porenvolumen mit Hilfe der Methode nach *Barret, Joyner* und *Halenda* (BJH-Methode) ermittelt [93]. Die Identifikation und die Oberfläche von Mikroporen schließlich wurde mit der t-plot-Methode nach *De Boer* durchgeführt [94].

Zur Vorbereitung der Proben wurden diese, mit dem Ziel Wasser zu entfernen, zunächst zwei Stunden bei 200 °C in einem *Vacprep 061* Entgaser der Firma *Micromeritics* ausgeheizt. Darauf folgte eine halbstündige Evakuierung bis auf 1 mbar bei ebenfalls 200 °C. Im Anschluss wurden die Proben umgehend in der Sorptionsanlage vermessen.

4.2.2.2 Bestimmung der theoretisch zugänglichen Oberflächenprotonen

Die Bestimmung der theoretisch zugänglichen Oberflächenprotonen wurde auf Basis der ermittelten spezifischen Oberflächen sowie des Protonengehaltes der einzelnen Heteropolysäuren in Abhängigkeit des Cäsiumgehaltes berechnet. Die Herangehensweise orientierte sich hierbei an den Arbeiten von *Misono et. al*, welche heute als wissenschaftlich gesichert betrachtet werden können [53]. Dabei wird von der Überlegung ausgegangen, dass mit steigendem Cäsiumgehalt zunächst die Oberfläche der Cäsiumsalze variiert. Mit steigender Oberfläche steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass Protonen für Reaktionsedukte frei an der Oberfläche zugänglich sind. Parallel dazu sinkt die Gesamtzahl der enthaltenen Protonen mit steigendem Cäsiumgehalt, so dass sich unter Annahme einer homogenen Verteilung ein Maximum zugänglicher Oberflächenprotonen ergeben sollte.

Zur Berechnung wurde zunächst der massenbezogene Protonengehalt n_{m,H^+} (mol g^{-1}) des Salzes ermittelt. Dieser lässt sich für jeden Cäsiumgehalt über die bekannte molare Masse und die stöchiometrische Zusammensetzung des Salzes errechnen (Gl. (4.6)). Die theoretisch zugänglichen Oberflächenprotonen mit der Einheit $\text{mol m}^2 \text{g}^{-2}$ ergeben sich dann durch Multiplikation der massenbezogenen Oberfläche A_m ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) mit dem massenbezogenen

Protonengehalt (Gl. (4.7)). Dementsprechend wurde eine lineare Proportionalität der Oberfläche auf die Zahl der zugänglichen Protonen unterstellt.

$$n_{m,H^+} = \frac{n_{H^+}}{n_{\text{Salz}}} \frac{1}{M_{\text{Salz}}} \quad (4.6)$$

$$S_{\text{theoretisch}} = A_m n_{m,H^+} \quad (4.7)$$

Es ist zu berücksichtigen, dass die so berechnete Anzahl theoretisch zugänglicher Protonen nur einen theoretischen Wert darstellt, der lediglich eine empirische Größe ohne physikalischen Hintergrund darstellt, ähnlich der Freundlich-Isotherme. Sie beschreibt keinesfalls die tatsächliche Anzahl erreichbarer Protonen pro Gramm Salz. Vielmehr repräsentiert der Wert die Wahrscheinlichkeit gegenüber anderen Salzen mit anderer Oberfläche, dass Protonen auf der zugänglichen Oberfläche liegen und somit katalytisch aktiv sein können. Dies ermöglicht letztlich eine Vergleichbarkeit von Salzen mit verschiedenen Cäsiumgehalten.

4.2.2.3 *Messung der Platinbeladung und der Dispersion der Katalysatoren*

Die **Platinbeladung** aller Katalysatoren wurde mit Hilfe der schon in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen ICP-OES-Methode bestimmt. Dazu musste die Platinmasse zunächst vollständig vom Träger gelöst werden. Hierfür wurde eine definierte Probenmasse des Katalysators mit Hilfe einer Hochdruckmikrowelle aufgeschlossen. Als Aufschlussmittel kam Königswasser zum Einsatz und die Proben wurden darin für eine Stunde bei 60 bar auf 240 °C erhitzt. Anschließend wurden die Proben filtriert und auf ein Volumen von 50 ml mit VE-Wasser aufgefüllt.

Über die in der Analyse festgestellte Platinkonzentration und das bekannte Volumen der Probenlösung ließ sich somit die Gesamtmasse an Platin in der Probe berechnen und auf die Probenmasse beziehen (Gl. (4.8)). Daraus ließ sich der Gewichtsanteil von Platin an der jeweiligen Probe berechnen.

$$w_{\text{Pt}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{Probe}}} = \frac{c_{\text{Pt}} V_{\text{Lösung}}}{m_{\text{Probe}}} \quad (4.8)$$

Da bei der Filtrierung mit einem Verlust an Platin im Filterpapier zu rechnen war, wurde in allen Proben eine gleiche Menge eines Yttrium-Standards mitgeführt und die Proben hinsichtlich der Yttrium-Konzentration vermessen. Dabei wurde eine gleiche Verlustrate an Yttrium und Platin unterstellt. Mit Hilfe einer ungefilterten Referenzmessung ließ sich der Verlust letztlich korrigieren. Aus Gleichung (4.8) ergibt sich letztlich die erweiterte Gleichung (4.9).

$$w_{\text{Pt}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{Probe}}} = \frac{c_{\text{Pt}} V_{\text{Lösung}}}{m_{\text{Probe}}} \frac{c_{\text{Ytt,Ref}}}{c_{\text{Ytt}}} \quad (4.9)$$

Zur Ermittlung der **Platindispersion** kam wieder die *Autochem II 2920*-Chemisorptionsanlage der Firma *Micromeritics* zum Einsatz. Dabei wurde eine Pulstitration mit Wasserstoff als Messprinzip verwendet. Es beruht darauf, dass eine bekannte Menge Wasserstoff über die Probe gepulst wird und der Wasserstoff auf den Platinmolekülen chemisorbiert. Der verbrauchte Wasserstoff lässt sich für jeden Puls detektieren, so dass letztlich eine Aussage über die Anzahl an chemisorbierten Wasserstoffmolekülen möglich ist. Die Software der Anlage ist hierbei unter Angabe verschiedener Parameter in der Lage die Dispersion eigenständig zu berechnen. Als stöchiometrischer Faktor wurde ein Adsorptionsverhältnis von einem Wasserstoffatom pro Platinatom angenommen. Die hinterlegte Platinmasse entstammte der jeweiligen ICP-Messung für den untersuchten Katalysator. Die Pulse wurden nach vorigem Ausheizen der Probe bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Detaillierte Erläuterungen zur Messmethode und den Messparametern finden sich in Anhang A.1.3.

4.2.2.4 Bestimmung der Koksbeladungen der Katalysatoren und Katalysatorregeneration

Um eine Katalysatordeaktivierung durch Koks zu untersuchen, wurden die Katalysatoren nach mehrmaliger Verwendung thermogravimetrisch untersucht. Da die Bestimmung nur nach Experimenten zum Cracken von n-Hexadecan durchgeführt wurde, konnten die Katalysatormassen zunächst im Versuchsreaktor bei 90 °C weitestgehend getrocknet werden. Für die Bestimmung des Koksgehaltes kam eine vertikal angeströmte Thermowaage des Typs *TG 209 F3* der Firma *Netzsch* zum Einsatz. Hierfür wurden zwischen 10 und 30 mg des gebrauchten Katalysators im Probeniegel des Gerätes platziert und anschließend bei einem Volumenstrom von 250 ml min⁻¹ (NTP) synthetischer Luft mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ bis 600 °C erhitzt. Bei etwa 500 °C konnte im Regelfall kein Massenverlust mehr festgestellt werden, so dass von einer vollständigen Entfernung aller organischen Produkte und Edukte ausgegangen werden konnte. Es zeigten sich zwei deutliche Bereiche, in denen ein Massenverlust detektiert wurde. Der erste Bereich erstreckte sich bis etwa 230 °C und der zweite Bereich von 230 bis etwa 500 °C. Für das Reaktionsgemisch wurde abgesehen von Koks nur von Edukten und Produkten mit einer Kohlenstoffzahl kleiner oder gleich 16 ausgegangen, so dass der erste Peak von n-Hexadecan und den Crack-Produkten und der zweite Peak Koksverbindungen zugeschrieben wurde. Die Gesamtkoksmasse wurde schließlich durch den Massenverlust des Kokspeaks bezogen auf eine Referenzmasse bei 500 °C berechnet (Gl. (4.10)). Ein Massenverlust durch die thermische Zersetzung des Katalysators wurde in allen Fällen vernachlässigt. Zur Validierung dieser Annahme wurde frischer Katalysator den gleichen Bedingungen ausgesetzt. Der Massenverlust zwischen 200 und 500 °C betrug dabei im maximalen Fall 5,6 ‰, so dass sich bei einer Koksbeladung von 3 ‰ ein maximaler relativer Fehler von 18,6 % ergibt.

$$w_{\text{Koks}} = \frac{\Delta m_{\text{Peak}}}{m_{500\text{ }^{\circ}\text{C}}} \quad (4.10)$$

Zur Untersuchung der Regeneration mit Luft bei 250, 290 und 330 °C wurde jeweils ein weiterer Teil des gebrauchten, aber noch nicht regenerierten Katalysators bis zur gewünschten Temperatur erhitzt und fünf Stunden isotherm gehalten. Um unterschiedliche untersuchte Probenmengen miteinander vergleichen zu können, wurden die gemessenen Probenmassen $m_{0,i}$ jedes Versuchs i in Bezug zur Anfangsbeladung w_0 gesetzt. Diese wurde aus den oben beschriebenen Anfangsversuchen zur Bestimmung der Gesamtkoksmenge nach Gleichung (4.11) abgeleitet und beinhaltet alle organischen Rückstände, die sich zu Beginn des Versuchs noch in der Probe befanden. Dementsprechend ließ sich die Koksbeladung jedes Versuchs zu jedem Zeitpunkt mit Hilfe von Gleichung (4.12) errechnen, ohne die Referenzmasse bei 500 °C bestimmen zu müssen.

$$w_0 = \frac{m_{0,Ref}}{m_{500\text{ °C},Ref}} \quad (4.11)$$

$$w_{Koks,i}(t) = w_0 (m_{0,i} - m_i(t)) \quad (4.12)$$

Die Regeneration des Katalysators zur erneuten Verwendung in Hydrocracking-Versuchen wurde bei 330 °C für fünf Stunden bei den genannten Volumenströmen durchgeführt.

4.3 Durchführung und Versuchsauswertung von Hydrocracking-Experimenten

4.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Als **Versuchsaufbau** zur Durchführung der Hydrocracking-Experimente kam in allen Fällen ein *limbo 350*-Hochdruckautoklav der Firma *büchiglasuster* zum Einsatz. Dieser besteht aus einem Druckbehälter aus Hastelloy und einem Deckel mit integriertem Magnetrührwerk und Rohrzugängen. Der Reaktor lässt sich bei Bedingungen von bis zu 350 °C und einem Gesamtdruck von 350 bar betreiben und verfügt inklusive der relevanten Zuleitungen über ein Gesamtfassungsvermögen von 200 ml. Die Zuführung von Wärme erfolgt dabei über einen Heizmantel mit einer Maximaltemperatur von 450 °C. Ferner verfügt die Anlage über einen Kühlwasseranschluss, mit dessen Hilfe der Reaktormantel von außen gekühlt werden kann. Der Deckel mit integriertem Magnetrührwerk umfasst drei genutzte Zugänge zum Anschluss externer Rohrleitungen. Der erste Zugang diente zum Anschluss eines Druckhalteventils durch das es möglich war, Wasserstoff mit einem Druck bis zu 120 bar in den Reaktor zu leiten. Ein weiterer Zugang wurde als Gasauslass genutzt, über den mit Hilfe eines Gassammelrohrs Gasproben entnommen sowie der Gesamtdruck des Systems abgesenkt werden konnte. Beide Zugänge ließen sich über ein Sperrventil schließen. Am letzten Zugang wurde ein analoges Manometer mit einem Messbereich bis 100 bar installiert, welches zur Druckkontrolle und -dokumentation diente. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt.

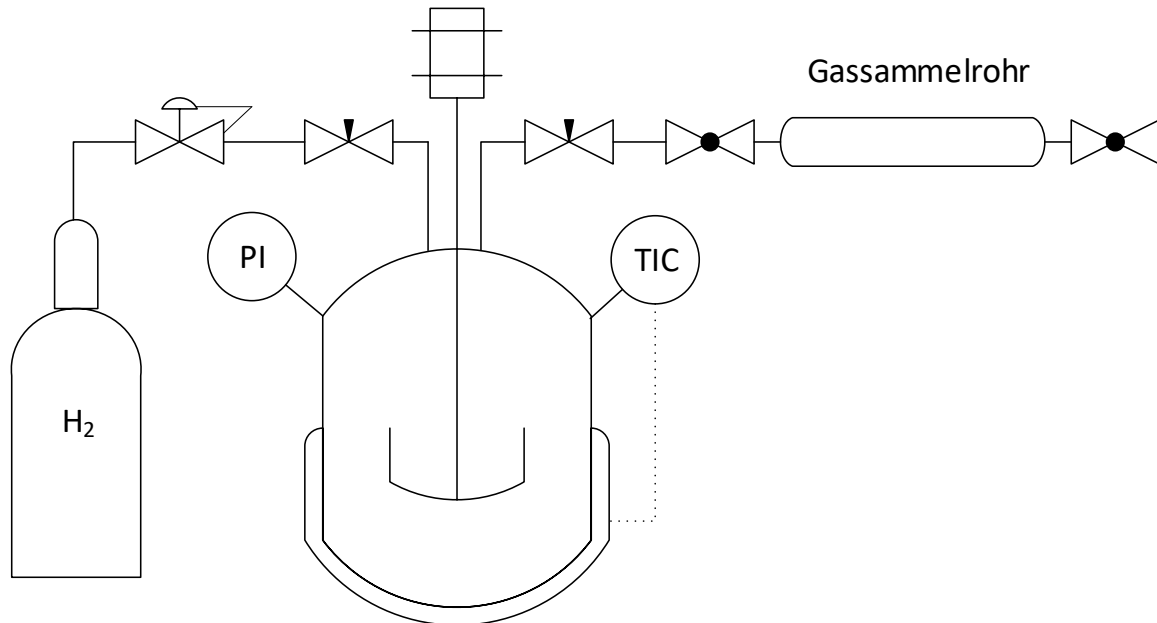


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Autoklavreaktors zur Durchführung der Hydrocracking-Versuche

Die **Regelung** des Systems erfolgte mit Hilfe einer *tc 450*-Steuerungseinheit. Dabei wurden sowohl die Manteltemperatur als auch die Reaktorinnentemperatur detektiert. Als Regelgröße wurde die Innentemperatur verwendet, welche mit Hilfe eines Pt100-Widerstandsthermometers über ein Führungsrohr ermittelt wurde. Die Messstelle befand sich etwa 1,5 cm über dem Innenboden des Reaktors. Das Kühlwasser zur Regelung wurde während der Versuchszeit nicht verwendet, da die Gesamttemperatur des Systems sonst nicht oder nur sehr langsam ihren Zielwert erreichte. Die Temperaturschwankung um den Zielwert betrug im Normalfall maximal ± 2 K und wurde daher für weitere Betrachtungen vernachlässigt. Das Erreichen der Zieltemperatur dauerte je nach Zielwert ausgehend von Raumtemperatur in etwa zwischen 35 und 60 Minuten. Zum Abkühlen wurde das System mit Kühlwasser gequenchet. Die Temperatur konnte dabei im Regelfall innerhalb von wenigen Minuten um mindestens 50 K gesenkt werden. Die komplette Abkühlung auf Raumtemperatur benötigte in etwa eine Stunde.

Zur **Durchführung** eines einzelnen Hydrocracking-Experiments wurde der Autoklav mit dem jeweiligen pulverförmigen Katalysator (0,05–0,4 g; $d_p < 150 \mu\text{m}$) und dem zu crackenden Edukt *j* befüllt. Als Einsatzstoffe kamen n-Dodecan (*Sigma Aldrich*, Reinheit > 99 %), n-Hexadecan (*Sigma Aldrich*, Reinheit > 99 %), n-Hexatriacontan (n-C36; *Aldrich*, Reinheit 98 %) sowie ein mit Hilfe des *ARGE* Festbettprozesses erzeugtes Fischer-Tropsch-Wachs zum Einsatz. Die Zusammensetzung des Waxes ist im Zusammenhang mit den betreffenden Versuchen angegeben. Es wurde dabei von einer reinen Zusammensetzung aus gesättigten Alkanen ausgegangen, zumal etwaige Olefine während des Prozesses zu Paraffinen hydriert werden und umgekehrt. Die Einsatzmenge des Eduktes variierte dabei zwischen 7,5 g und 15 g, in Einzelfällen wurden auch 20 g eingesetzt.

Nach der Befüllung wurde die Reaktor-Deckel-Kombination fest verschraubt und dann drei Mal bis mindestens 30 bar mit Wasserstoff befüllt und wieder entleert. Dabei wurde stets auf einen minimalen Restdruck geachtet, um eine Diffusion von Sauerstoff in den Reaktor zu unterbinden. Nachfolgend wurde der Reaktor erneut mit Wasserstoff auf etwa die Hälfte des angestrebten Reaktionsdrucks befüllt und die Zuleitung mit Hilfe des Sperrventils fest verschlossen. Es folgte die Installation des Reaktors im Heizmantel, Inbetriebnahme des Rührers bei einer Standard-Drehzahl von 300 U min^{-1} und die Aufheizung bis zur gewünschten Reaktionstemperatur.

Sobald die Temperatur 5 K unterhalb der gewünschten Reaktionstemperatur lag, wurde über den Druckminderer der Druck noch einmal bis zum gewünschten Druckniveau erhöht und das Sperrventil zum Druckminderer nachfolgend für die gesamte Reaktionsdauer geschlossen. Es wurde demnach kein weiterer Wasserstoff nachgefördert, allerdings blieb der Druck im Reaktor über die Versuchsdauer ohnehin durch entstehende Gase nahezu konstant. Ein signifikantes Absinken des Druckes konnte in keinen Fällen festgestellt werden. Das Einstellen des Reaktionsdrucks markierte zudem den Startpunkt für die Versuchszeit. Die Reaktion wurde im Allgemeinen über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden, im Regelfall jedoch zwischen 16 und 20 Stunden durchgeführt, so dass der Reaktionseinfluss des Aufheizvorgangs vernachlässigt werden konnte. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das System mit Kühlwasser gequench und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Protokollierung von Reaktorinnentemperatur und anliegendem Druck hinsichtlich einer späteren Gasphasenanalyse folgte ein vorsichtiges Ablassen des Drucks über das Gasablassventil durch das Gassammelrohr. Dabei wurde der Druck mit einer Rate von etwa 5 bar min^{-1} abgelassen und das Sammelrohr anschließend mit leichtem Überdruck entfernt. Durch diese Vorgehensweise wurde zum einen das Sammelrohr ausreichend mit Gasvolumen gespült und zum anderen wurde verhindert, dass sich die Gasphase des Reaktors unnötig durch sich aus der Flüssigkeit lösende Gase änderte. Nach Ablassen des Drucks wurde der Reaktor umgehend geöffnet und eine Probe der Fest- und Flüssigphase oder beider Phasen genommen, in vorbereitete GC-Probenbehälter mit Lösungsmittel gegeben und sofort verschlossen.

Für **Wiederholungsversuche** wurde ausschließlich n-Hexadecan als Edukt gewählt. Der Startversuch wurde zunächst analog zur oben beschriebenen Weise durchgeführt. Nach Beendigung und Probennahme wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit Hilfe einer Pipette vorsichtig aus dem Reaktor entnommen, ohne dabei den am Boden sedimentierten Katalysator mit aufzunehmen. Anschließend wurde der Reaktor offen auf etwa 90 °C erhitzt, um so den Katalysator zu trocknen. Nach Abkühlung des Reaktors wurde die Anlage wieder mit frischem Edukt befüllt und ein neuer Versuch unter gleichen Randbedingungen durchgeführt. Ein eventuell zurückbleibender Rest an Kohlenwasserstoffen im Katalysator wurde hinsichtlich der deutlich größeren frischen Menge an Edukt vernachlässigt.

4.3.2 Analytik

Um alle Reaktionsprodukte und -edukte zu quantifizieren und zu qualifizieren, wurden diese immer mit Gaschromatographen mit einem Flammenionisationsdetektor untersucht. Da sich die vorhandenen Produkte und Edukte aus Komponenten in einem C-Zahl Bereich von C₁ bis C₆₀ zusammensetzten, lagen diese bei Umgebungsbedingungen gasförmig, flüssig oder fest vor. Demnach wurden die einzelnen Phasen je nach Edukt in zwei oder drei verschiedenen Gaschromatographen untersucht. Die genauen Parameter und Methoden hierzu sind im Anhang A.1.4 genauer beschrieben.

4.3.3 Versuchsauswertung und reaktionskinetische Beschreibung

Zunächst wurden mit Hilfe der erhaltenen Chromatogramme die einzelnen Anteile aller Stoffe des Gesamtreaktionsgemischs bestimmt und jeweils für Stoffe gleicher Kohlenstoffzahl zusammengefasst. Dabei wurde unter Berücksichtigung des vorliegenden Platinkatalysators und des hohen Wasserstoffpartialdrucks davon ausgegangen, dass alle Produkte ausschließlich aus gesättigten Alkanen bestanden. Weiterhin wurde stets das jeweilige n-Alkan identifiziert, um so für jede C-Zahl-Fraktion das Verhältnis aus n-Alkan und zugehörigen Isomeren berechnen zu können. Da Methan, Ethan und Propan nicht isomerisieren können, wurde diese Berechnung für diese Alkane nicht durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Bestimmung und Quantifizierung aller beteiligten Kohlenwasserstoffe ist im Anhang A.1.5 zu finden.

Die **Berechnung des Umsatzes** X wurde nachfolgend immer in Bezug auf das gecrackte Reaktionsedukt j berechnet (Gl (4.13)). Für die Menge an Edukt wurden dabei stets Isomere und das jeweilige n-Alkan berücksichtigt, wonach Isomerisierungsreaktionen nicht als Reaktionsumsatz gewertet wurden. Weiterhin wurden keinerlei Sekundärspaltreaktionen berücksichtigt, welche genaugenommen zur Aktivität des betreffenden Katalysators beitragen können.

$$X_j = \frac{n_{j,0} - n_{j,\text{Ende}}}{n_{j,0}} \quad (4.13)$$

Für den Umsatz an Fischer-Tropsch-Wachs, das ein Stoffgemisch darstellt, kam eine leicht abweichende Berechnung zum Einsatz (Gl. (4.14)). Hierbei wurde die Abnahme jedes Eduktmoleküls j im Spektrum getrennt betrachtet und anschließend auf die Summe aller Edukte bezogen. Da in Folge der Reaktion auch Spaltprodukte entstehen können, welche sich mit den Edukten überlagern, wurden nur die Kohlenwasserstoffe j bilanziert, die eine tatsächliche Abnahme im Gesamtproduktspektrum zeigten. Daraus folgt, dass der ermittelte Umsatz tendenziell unterschätzt, aber niemals überschätzt wird.

$$X_{\text{FTS-Wachs}} = \frac{\sum_j (n_{j,0} - n_{j,\text{Ende}})}{\sum_j n_{j,0}} \quad (4.14)$$

Zur **Beschreibung der Aktivität** der einzelnen Katalysatoren wurde die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_m für jeden Versuch bestimmt. Dafür wurde zunächst eine formalkinetische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit r_{Cracking} bezüglich des Verbrauchs des Eduktmoleküls j gemäß Gleichung (4.15) zugrunde gelegt.

$$r_{\text{Cracking}} = -\frac{dc_j}{dt} = k_m(T)c_j^n c_{\text{H}_2}^m c_{\text{Kat}} \quad (4.15)$$

Für die folgenden Betrachtungen wurden dann weiterhin einige Vereinfachungen und Annahmen getroffen. Die Reaktionsordnung n bezüglich des Edukts wurde mit 1 angenommen; eine Reaktion erster Ordnung beim Hydrocracken konnte auch in anderen Fällen bestätigt werden und wurde dementsprechend übernommen [4]. Weiterhin ist die Annahme auch physikalisch plausibel, da genau ein Eduktmolekül am Katalysator reagieren muss. Ein Einfluss des Stofftransportes ließ sich vernachlässigen, wie sich in nachfolgenden Berechnungen zum Thiele-Modul und entsprechenden Porennutzungsgrades zeigen ließ. Die Ergebnisse hierzu finden sich im Anhang A.1.6.

Der Einfluss der Wasserstoffkonzentration wurde zunächst vernachlässigt, weil fast alle Versuche bei einem konstanten Gesamtdruck von 60 bar durchgeführt wurden. Für einen Vergleich der Katalysatoren anhand k_m war dies immer der Fall. Ferner wirkt sich die Wasserstoffkonzentration während der ablaufenden Reaktion durch die sich ändernde Reaktionsumgebung auch unterschiedlich aus, was eine Beschreibung deutlich erschwert. Ein Beispiel stellt hier die sich ändernde Löslichkeit des Wasserstoffs im Reaktionsgemisch dar. Der Einfluss wurde dennoch untersucht und wird an entsprechender Stelle in den Ergebnissen diskutiert. Unter diesen Annahmen lässt sich die Reaktionsrate vereinfachen zu:

$$r_{\text{Cracking}} = -\frac{dc_j}{dt} = k_m(T)c_j c_{\text{Kat}} \quad (4.16)$$

Weiterhin wurde angenommen, dass der Katalysator sich während der gesamten Reaktion im flüssigen Reaktionsvolumen befand und dieses sich mit fortlaufendem Reaktionsfortschritt nicht änderte. Für jedes Experiment konnte somit die Konzentration des Katalysators als konstant betrachtet werden. Es ergibt sich folglich die Beschreibung der Reaktionsrate durch Gl. (4.17).

$$r_{\text{Cracking}} = -\frac{dc_j}{dt} = k_m(T)c_j \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{flüssig}}} \quad \text{mit } c_{\text{Kat}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{flüssig}}} \quad (4.17)$$

Diese lässt sich nun nach Trennung der Variablen für eine konstante Temperatur leicht integrieren:

$$-\int_{c_{j,0}}^{c_{j,t}} \frac{dc_j}{c_j} = k_m(T) \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{flüssig}}} \int_0^t dt \quad (4.18)$$

Daraus folgt letztlich die Abhängigkeit der Eduktkonzentration von der Reaktionszeit t :

$$-\ln\left(\frac{c_{j,t}}{c_{j,0}}\right) = k_m(T) \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{flüssig}}} t \quad (4.19)$$

Die Einführung der modifizierten Verweilzeit τ und eine einfache mathematische Umformung führt weiter zu:

$$X_j = \frac{c_{j,0} - c_{j,t}}{c_{j,0}} = 1 - e^{-\tau k_m(T)} \quad \text{mit } \tau = t \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{flüssig}}} \quad (4.20)$$

Da sich die Eduktkonzentration auf das als konstant betrachtete Reaktionsvolumen bezieht, lässt sich der linke Ausdruck direkt mit der Definition für den gemessenen Umsatz ersetzen. Erneute Umformung nach k_m führt schließlich zu Gleichung (4.21). Diese wurde letztlich für jeden Versuch zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Versuchsdauer t sowie eingesetzter Katalysatormasse und des Eduktvolumens verwendet.

$$k_m = -\frac{\ln(1-X)}{\tau} \quad \text{mit } \tau = t \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{flüssig}}} \quad (4.21)$$

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Die für die vorliegende Arbeit durchgeführten Untersuchungen lassen sich in zwei Abschnitte unterteilen. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese von verschiedenen Heteropolysäuren und ihren Salzen im Hinblick auf eine Nutzung als heterogene Katalysatoren. Dabei werden sowohl die eigentliche Synthese als auch einzelne spezifische Eigenschaften der Stoffe näher beleuchtet.

Im zweiten Teil werden die synthetisierten Verbindungen hinsichtlich ihrer Eignung als heterogene Katalysatoren für den Hydrocracking-Prozess untersucht. Dabei stehen vor allem die Eigenschaften im Vordergrund, die die Selektivität der Katalysatoren hinsichtlich eines „idealen“ Hydrocrackens beeinflussen. Weitergehend werden Aktivität, Deaktivierung und der Einfluss wichtiger Prozessparameter erläutert beziehungsweise diskutiert.

5.1 Synthese und Charakterisierung von Phosphovanadowolframsäuren

Die Ausgangsverbindungen für die in dieser Arbeit genutzten Katalysatoren stellen die Heteropolysäuren $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4PVW_{11}O_{40}$, $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ und $H_6PV_3W_9O_{40}$ dar. Zur besseren Übersicht werden die reinen Heteropolysäuren im Folgenden in Anlehnung an ihren Vanadiumgehalt nur mehr mit PV_0 , PV_1 , PV_2 und PV_3 bezeichnet. Die mit Hilfe von Cäsiumcarbonat präparierten Salze hingegen werden entsprechend ihres molaren Anteils an Cäsium bezeichnet: $Cs_{2,5}PV_1$ kennzeichnet entsprechend das Salz $Cs_{2,5}H_{1,5}PV_1W_{11}O_{40}$.

Während reine Phosphorwolframsäure (PV_0) kommerziell erhältlich ist, mussten die Phosphovanadowolframsäuren zunächst synthetisiert und isoliert werden. Darauf aufbauend wurden schließlich die Salze und auch die platindotierten Katalysatoren synthetisiert. Die einzelnen Syntheseschritte zur Darstellung der Katalysatoren sind in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

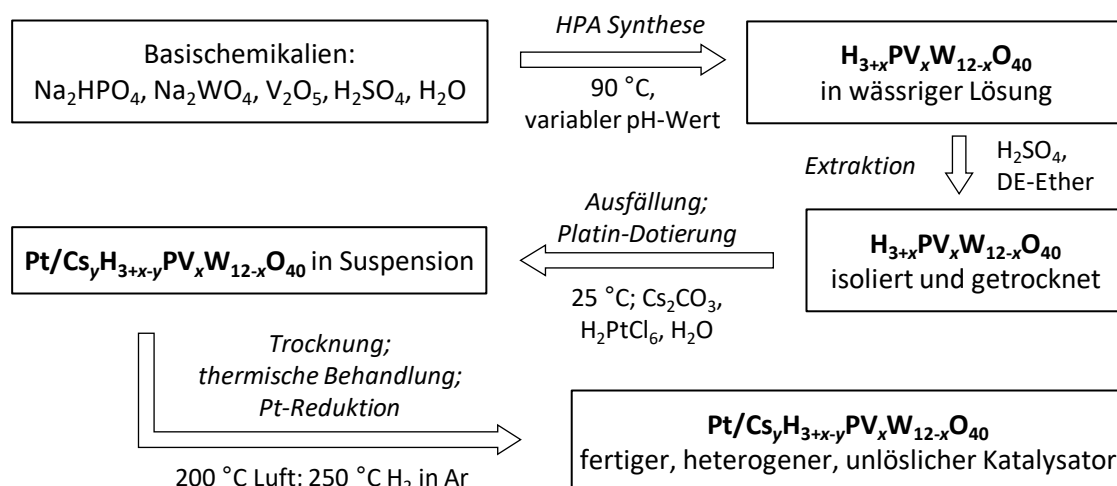


Abbildung 5.1: Allgemeine Syntheseschritte und Randbedingungen zur Präparation der heterogenen Katalysatoren auf Basis von Heteropolysäuren.

Die Schritte umfassen zunächst die Synthese der reinen HPA sowie ihre Extraktion und Isolierung. Anschließend folgt die Fällung der Cäsiumsalze unter gleichzeitiger Platindotierung. Trocknung, thermische Behandlung und Reduktion schließen die Präparation ab.

Im Folgenden werden zunächst eingehend die Synthese und die Charakterisierung der reinen Phosphovanadowolframsäuren erläutert. Dabei werden wesentliche Einflüsse der Synthesebedingungen und der Extraktion näher betrachtet und die thermische Stabilität sowie die Säurestärke untersucht. Im Anschluss sind die Ergebnisse zur Synthese spezifischer Salze aus den zuvor gewonnenen Säuren dargestellt. In diesem Zusammenhang wird eine Eignung der einzelnen Polyoxometallate hinsichtlich ihrer Nutzung als heterogene Katalysatoren anhand ihrer Eigenschaften diskutiert.

5.1.1 Synthese und Charakterisierung reiner Phosphovanadowolframsäuren

In Abbildung 5.2 ist exemplarisch ein ^{31}P -NMR-Spektrum dargestellt, das die durchgeführte Zuordnung der verschiedenen HPAs verdeutlicht. Die Zuordnung erfolgte anhand bekannter Literaturdaten, jedoch zeigten alle gemessenen NMR-Spektren Abweichungen der chemischen Verschiebung δ um einige Zehntel ppm im Vergleich zu den als Referenz verwendeten Literaturdaten [90, 95, 96]. Daraus ergaben sich streng genommen Überschneidungen zwischen verschiedenen Spezies. Dennoch ließen sich die gemessenen Signale und ihre Gruppen bis PV_2 eindeutig zuordnen. Hierbei spielt auch die begrenzte beziehungsweise steigende Anzahl an möglichen Isomeren eine Rolle. Schon mit PV_3 steigt die Anzahl möglicher Isomere auf 13 an, so dass die einzelnen Peaks nicht mehr eindeutig differenziert werden konnten und eine Zuordnung erschwert wird.

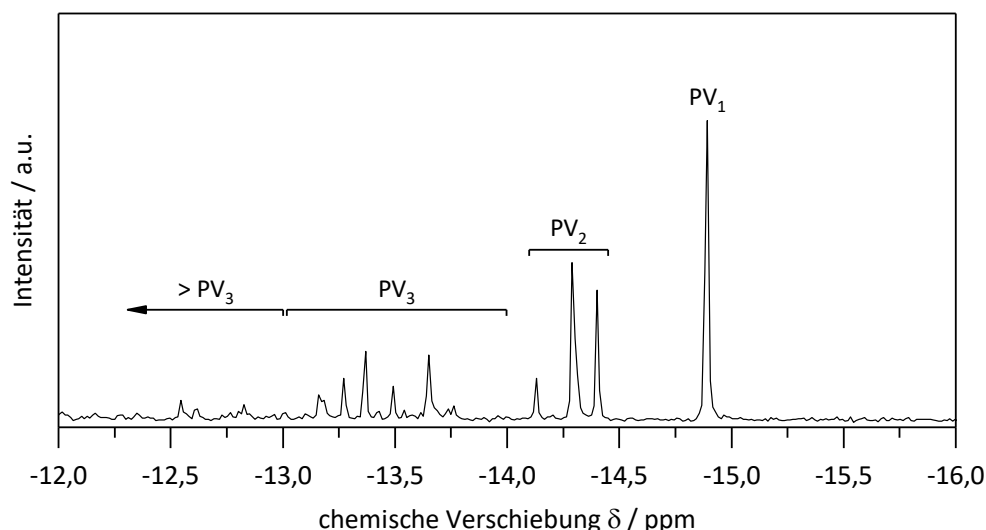


Abbildung 5.2: Zuordnung verschiedener HPA-Spezies einer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Messung.

Abschließend wurden jedoch alle ^{31}P -NMR-Signale systematisch, wie oben dargestellt, zugeordnet. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich vor allem ab PV_3 auch Überschneidungen verschiedener Spezies ergeben. Daraus können sich Abweichungen von den tatsächlichen Mengenanteilen ergeben, welche für die Synthese errechnet wurden. Allerdings

kann im Rahmen der gezielten Synthese von PV_3 gezeigt werden, dass Abweichungen in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Wie schon beschrieben wurde reine Phosphorwolframsäure (PV_0) nicht in größerem Maßstab synthetisiert, sondern kommerziell bezogen. Zur weiteren Zuordnung von PV_0 wurde die reine Phosphorwolframsäure daher NMR-spektroskopisch untersucht. Das gemessene ^{31}P -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Der intensivste Peak mit einer chemischen Verschiebung von -15,3 ppm wurde dabei der reinen Säure zugeordnet. Auch hier zeigt sich eine leichte Verschiebung gegenüber den in der Literatur angegebenen Werten [97]. Entgegen der Herstellerangaben lassen sich jedoch noch vorhandene Phosphorsäure und eine nicht identifizierte Substanz im Spektrum erkennen, so dass die Reinheit nur mit etwa 90 % angegeben werden kann. Dennoch wurde die Säure als Basis für die Präparation der späteren Salze verwendet. Eine zusätzliche katalytische Aktivität durch Cäsiumphosphate, welche aus der Phosphorsäure entstehen, wurde in Anbetracht der geringen Säurestärke der Dihydrogen- bzw. Hydrogenphosphate als vernachlässigbar angesehen. Der Einfluss der unbekannt Substanz konnte nicht abschließend geklärt werden, wurde aber in Anbetracht des geringen Anteils von etwa 5 % auch nicht berücksichtigt.

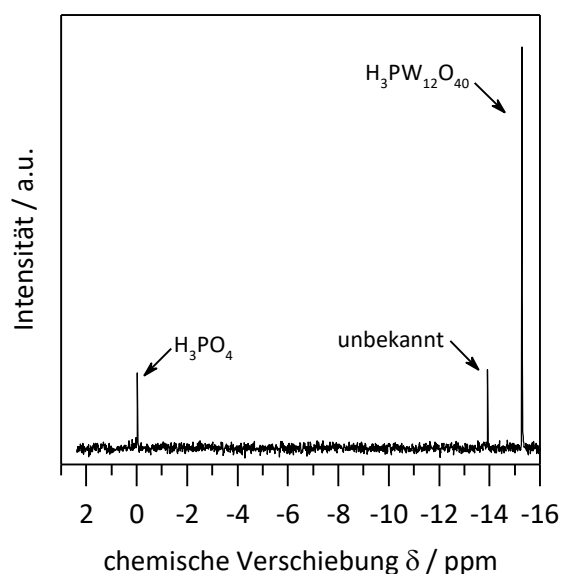


Abbildung 5.3: ^{31}P -NMR-Spektrum kommerziell erworbener Phosphorwolframsäure.

5.1.1.1 Einfluss der Syntheseparameter auf die Phosphovanadowolframsäuren

Nachfolgend ist der Einfluss der Syntheseparameter auf die Phosphovanadowolframsäuren erläutert. Dabei wird sowohl auf die eigentliche Synthese (in Abhängigkeit der Reaktionszeit und des pH-Werts) als auch auf den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Extraktion der Säuren mit Diethylether eingegangen.

In Abbildung 5.4 sind die einzelnen Syntheseschritte und die zugehörigen NMR-Spektren zunächst am Beispiel von PV_1 gezeigt. Vor Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zeigt sich keinerlei Bildung der HPA-Spezies, sondern nur Dinatriumhydrogenphosphat als einzige phosphorhaltige Spezies. Ab einem pH-Wert von 1 hingegen bildet sich unmittelbar PV_1 als einzig

Phosphor enthaltende Verbindung. Eine Steigerung der Temperatur von Raumtemperatur auf 90 °C für eine Stunde ändert nichts an der Zusammensetzung. Bei der Extraktion lässt sich schon nach der ersten definierten Zugabe ($1,5 \text{ mol l}^{-1}$) von Schwefelsäure und Ether die Bildung eines Komplexes beobachten. Die NMR-spektroskopische Analyse des Komplexes zeigt weiterhin dasselbe Signal, so dass hier von keinem negativen Effekt der Extraktion auf die Isolierung der PV_1 -Spezies ausgegangen werden kann. Das ^{51}V -NMR-Spektrum zeigte erwartungsgemäß nur einen Peak, welcher auf nur ein Vanadium-Atom und damit auf die erwünschte PV_1 -HPA schließen lässt. Das zugehörige ^{51}V -NMR-Spektrum ist in Abbildung A.1 im Anhang A.2.1 abgebildet.

Weiterhin wurde die Extraktion noch systematisch mit unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen durchgeführt. Hierbei änderten sich die gemessenen Anteile der Spezies nicht, wengleich in der Messung ein kleiner Teil PV_0 detektiert werden konnte (Abbildung A.2). Ein Zerfall der PV_1 -HPA in Folge der Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration konnte somit nicht festgestellt werden, was für eine erhöhte Stabilität spricht.

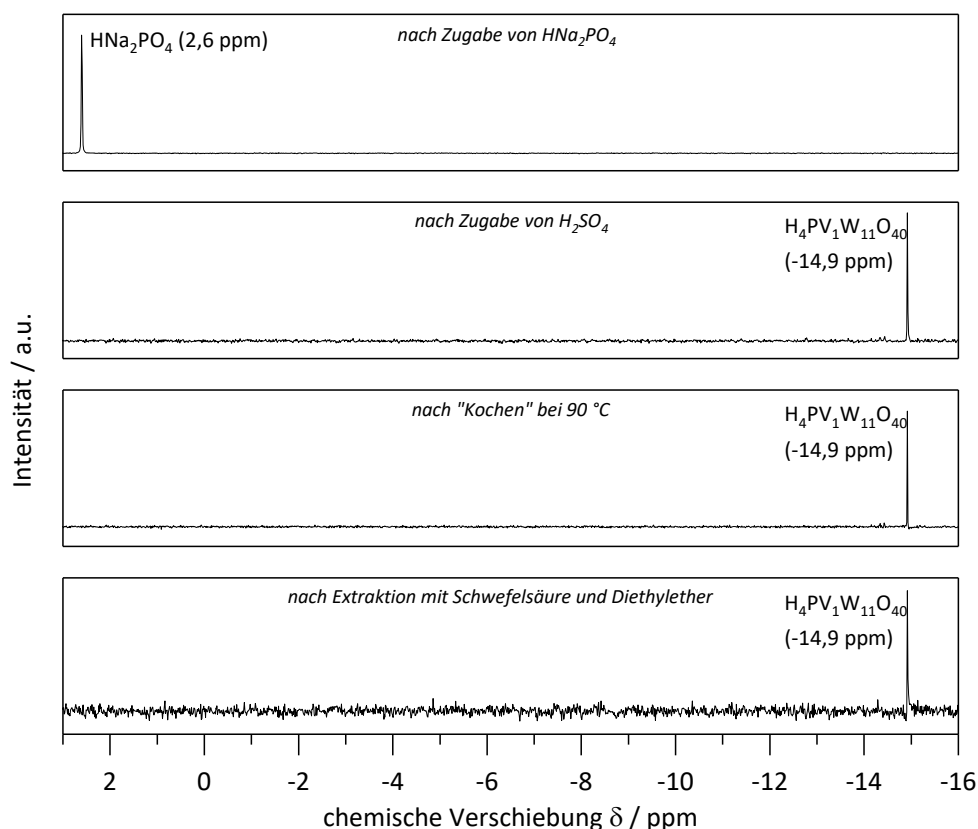


Abbildung 5.4: ^{31}P -NMR für die Syntheschritte von $\text{H}_4\text{PV}_1\text{W}_{11}\text{O}_{40}$. Die Synthese wurde mit stöchiometrischen Mengen der Einsatzstoffe bezüglich des Zielprodukts durchgeführt. Von oben nach unten: Nach Zugabe aller Reaktionsedukte, insbesondere Natriumhydrogenphosphat; nach Ansäuerung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 1; nach „Kochen“ für eine Stunde bei 90 °C und nach Extraktion mit Diethylether und konzentrierter Schwefelsäure.

Die letztlich synthetisierte Charge PV_1 , welche für alle nachfolgenden Untersuchungen und Katalysatorsynthesen genutzt wurde, zeigte keinerlei andere messbare HPA-Signale. Die

Ergebnisse der Elementaranalyse mittels EDX und ICP-OES (Tabelle 5.1) bestätigen dabei die Zusammensetzung der HPA, wenngleich der experimentell bestimmte Wolframanteil der ICP-Messung etwas niedriger als der Erwartungswert war. Diese Abweichung wurde als systematischer Fehler identifiziert, welcher bei allen Bestimmungen auftrat.

Tabelle 5.1: Detektierte Elementarzusammensetzungen und Erwartungswert der genutzten PV₁-Charge.

Messverfahren	$n_{\text{Wolfram}}/n_{\text{Phosphor}}$	$n_{\text{Vanadium}}/n_{\text{Phosphor}}$
Erwarteter Zielwert	11	1
EDX	10,9 ± 1,1	0,9 ± 0,1
ICP-OES	9,9 ± 0,3	1,0 ± 0,1

Für die **Synthese von PV₂** wurde der Einfluss des pH-Wertes und der Reaktionsdauer genauer untersucht. In Abbildung 5.5 sind die ermittelten molaren Anteile für verschiedene HPAs als Funktion des eingestellten pH-Wertes dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass der PV₂-Anteil mit steigendem pH-Wert zunimmt und bei einem pH-Wert von 3 am höchsten ist. Höhere pH-Werte wurden im Rahmen der PV₃-Synthese ebenfalls untersucht und sollen an späterer Stelle noch einmal in diesem Zusammenhang erläutert werden. Der beobachtete optimale pH-Wert steht dabei im Kontrast zur Angabe von *Maksimovskaya et al.*, die für die stöchiometrische Synthese einen optimalen pH-Wert von 2 angeben und dabei 88 % PV₂ in der Syntheselösung detektieren konnten [89]. Für die weitere PV₂-Synthese wurde der hier bestimmte Wert von 3 eingestellt.

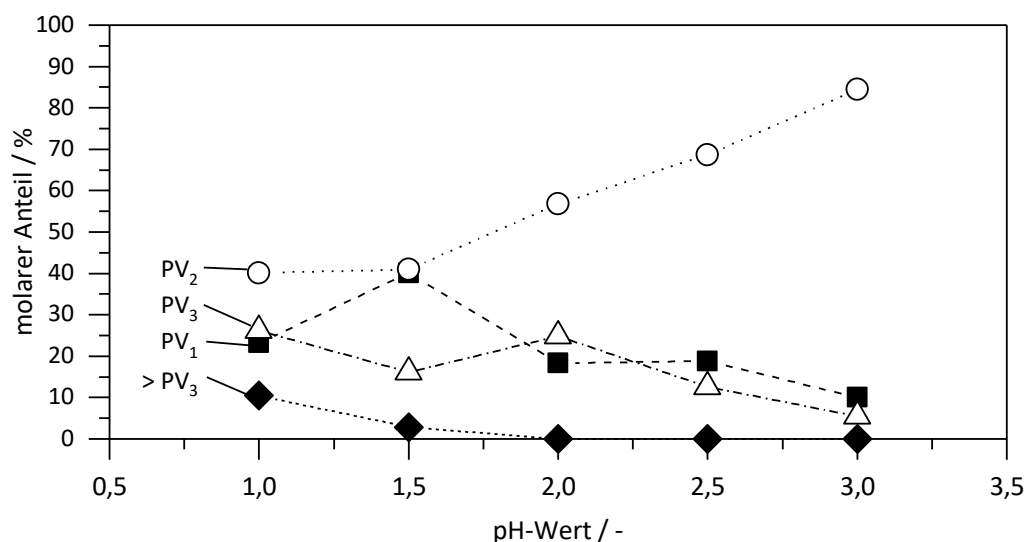


Abbildung 5.5: Einfluss des pH-Wertes auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches für die stöchiometrische Synthese von PV₂. Die Synthesedauer betrug jeweils 2 h. Gepunktete/gestrichelte Linien dienen nur der besseren Visualisierung. Die hierzu gemessenen ³¹P-NMR-Spektren sind in Abbildung A.3 im Anhang abgebildet.

Da bei allen eingestellten pH-Werten noch ein Gemisch vieler HPAs zu beobachten war, wurde die Syntheselösung weiterhin in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei einem pH-Wert von 3

untersucht (Abbildung 5.6). Dabei zeigt sich deutlich, dass vor allem zu Beginn der Synthese ein großer Anteil unterschiedlicher HPAs in der Syntheselösung vorliegt. Mit steigender Dauer der Synthese nehmen jedoch alle nicht erwünschten HPA-Anteile ab, bis nach 24 Stunden ein PV₂-Anteil von etwa 95 % zu beobachten ist. Insgesamt jedoch nimmt die Synthese unter den gegebenen Bedingungen im Vergleich zu PV₁ mehr Zeit in Anspruch. Eine relativ hohe Reinheit ist im Reaktionsgemisch dennoch zu erreichen.

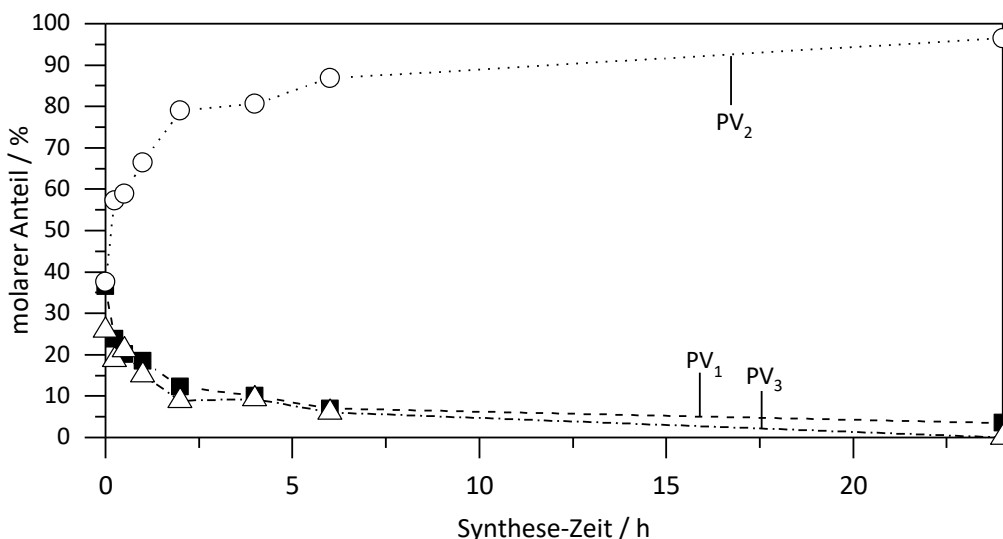


Abbildung 5.6: Einfluss der Reaktionszeit auf die Anteile der gebildeten HPA-Spezies bei einem pH-Wert von 3 für die stöchiometrischen Synthese von PV₂.

Während für PV₁ kein Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Extraktion festzustellen war, zeigte sich für PV₂ ein anderes Verhalten. Die Zusammensetzung der Extrakte in Abhängigkeit der H₂SO₄-Konzentration ist in Tabelle 5.2 angegeben. Um überhaupt den Ether-POM-Komplex zu bilden, muss die Schwefelsäurekonzentration auf 3 mol l⁻¹ erhöht werden. Im Vergleich zur PV₁-Synthese ist die Schwefelsäurekonzentration der Syntheselösung hier jedoch schon wesentlich geringer, was sich auch dementsprechend auf die nachfolgende Extraktion auswirkt. Die gebildeten Extrakte des zweiten und dritten Extraktionsschritts sind aber von hoher PV₂-Reinheit, was die Selektivität der Extraktion hervorhebt. Eine Isolierung reiner PV₂-HPA ist dementsprechend möglich.

Tabelle 5.2: Anteil der verschiedenen HPAs im Reaktionsgemisch und den Extrakten nach der stöchiometrischen Synthese von PV₂. Die zugehörigen ³¹P-NMR-Spektren sind Abbildung A.4 im Anhang zu entnehmen.

Extraktionsschritt	Anteil PV ₁ in mol%	Anteil PV ₂ in mol%	Anteil PV ₃ in mol%
Fertiges Reaktionsgemisch	5,9	91,5	2,6
1.Extraktion ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$)	kein Extrakt	kein Extrakt	kein Extrakt
2.Extraktion ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3 \text{ mol l}^{-1}$)	2,2	97,8	0
3.Extraktion ($c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4 \text{ mol l}^{-1}$)	0	100	0

Für die weitere Untersuchung und Verwendung der PV₂-HPA wurde anschließend noch eine weitere, größere Charge synthetisiert. Dabei wurde nur eine Extraktion mit 4 mol l⁻¹ Schwefelsäure bezogen auf das Reaktionsvolumen durchgeführt und hierdurch etwa 23 g (entspricht 92 % Ausbeute) HPA extrahiert. Allerdings zeigte sich, dass sowohl im Syntheseansatz als auch im Extrakt PV₁- und PV₃-Anteile zu finden waren (Abbildung 5.7 links). Die Berechnung der Mengenanteile an PV₂ ergab hierbei nur einen Anteil von 85 % der detektierten Phosphorspezies. Die Untersuchung des Extrakts mittels ⁵¹V-NMR-Spektroskopie (Abbildung 5.7 rechts) zeigte hingegen nur kleine Anteile an PV₁ (-557 ppm) und PV₃ (-549 ppm). Alle anderen Peaks konnten mit Literaturangaben PV₂ zugeordnet werden [89, 91]. Die Bestimmung der Zusammensetzung mittels ICP und EDX reiht sich in diese Beobachtungen ein (Tabelle 5.3), wengleich für die Bestimmung des Wolframanteils per ICP erneut der schon zu beobachtende systematische Fehler auftrat. Zusammenfassend konnte von einem hohen Anteil an PV₂ ausgegangen und das Extrakt für alle weiteren Untersuchungen verwendet werden.

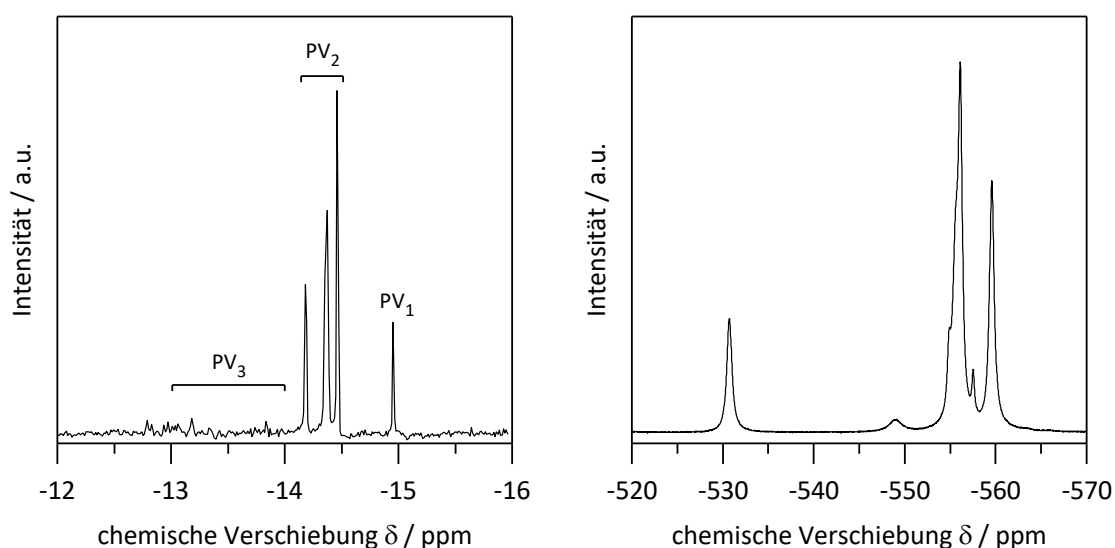


Abbildung 5.7: ³¹P-NMR- (links) und ⁵¹V-NMR-Spektrum (rechts) von stöchiometrisch synthetisiertem PV₂. Die Synthese umfasste eine Zielmenge von 25 g PV₂, von der etwa 23 g extrahiert werden konnte. Dieses Extrakt beinhaltete jedoch die abgebildeten Verunreinigungen.

Tabelle 5.3: Detektierte Elementarzusammensetzungen und Erwartungswert der genutzten PV₂-Charge.

Messverfahren	$n_{\text{Wolfram}}/n_{\text{Phosphor}}$	$n_{\text{Vanadium}}/n_{\text{Phosphor}}$
Erwarteter Zielwert	10	2
EDX	$9,6 \pm 1,0$	$2,1 \pm 0,2$
ICP-OES	$11,2 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,1$

Analog zu PV_2 wurde auch die stöchiometrische **Synthese von PV_3** hinsichtlich des optimalen pH-Wertes und der Reaktionszeit untersucht. Dabei ergab sich ein optimaler pH-Wert von 4, bei welchem ein Maximum von 85 % PV_3 gemessen wurde (Abbildung 5.8). Da generell mit steigender Vanadium-Substitution auch ein steigender optimaler pH-Wert für die bestmögliche Ausbeute zu erwarten ist [89], wurde auch die stöchiometrische Synthese von PV_2 in diesem Zusammenhang nicht mehr bei pH-Werten größer 3 betrachtet (vgl. Abbildung 5.5).

Während *Maksimovskaya et al.* den optimalen pH-Wert für die PV_3 -Synthese mit 5 angeben, ließ sich hier ein geringerer Anteil an PV_3 beobachten. Allerdings spielen hier nur noch PV_3 und höher substituierte HPAs eine Rolle. Eine saubere Trennung und Zuordnung der einzelnen Isomere ist auf Grund der hohen Anzahl an möglichen Isomeren deutlich erschwert, was die gemessenen Mengenanteile fehleranfällig macht. Die folgenden Synthesen wurden daraufhin bei einem pH-Wert von 4 durchgeführt.

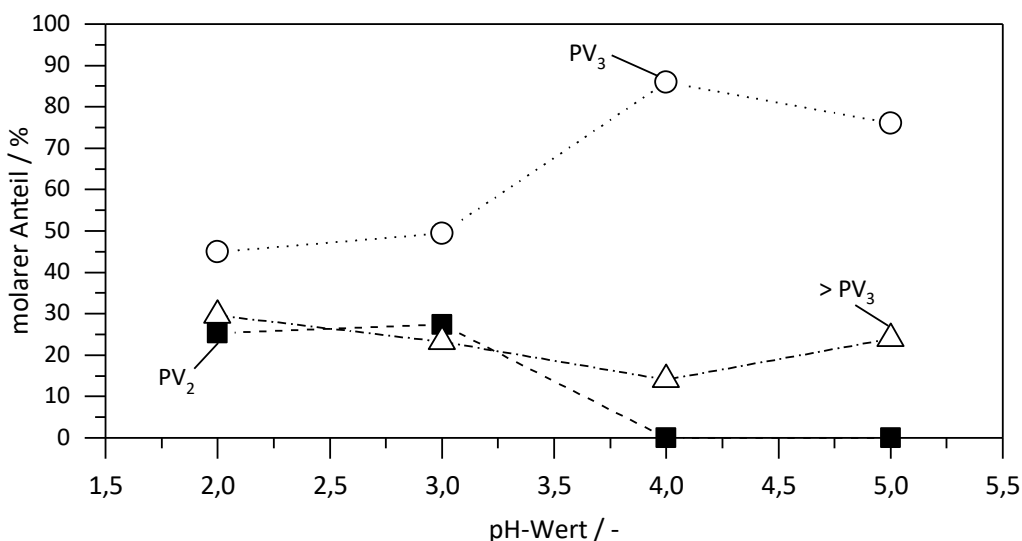


Abbildung 5.8: Einfluss des pH-Wertes auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches für die stöchiometrische Synthese von PV_3 . Die Synthesedauer betrug jeweils 1 h. Gepunktete/gestrichelte Linien dienen nur der besseren Darstellung. PV_1 -HPAs wurden unter den gegebenen Bedingungen nicht detektiert.

Hinsichtlich der Reaktionszeit zeigt sich, dass ein Maximum des PV_3 -Gehalts schon nach etwa sieben Stunden zu beobachten ist (Abbildung 5.9), welches sich mit fortschreitender Synthesedauer nicht mehr signifikant ändert. Es ist daher davon auszugehen, dass PV_3 unter den gegebenen Bedingungen nicht als reiner Stoff erzeugt wird und immer mit anderen HPAs in thermodynamischen Gleichgewicht steht. Dies deckt sich qualitativ mit den Beobachtungen von *Maksimovskaya et al.*, welche auch nur einen maximalen Anteil von 80 % PV_3 synthetisieren konnten [89].

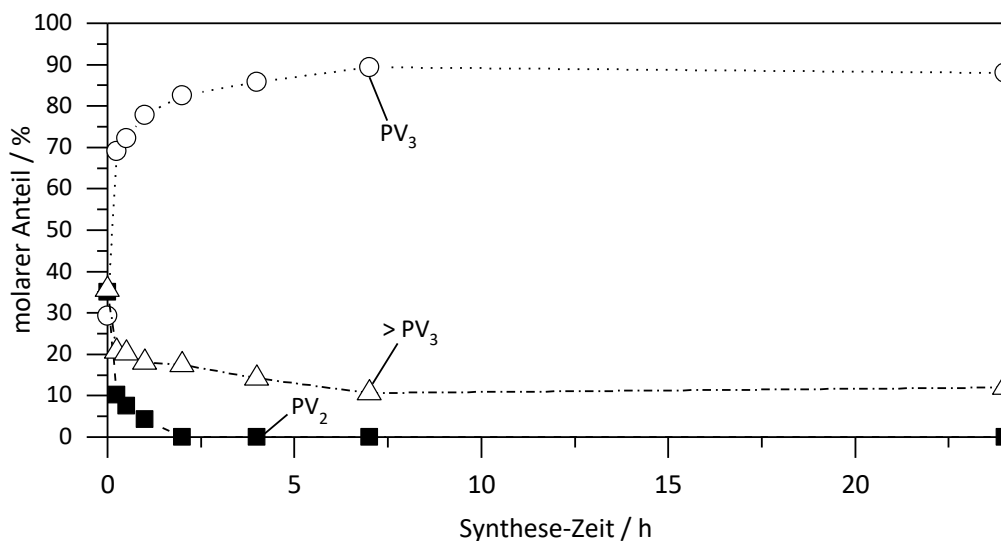


Abbildung 5.9: Einfluss der Syntheszeit auf die Anteile der gebildeten HPA-Spezies bei einem pH-Wert von 4 für die stöchiometrische Synthese von PV₃. PV₁ wurde nicht detektiert.

Im Folgenden wurde versucht, PV₃ möglichst selektiv aus der Syntheselösung zu extrahieren. In Folge der ersten beiden Schwefelsäurezugaben ließ sich keinerlei Komplexbildung beobachten. Erst bei einer Zugabe von insgesamt 4 mol l⁻¹ Schwefelsäure bezogen auf das Gesamtreaktionsvolumen bildet sich ein Komplex, der isoliert werden konnte. Allerdings zeigt sich eine deutliche Veränderung der Zusammensetzung (Tabelle 5.4). Diese Änderung wird besonders deutlich, wenn die zugehörigen NMR-Spektren betrachtet werden (Abbildung 5.10). Zwar bleibt der intensivste Peak bei -13,7 ppm erhalten, andere Peaks verschwinden jedoch völlig, und Signale für höher substituierte HPAs erscheinen im Spektrum. Weiterhin lassen sich Anteile von in Summe etwa 8 % PV₁ und PV₂ detektieren.

Tabelle 5.4: Anteil verschiedener HPAs im Reaktionsgemisch und den Extrakten nach der stöchiometrischen Synthese von PV₃.

Extraktionsschritt	Anteil PV ₁ in mol%	Anteil PV ₂ in mol%	Anteil PV ₃ in mol%	Anteil > PV ₃ in mol%
Fertiges Reaktionsgemisch	-	-	85,9	14,1
1.Extraktion ($c_{H_2SO_4} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$)		kein Extrakt		
2.Extraktion ($c_{H_2SO_4} = 3 \text{ mol l}^{-1}$)		kein Extrakt		
3.Extraktion ($c_{H_2SO_4} = 4 \text{ mol l}^{-1}$)	1,9	6,0	63,8	28,4

Daraus lässt sich schließen, dass die für die Extraktion notwendige Zugabe von Schwefelsäure zu einem so sauren Milieu führt, welches die gewünschten Säuren nicht mehr stabilisiert. Als Folge bilden sich HPAs mit geringerem Substitutionsgrad (PV₁ und PV₂) sowie auch höhere HPAs. Über die genaue Art und Struktur der unbekanntenen Substanzen konnte dabei keine genaue Aussage getroffen werden.

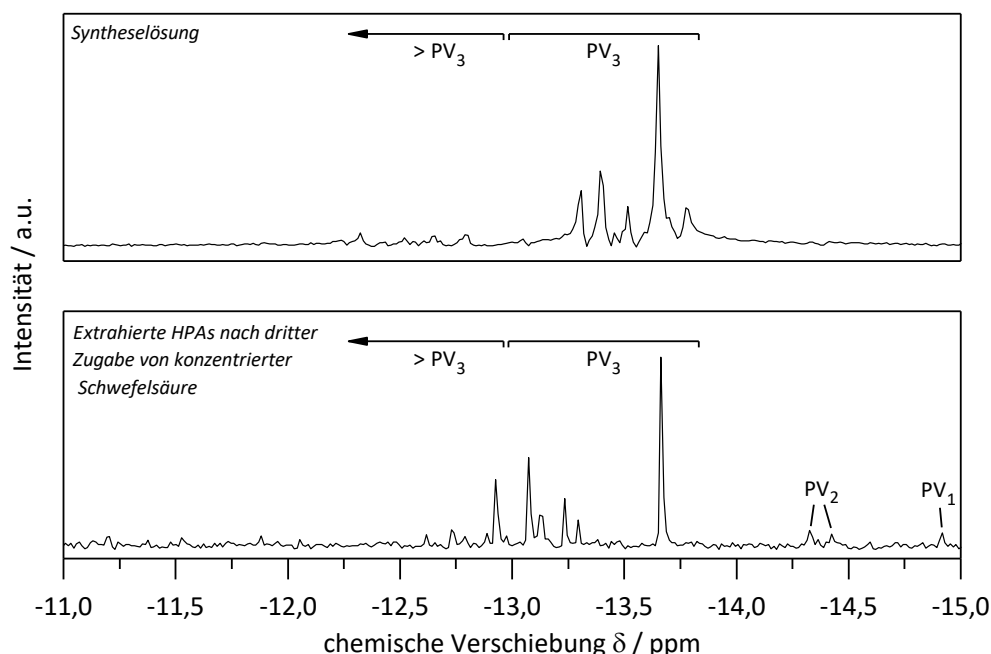


Abbildung 5.10: ^{31}P -NMR-Spektren für die stöchiometrische Synthese von PV_3 : fertiges Reaktionsgemisch nach Synthese bei einem pH-Wert von 4 und 90°C (oben); isolierte HPAs nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 3 mol l^{-1} und anschließender Extraktion (unten).

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Synthese und vor allem die Isolierung von PV_3 in genügend hoher Reinheit im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. Daher wurde eine weitere Charakterisierung und Nutzung von PV_3 zur weiteren Synthese von Katalysatoren nicht mehr durchgeführt. Es bleibt zu beachten, dass PV_3 dennoch immer wieder in der Literatur beschrieben und auch mitunter für konkrete Anwendungszwecke genutzt wird [96, 98–100]; allerdings wird dabei überwiegend nur auf bereits beschriebene Syntheserouten in der Literatur verwiesen, aber keinerlei Nachweis der Reinheit oder der Zusammensetzung der betrachteten Stoffe erbracht. Es bleibt demnach kritisch zu hinterfragen, ob die Synthese sowie die Abtrennung von PV_3 mit ausreichend hoher Reinheit überhaupt möglich sind.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Synthese der HPAs PV_1 , PV_2 und PV_3 möglich ist, jedoch eine Isolierung der jeweiligen Spezies mit steigendem Vanadiumgehalt deutlich schwieriger wird. Weiterhin steigen analog dazu die erforderliche Reaktionszeit und der einzustellende pH-Wert, um optimale Reaktionsbedingungen zu erreichen. Im Gegensatz dazu sind mit steigendem Vanadiumgehalt höhere Säurekonzentrationen nötig, um eine Etherextraktion durchzuführen. Im Falle von PV_2 kann die Extraktion selektiv durchgeführt werden, mit welcher sich diese HPA nahezu rein isolieren lässt.

5.1.1.2 Thermische Stabilität reiner Heteropolysäuren

Die Beschreibung der thermischen Stabilität von Heteropolysäuren wird vielfach anhand von Thermogravimetrie-Experimenten durchgeführt. Hierzu wird die Probe einer in der Regel konstanten Temperaturerhöhung ausgesetzt und der Massenverlust in Abhängigkeit der Proben temperatur betrachtet. In Folge der thermischen Belastung verlassen nach dem Verlust von Kristallwasser dabei Protonen und Gittersauerstoff in Form von Wasser die Struktur, und es bildet sich das Anhydrid der Säure. Als Maß für die thermische Stabilität kann dementsprechend der Verlust dieser Protonen als Funktion der Temperatur betrachtet werden. Abbildung 5.11 zeigt die detektierte Masse einer TG-Messung für die drei Heteropolysäuren PV₀, PV₁ und PV₂. Da die Heteropolysäuren im Allgemeinen eine unbekannte Menge physisorbierten Wassers enthalten, ist die jeweilige Probenmasse zunächst auf die Masse bei 600 °C bezogen, bei der physisorbiertes Wasser, Kristallwasser und Wasser durch den oben genannten Vorgang vollständig ausgebaut sind. Wie sich zeigt, ist ab 500 °C für alle Säuren kein nennenswerter Massenverlust mehr zu erkennen. Alle drei Säuren liegen dementsprechend als Anhydrid mit bekannter molarer Masse vor, was Rückschlüsse auf die Zustände der Proben während der Messung zulässt.

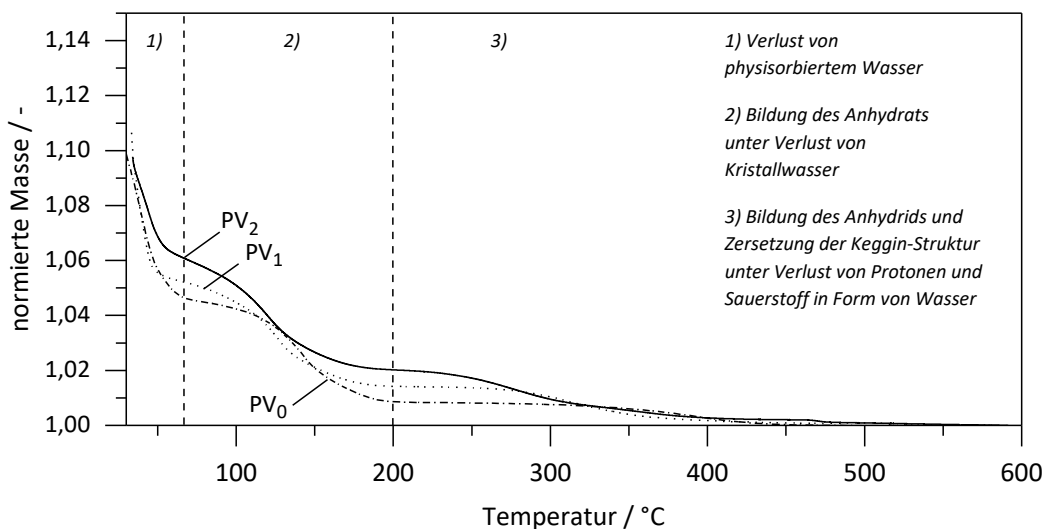


Abbildung 5.11: Massenverlust für die synthetisierten, reinen Heteropolysäuren in Abhängigkeit der Temperatur. Die Heizrate betrug in allen Fällen 2 K min^{-1} bei einem Stickstoffstrom von 100 ml min^{-1} . Die normierte Masse von 1 entspricht dem Anhydrid nach Verlust aller Protonen bei einer Temperatur von etwa 600 °C .

Bei Betrachtung der einzelnen Messsignale lässt sich in allen Fällen eine starke Massenabnahme bis 60 °C beobachten, die dem Verlust von physisorbiertem Wasser zugeordnet werden kann. Zwischen 80 und etwa 200 °C ist dann der erwartete Verlust von Kristallwasser zu beobachten; dabei zeigt sich deutlich, wie die Probenmasse einen Sattelpunkt durchläuft. Die eigentliche Zersetzung findet erst ab etwa 250 °C statt. Es zeigt sich klar, dass der relative Massenverlust mit zunehmendem Vanadiumgehalt größer wird, was sich mit der steigenden Anzahl an Protonen begründen lässt, da der Einbau von Vanadium-Atomen die Ladung des Anions erhöht. Der diesbezüglich theoretisch zu erwartende Massenverlust passt in allen Fällen sehr gut mit dem

gemessenen Wert überein. Deutlich erkennbar ist zudem, dass der Ausbau der Protonen (in Form von Wasser) mit steigendem Vanadiumgehalt früher beginnt, was einer sinkenden thermischen Stabilität entspricht.

Um die Stabilität genauer zu untersuchen und quantifizieren zu können, wurden alle drei Säuren erneut thermogravimetrisch untersucht. Allerdings wurde die Temperatur nicht wie oben beschrieben mit einer konstanten Heizrate, sondern in 50 K-Schritten erhöht und dann jeweils für drei Stunden isotherm gehalten.

In Abbildung 5.12 ist exemplarisch für PV_0 die Abnahme der Probenmasse aufgetragen. Es zeigt sich deutlich, dass diese für jeden isothermen Schritt unmittelbar und unverkennbar abnimmt. Allerdings verläuft die Massenabnahme jeweils eher „schleichend“ und strebt für jeden Temperaturschritt einem asymptotischen Grenzwert entgegen. Demnach wurde angenommen, dass die HPAs zwar ab 200 °C Protonen verlieren, dieser Verlust aber weniger kinetisch als vielmehr durch einen angestrebten Gleichgewichtszustand geprägt ist. Diese Interpretation steht im Kontrast zur konventionellen Ansicht, bei der beispielsweise die Onset-Temperatur bei Messungen mit konstanter Heizrate als Maß für die thermische Stabilität herangezogen wird [42]. Eine solcher Ansatz kann keinerlei Information darüber geben, wieviele Protonen tatsächlich in der Struktur vorhanden sind beziehungsweise verbleiben und suggeriert, dass mit fortlaufender Zeit ein kontinuierlicher Verlust von Protonen zu erwarten ist, welcher schließlich zum kompletten Verlust der Protonen führt.

Zur Ursache des beobachteten „schleichenden“ Verhaltens wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen angestellt, jedoch ließ sich das beschriebene Verhalten für alle untersuchten HPAs beobachten.

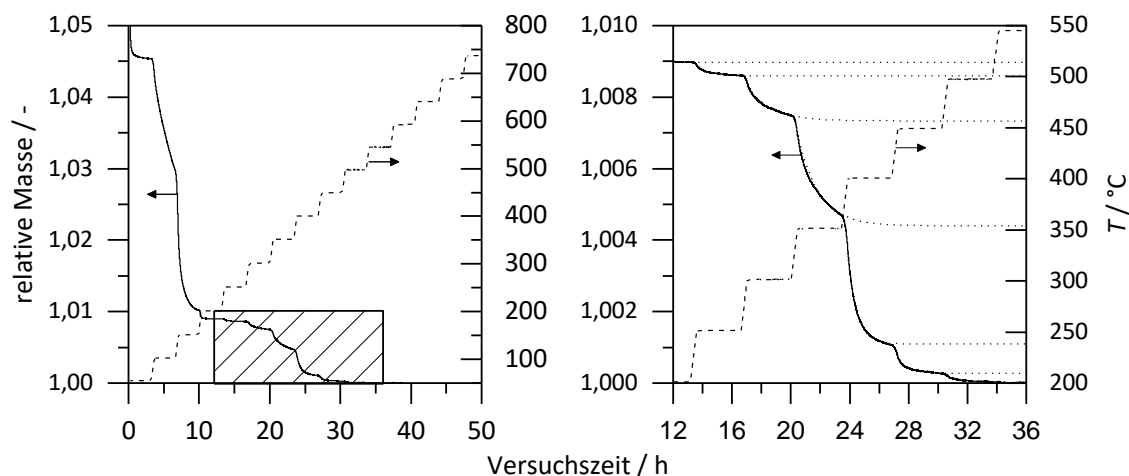


Abbildung 5.12: Relativer Massenverlust für reines PV_0 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Temperatur wurde dabei in Schritten von 50 K erhöht und dann jeweils für 3 h gehalten. Eine relative Masse von 1 kennzeichnet die Masse des Anhydrids bei etwa 550 °C. Die rechte Abbildung zeigt vergrößert den schraffierten Bereich des linken Bildes. Die gepunkteten Linien stellen den simulierten/extrapolierten Massenverlust mit Asymptote für eine jeweilige Temperatur dar.

Mit Hilfe der aus den isothermen Messungen extrapolierten Asymptoten ist es somit möglich, die verbleibenden Protonen der einzelnen HPAs für jede Temperatur zu berechnen. Die

Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Da die drei HPAs eine unterschiedliche Anzahl an Protonen haben, ist links der relative Anteil an Protonen und rechts die tatsächliche Anzahl an Protonen pro Anion in Abhängigkeit der Temperatur angegeben. Bis 200 °C zeigen alle drei HPAs nahezu keinen Protonenverlust, allerdings nimmt dieser dann mit steigender Temperatur für alle Säuren rasch zu. PV_2 zeigt erwartungsgemäß die geringste Stabilität, während PV_0 die höchste thermische Beständigkeit aufweist. Der größte Unterschied zwischen beiden HPAs zeigt sich im Bereich zwischen 300 und 400 °C: Während PV_0 bei 300 °C noch etwa 80 % seiner Protonen besitzt, sind es für PV_2 nur noch 20 %; bei 400 °C ist PV_2 nahezu frei von Protonen, während PV_0 noch etwa einen H^+ -Gehalt von 50 % aufweist.

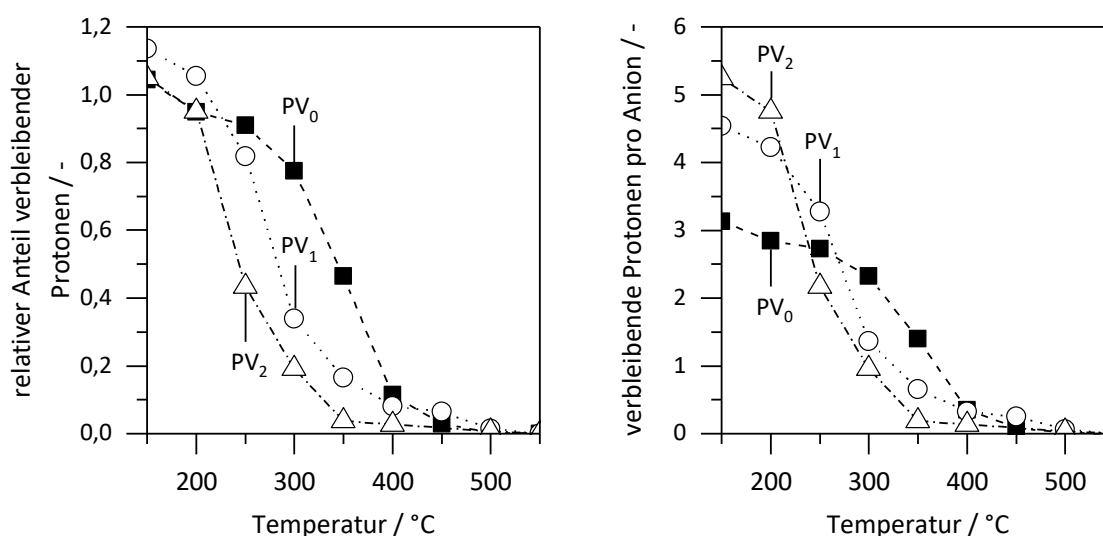


Abbildung 5.13: Relativer Anteil verbleibender Protonen (links) und absolut verbleibende Protonen pro Anion (rechts) der synthetisierten, reinen Heteropolysäuren in Abhängigkeit der Temperatur. Die Temperatur wurde jeweils in 50 K-Schritten erhöht und für drei Stunden gehalten. Der Stickstoffvolumenstrom betrug 100 ml min^{-1} . Werte größer als ein relativer Anteil von 1 repräsentieren noch vorhandenes Kristallwasser, der Wert 1 alle vollständig verbliebenen Protonen und der Wert 0 den vollständigen Verlust aller Protonen. Analog repräsentieren die Werte 3 (PV_0), 4 (PV_1) und 5 (PV_2) die jeweils vollständig verbliebenen Protonen pro Anion.

Ein Vergleich mit der Literatur ist für die drei Säuren nur eingeschränkt möglich, da nur sehr wenige Daten publiziert wurden. *Na et al.* erhielten mit der gleichen isothermen Messweise für PV_0 sehr ähnliche Ergebnisse, jedoch unterscheiden sich die experimentellen Daten punktuell [65]. Der größte Unterschied zeigt sich vor allem für Temperaturen ab 500 °C. Während *Na et al.* noch etwa ein halbes Proton pro Anion detektieren konnten, zeigen die eigenen Messungen einen nahezu vollständigen Protonenverlust (Abbildung 5.13). Da die Säuren im Rahmen dieser Arbeit in den katalytischen Experimenten solch hohen Temperaturen nicht ausgesetzt wurden, kann dieses Verhalten hier vernachlässigt werden. Hinsichtlich einer Nutzung für andere Reaktionen bei höheren Temperaturen sollte dies allerdings stets berücksichtigt werden.

Für PV_1 geben *Fournier et al.* bei nicht-isothermen TG-Experimenten einen Verlust der Protonen im Bereich von 270 bis 435 °C an [101]. Während sich auch in den hier durchgeführten

TG-Messungen ein ähnlicher Trend zeigt, bleibt eine genaue Differenzierung auf Grund der Messung mit konstanter Heizrampe und der damit verbundenen und oben beschriebenen Problematik außen vor. Während der angegebene Bereich bis 435 °C eine relativ hohe Stabilität suggeriert, muss doch berücksichtigt werden, dass die eigenen Messergebnisse schon bei 300 °C einen Verlust von über 60 % der Protonen nahelegen. Dies verdeutlicht weiterhin noch einmal die Notwendigkeit einer zielführenden Definition der thermischen Stabilität.

Für PV₂ konnten keinerlei Literaturangaben gefunden werden, welche einen aussagekräftigen Vergleich ermöglichen würden.

5.1.1.3 Säurestärke der reinen Heteropolysäuren

Für die Beschreibung der Säurestärke sind zunächst in Abbildung 5.14 die gemessenen TPD-Profile von Ammoniak für alle drei HPAs bei einer konstanten Heizrate von 12 K min⁻¹ abgebildet. Aus den Kurven lassen sich verschiedene Informationen ablesen: Alle HPAs zeigen hohe Desorptionstemperaturen, die auf eine hohe Acidität hinweisen und im Einklang mit Literaturwerten stehen [52, 57, 102]. Auffällig ist, dass sich das Maximum des Peaks für PV₁ bei den im Vergleich höchsten Temperaturen ausbildet, wenngleich die Desorption früher beginnt als bei PV₀. PV₂ hingegen zeigt sein Maximum bei geringeren Temperaturen als die beiden anderen Säuren. Dies spricht für eine erhöhte Acidität von PV₁, was aber im Widerspruch dazu steht, dass sich die Säurestärke mit steigendem Vanadiumgehalt verringern sollte. Die beobachtete Tendenz lässt sich auch bei einer Heizrate von 6 K min⁻¹ beobachten (vgl. Tabelle 5.5) und findet sich auch in Messungen von *Park et al.* wieder [102]. Gleichzeitig zeigt sich deutlich, dass eine Änderung der Heizrate starke Auswirkungen auf die detektierten Peakmaxima hat. So verringert sich die detektierte Temperatur um bis zu 40 K. Eine Bewertung der Acidität anhand dieser Peaktemperatur scheint demnach wenig aussagekräftig und ist maximal für grobe Einordnungen hilfreich.

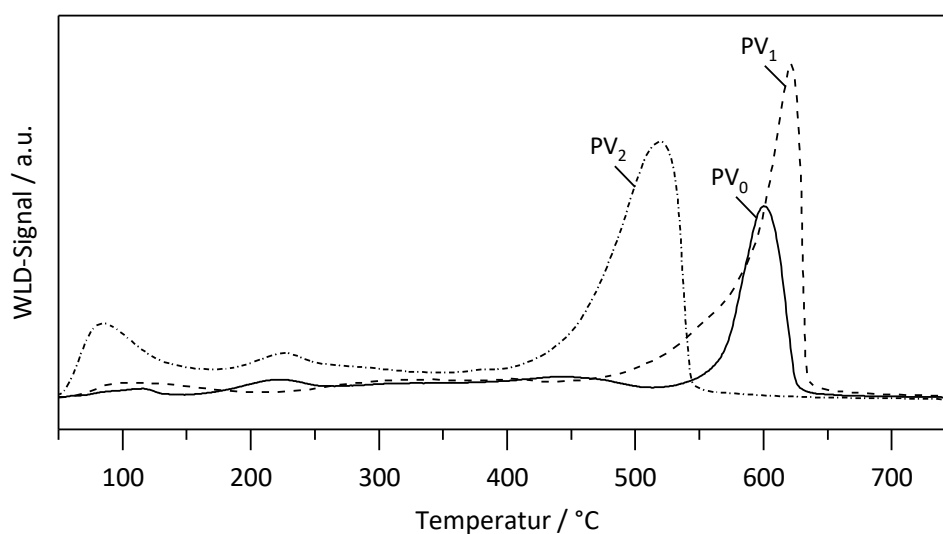


Abbildung 5.14: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Desorption von Ammoniak in Helium für PV₀, PV₁ und PV₂ bei gleicher Heizrate $\beta = 12 \text{ K min}^{-1}$ und $V_{\text{He}} = 50 \text{ ml min}^{-1} \text{ STP}$. Die Peakgrößen sind auf die jeweiligen Probemassen normiert.

Tabelle 5.5: Detektierte Temperaturmaxima T_{Peak} für die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak bei verschiedenen Heizraten.

HPA	T_{Peak} in °C ($\beta = 6 \text{ K min}^{-1}$)	T_{Peak} in °C ($\beta = 12 \text{ K min}^{-1}$)
PV ₀	569	600
PV ₁	584	622
PV ₂	549	562

Die Integration der Peakflächen unter Zuhilfenahme einer geeigneten Kalibrierung mit Ammoniak spiegelt hingegen relativ gut die quantitative Acidität wider. Unter der Annahme, dass ein Ammoniakmolekül mit einem Proton interagiert, zeigt sich, dass die detektierten Ammoniakmengen zufriedenstellend mit der theoretischen Anzahl an Protonen übereinstimmen (Tabelle 5.6). Trotz relativer Abweichungen von bis zu 24 % (PV₀) steigen die detektierten Mengen erwartungsgemäß mit steigendem Vanadiumgehalt an. Gleichzeitig ist zu beachten, dass die Säuren in reinem Zustand nur eine sehr geringe zugängliche Oberfläche besitzen. Es ist daher von einer Diffusion der Ammoniakmoleküle in die Bulkstruktur der HPAs auszugehen. Eine solche Diffusion ist nicht grundsätzlich für alle Probenmoleküle möglich, so dass die errechnete Protonenmenge nicht mit generell frei zugänglichen sauren Zentren gleichgesetzt werden kann.

Tabelle 5.6: Detektierte desorbierte Ammoniakmenge und theoretische Protonenmenge der reinen HPAs (Versuchsbedingungen siehe Abbildung 5.14).

HPA	Desorbierte Ammoniakmenge in mmol g _{HPA} ⁻¹	Theoretische Protonenmenge in mmol g _{HPA} ⁻¹
PV ₀	0,79	1,04
PV ₁	1,66	1,46
PV ₂	1,75	1,91

Betrachtet man die aus den Experimenten mit variierender Heizrate ermittelte Aktivierungsenergie der Ammoniakdesorption (Abbildung 5.15), so zeigt sich ein gänzlich anderes Bild. PV₂ hat die höchste Aktivierungsenergie, wohingegen PV₁ die mit Abstand geringste Aktivierungsenergie aufweist. Demnach müsste PV₂ die höchste Säurestärke und PV₁ die geringste besitzen. Beide Messungen führen zu einer widersprüchlichen Aussage hinsichtlich der Acidität. Eine stimmige Aussage kann dementsprechend mit Hilfe der Ammoniak-TPD zumindest für die reinen Säuren nicht getroffen werden. Eine Betrachtung der sauren Cäsium-Salze wird an späterer Stelle noch einmal kurz vorgenommen. Als mögliche Fehlerquellen lassen sich verschiedene Gründe identifizieren: So ist generell zu beachten, dass schon geringe Messabweichungen der Temperaturen einen hohen Einfluss auf die berechneten Aktivierungsenergien haben; weiterhin spiegeln die hohen Temperaturen Bereiche wider, in welchen sicher mit einer Zersetzung und folglich mit dem Verlust von Protonen zu rechnen ist (vgl. Abschnitt 5.1.1.2). Denkbar ist daher, dass sich Ammoniumsalze bilden, welche die vorliegenden Strukturen zunächst thermisch stabilisieren. Dann zeigt sich erst bei höheren

Temperaturen die thermische Zersetzung, in deren Folge auch Ammoniak desorbiert. Die temperaturprogrammierte Desorption mit Ammoniak ist demnach als Messverfahren zur Bestimmung der Stärke von sauren Zentren nur sehr bedingt geeignet, wenngleich die TPD-Analyse für viele saure Festkörper und auch für Hydrocrackkatalysatoren eine Standardmethode darstellt [4].

Als Messalternative bietet sich die Adsorption von Ammoniak oder vergleichbaren Probenmolekülen an. Die durch mikrokalorimetrische Messungen bestimmte Adsorptionswärme kann dabei als Maß für die Säurestärke dienen und wurde schon erfolgreich für PV_0 angewendet [54]. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil ergibt sich gleichzeitig durch die direkte Bestimmung der Anzahl saurer Zentren sowie die Möglichkeit, diese im Einzelnen hinsichtlich ihrer Säurestärke zu unterscheiden. Eine solche Messung konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

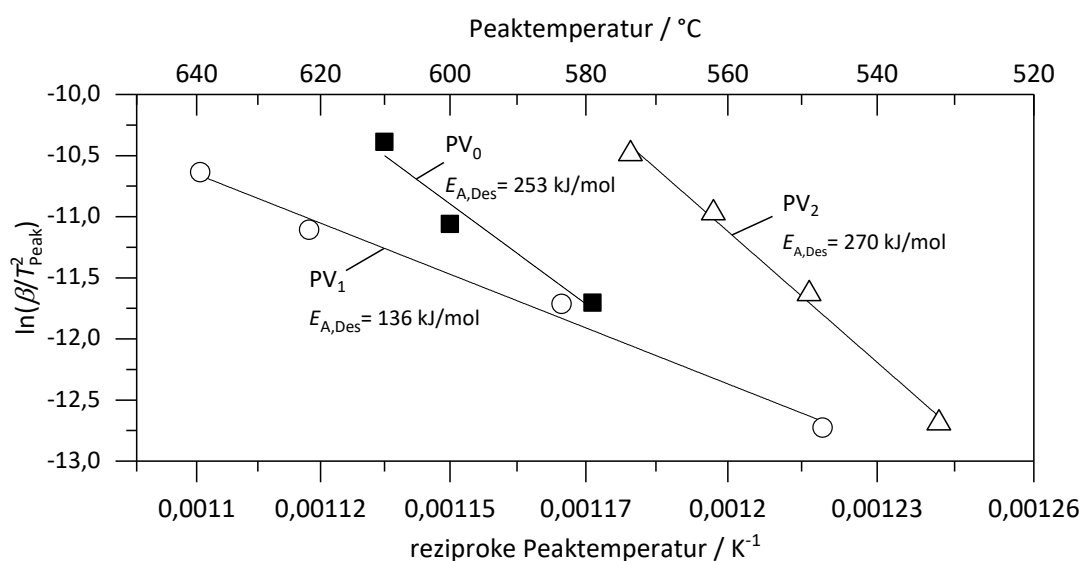


Abbildung 5.15: Ermittelte Peaktemperaturen und daraus abgeleitete Aktivierungsenergie der Desorption $E_{A,Des}$ für die drei untersuchten reinen Heteropolysäuren.

Um dennoch zumindest eine qualitative Aussage über die Säurestärke der einzelnen HPAs tätigen zu können, wurden noch die pH-Werte von wässrigen Lösungen der Säuren bestimmt. Dabei wurde einerseits der pH-Wert bei gleicher Anionenkonzentration und andererseits bei gleicher Konzentration der Protonen verglichen (Tabelle 5.7). Bei gleicher Konzentration an Anionen sinkt der pH-Wert systematisch mit steigendem Vanadiumgehalt der Säuren. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass gleichzeitig mehr Protonen dissoziieren können, welche vermutlich für die beobachtete Abnahme des pH-Wertes verantwortlich sind. Bei gleicher Konzentration von Protonen zeigt sich das gegenteilige Bild: Für PV_0 lässt sich der geringste und für PV_2 der höchste pH-Wert detektieren. Unter der Annahme, dass alle Protonen einer HPA gleiche Dissoziationskonstanten aufweisen, spricht dieses Verhalten für die erwartete Minderung der Acidität bei steigendem Vanadiumgehalt. Allerdings muss beachtet werden, dass diese Betrachtung streng genommen nur für wässrige Lösungen gültig ist und daher nur als qualitativer Indikator betrachtet werden kann. Eine Aussage über die Acidität im festen Zustand

ist so streng genommen nicht möglich. Da sie sich jedoch in gelöster und fester Form tendenziell ähnlich verhalten [51], wurde nachfolgend eine Abnahme der Säurestärke auch auf die festen HPAs übertragen. Eine Diskussion über die individuellen Säurestärken wird noch einmal bei Betrachtung der Selektivitäten im Rahmen der Hydrocrackingversuche durchgeführt.

Tabelle 5.7: Detektierte pH-Werte für alle drei reinen HPAs bei gleicher Anionenkonzentration sowie gleicher Konzentration der Protonen in der wässrigen Lösung.

HPA	pH-Wert bei gleicher Konzentration c_{Anion}	pH-Wert bei gleicher Konzentration c_{H^+}
PV ₀	1,98	2,17
PV ₁	1,88	2,23
PV ₂	1,81	2,25

5.1.2 Heteropoly-Cäsium-Salze als heterogene Katalysatoren

5.1.2.1 Spezifische Oberfläche der präparierten Cäsiumsalze

Wie in Abschnitt 2.3.3 bereits beschrieben, zeigen aus PV₀ gebildete Cäsiumsalze ab einem Cäsiumanteil von 2,5 Atomen pro Anion einen starken Anstieg ihrer spezifischen Oberfläche. In Abbildung 5.16 ist dieser Effekt noch einmal dargestellt. Da gleichzeitig die Protonenanzahl mit steigendem Cäsiumgehalt sinkt, ergibt sich ein Maximalwert für die theoretisch zugänglichen Oberflächenprotonen. Für PV₀-Salze liegt diese bei einem Cäsiumgehalt von 2,5 bei einem Wert von $20 \text{ mol m}^{-2} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-2}$.

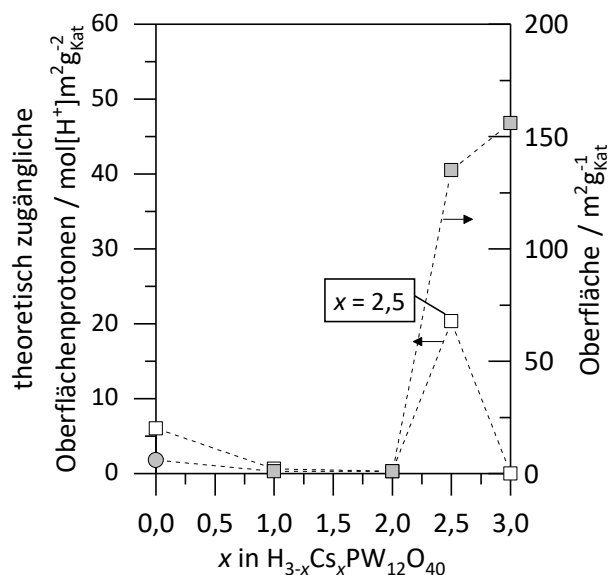


Abbildung 5.16: Theoretisch zugängliche Oberflächenprotonen von $\text{H}_{3-x}\text{Cs}_x\text{PV}_0\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ und zugehörige spezifische Oberfläche in Abhängigkeit des Cäsiumanteils. Die Angaben zur Oberfläche sind der Arbeit von Mizuno entnommen [53].

In Abbildung 5.17 sind im Vergleich dazu die Oberflächen verschiedener Cäsiumsalze für PV₁ und PV₂ in Abhängigkeit des Gehalts an Cäsium-Ionen pro Anion dargestellt. Für beide HPAs kann zunächst ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Während die reinen Säuren eine sehr geringe Oberfläche von nur wenigen Quadratmetern besitzen, steigt in beiden Fällen ab einem Anteil von etwa 2 Cäsium-Ionen pro Anion die Oberfläche stark an. Die PV₁-Salze zeigen dabei einen Anstieg der Oberfläche bis oberhalb von 150 m² g_{Kat}⁻¹, was sich mit den PV₀-Salzen vergleichen lässt. Die Salze von PV₂ hingegen bilden nur eine maximale Oberfläche von etwa 80 m² g_{Kat}⁻¹ bei etwa 3 Cäsium-Ionen pro Anion aus. Danach ist sogar ein Rückgang der Oberfläche festzustellen. Hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche scheinen dementsprechend die aus PV₂ abgeleiteten Salze grundsätzlich schlechter als heterogene Katalysatoren geeignet zu sein.

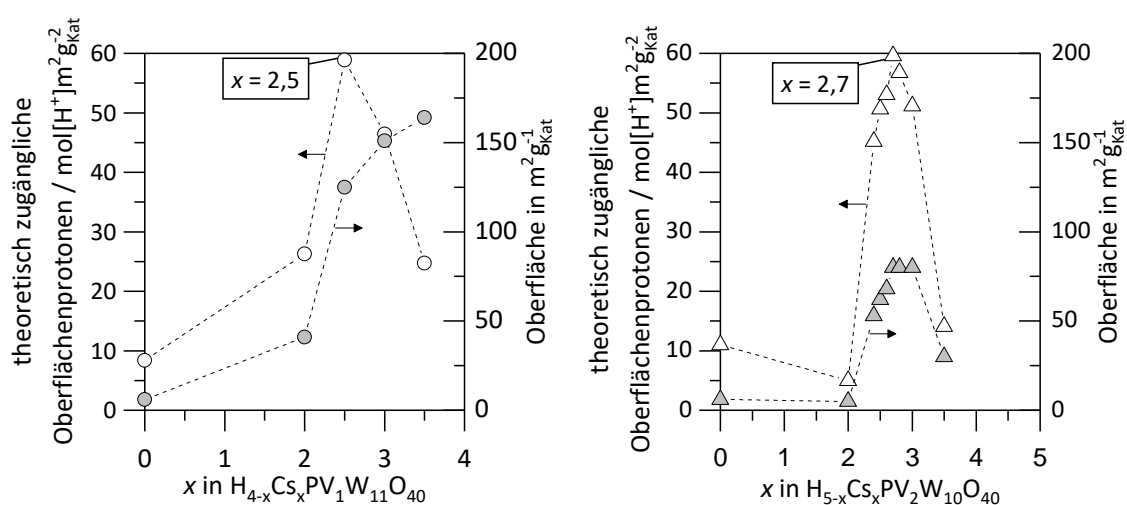


Abbildung 5.17: Theoretisch zugängliche Oberflächenprotonen von H_{4-x}Cs_xPV₁W₁₁O₄₀ und H_{5-x}Cs_xPV₂W₁₀O₄₀ und ihre zugehörigen Oberflächen in Abhängigkeit des jeweiligen Cäsiumanteils.

Hinsichtlich ihrer theoretisch zugänglichen Oberflächenprotonen zeigen jedoch PV₁ und PV₂ einen vergleichbar hohen Maximalwert von etwa 60 mol m² g_{Kat}⁻². Dieser übersteigt das für PV₀ erhaltene Maximum deutlich und ist letztlich auf den erhöhten Protonengehalt zurückzuführen. Für die PV₂-Salze lässt sich jedoch schließen, dass zwar im Optimum eine theoretisch hohe Anzahl an Protonen zur Verfügung steht, jedoch auf Grund der geringeren Oberfläche auch eine höhere Dichte dieser sauren Zentren vorherrschen muss. Es ist daher denkbar, dass diese Dichte einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer katalysierten Reaktion ausübt. Andererseits ist nicht auszuschließen, dass je nach Probenmolekül räumliche Überlagerungen auftreten, so dass nicht alle aktiven Zentren effektiv genutzt werden können. Allerdings ist der Einfluss nicht ohne weiteres zu bestimmen, da die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit beispielsweise auch von der Säurestärke abhängen kann. Insgesamt betrachtet sollten die beiden Salze Cs_{2,5}PV₁ und Cs_{2,7}PV₂ beide als heterogene Katalysatoren nutzbar sein und ähnliche Vorteile bieten, wie es für Cs_{2,5}PV₀ vielfach beobachtet wurde.

5.1.2.2 Synthetisierte Katalysatoren zur Verwendung in Hydrocrackversuchen

Auf Basis der im vorigen Kapitel ermittelten optimalen Cäsiumanteile wurden Katalysatoren synthetisiert und diese abschließend noch einmal auf ihre Gesamt- und Mikroporenoberfläche ($d_{\text{Pore}} < 2 \text{ nm}$), den Platingehalt und die vorliegende Platindispersion untersucht.

Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Alle dotierten HPA-Katalysatoren zeigen zunächst eine geringere Oberfläche als im undotierten Zustand. Weiterhin ist die Oberfläche in allen Fällen im Vergleich mit dem Referenz-Katalysator Pt/H-Y erwartungsgemäß deutlich geringer. Besonders Pt/Cs_{2,7}PV₂ zeigt jedoch nur noch einen geringen Wert von etwa $36 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ und somit fast nur noch die Hälfte der zuvor experimentell bestimmten Oberfläche. Zudem zeigt sich hier ein vergleichsweise hoher Anteil der Mikroporenoberfläche von $30 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$. Dies ist für den Referenzkatalysator Pt H-Y jedoch auch der Fall.

Die Messungen zur Platindotierung sind für Pt/Cs_{2,5}PV₀, Pt/Cs_{2,5}PV₁ sowie den Zeolithen zufriedenstellend. Die erwartete Zielmenge an Platin von einem Gew.-% konnte in allen drei Fällen fast genau eingestellt werden, und auch die Dispersionen sind in allen Fällen ausreichend hoch, um katalytische Aktivität zu gewährleisten. Für Pt/Cs_{2,7}PV₂ hingegen konnte jedoch nur eine deutlich geringere Platinmenge als erwartet bestimmt werden, und auch die daraus abgeleitete Platindispersion beträgt nur etwa 1 %. Unter Annahme sphärischer Platinpartikel würde dies einer Partikelgröße von etwa 450 nm entsprechen, was physikalisch wenig plausibel ist. Als Grund lässt sich eine Verstopfung der Poren bzw. des Volumens dieser Poren mit Platinpartikeln annehmen. Daraus resultieren eine geringe Erreichbarkeit des Platins während der Dispersionsmessung und gleichzeitig eine geringere spezifische Oberfläche des Katalysators. Weiterhin ist denkbar, dass sich das Platin unter diesen Bedingungen schlecht aus den Poren lösen lässt, was den experimentell bestimmten geringen Gesamtplatingehalt der ICP-Messung erklärt. Allerdings konnte abschließend kein genauer Grund für das beobachtete Phänomen gefunden werden. Weitere Untersuchungen zur Dispersion und Variationen der Platindotierung des Katalysators ließen keinerlei weitere Rückschlüsse auf die Ursachen zu. Beide Beobachtungen ließen sich allerdings stets qualitativ reproduzieren. Als Konsequenz ist für Pt/Cs_{2,7}PV₂ während der Hydrocrackingversuche mit einer eingeschränkten Hydrierfähigkeit zu rechnen, welche sich auf die Aktivität, aber auch die Selektivität auswirken kann.

Tabelle 5.8: Chemische Zusammensetzung, Oberfläche, gemessene Platinbeladung und Platindispersion für die synthetisierten und genutzten Hydrocrackkatalysatoren.

Katalysator	Chemische Zusammensetzung	Gesamt- und Mikroporenoberfläche / $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$	Platingehalt / Gew.-%	Platin-Dispersion / %
Pt/Cs _{2,5} PV ₀	Cs _{2,5} H _{0,5} PV ₀ W ₁₂ O ₄₀	89 / 41	0,97	32
Pt/Cs _{2,5} PV ₁	Cs _{2,5} H _{1,5} PV ₁ W ₁₁ O ₄₀	101 / 44	1,02	73
Pt/Cs _{2,7} PV ₂	Cs _{2,7} H _{2,3} PV ₂ W ₁₀ O ₄₀	36 / 30	0,35	1
Pt/H-Y	Si:Al = 5,5	575 / 530	1,0	66

Abschließend wurden die fertigen HPA-Katalysatoren noch einmal hinsichtlich ihrer **Säurestärke** untersucht. Hierfür wurden sie noch einmal einer temperaturprogrammierten NH_3 -Desorption bei gleicher Heizrate, wie zuvor beschrieben, unterzogen. Die festgestellten TPD-Profile sind in Abbildung 5.18 wiedergegeben.

Alle Katalysatoren zeigen bei etwa 100 °C einen ausgeprägten Peak, der physisorbiertem Ammoniak zugeordnet werden kann. Dieses kann im Gegensatz zu den reinen HPAs auf der nun vergrößerten Oberfläche adsorbieren und muss nicht in die Struktur eindringen. Nachfolgend zeigen die Katalysatoren zunehmend breite Peaks, was nur noch qualitative Aussagen zulässt. Für $\text{Pt}/\text{Cs}_{2,7}\text{PV}_2$ lässt sich über einen weiten Temperaturbereich Desorption feststellen, was verschieden starke saure Zentren nahelegt. Die Ammoniakdesorption beginnt bereits ab 450 °C abzunehmen, was für die geringste Acidität unter den dargestellten Verbindungen spricht. Der schwach ausgeprägte Peak bei 670 °C wurde nicht weiter untersucht und auch keiner besonderen Acidität zugeschrieben. Ein sehr definierter Anteil stark saurer Zentren, für den der Peak repräsentativ sein könnte, erscheint eher unwahrscheinlich.

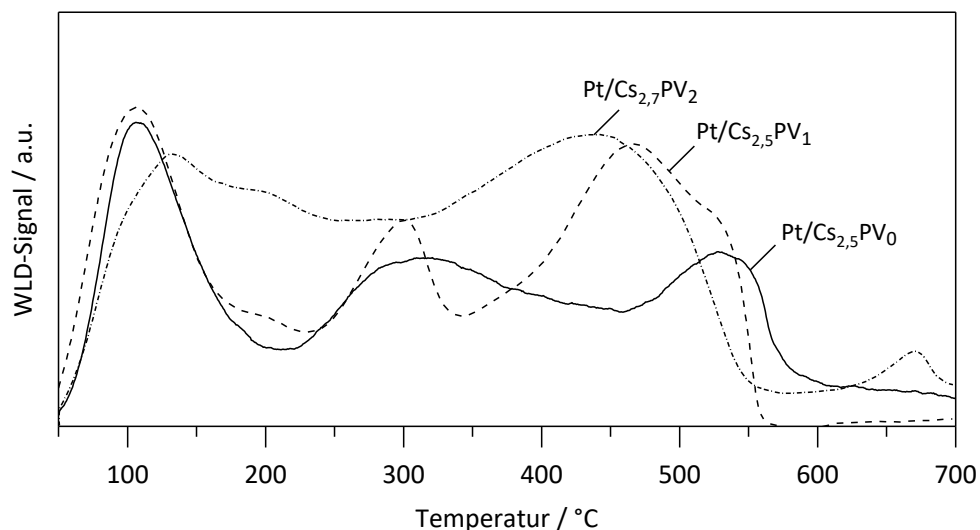


Abbildung 5.18: Temperaturprogrammierte NH_3 -Desorption für $\text{Pt}/\text{Cs}_{2,5}\text{PV}_0$, $\text{Pt}/\text{Cs}_{2,5}\text{PV}_1$ und $\text{Pt}/\text{Cs}_{2,7}\text{PV}_2$ bei einer konstanten Heizrate von $\beta = 12\text{ K min}^{-1}$ und $V_{\text{He}} = 50\text{ ml min}^{-1}\text{ STP}$. Die Peakgrößen sind auf die jeweiligen Probemassen normiert.

$\text{Pt}/\text{Cs}_{2,5}\text{PV}_1$ zeigt sowohl bei 300 °C als auch bei 480 °C Peaks, welche wiederum verschieden starken Zentren zugeordnet werden können. Der zweite Peak, welcher sich qualitativ stärker sauren Zentren zuweisen lässt, ordnet sich dabei zwischen den entsprechenden Peaks von $\text{Pt}/\text{Cs}_{2,7}\text{PV}_2$ und $\text{Pt}/\text{Cs}_{2,5}\text{PV}_0$ ein.

$\text{Pt}/\text{Cs}_{2,5}\text{PV}_0$ besitzt bei etwa 540 °C den am besten ausgebildeten Peak und damit, wie erwartet, auch die tendenziell höchste Säurestärke. Die Integration dieses Peaks ergab eine Ammoniakmenge von etwa $0,145\text{ mmol g}_{\text{HPA}}^{-1}$ bei einem Erwartungswert von $0,156\text{ mmol g}_{\text{HPA}}^{-1}$ und passt auch entsprechend gut mit Literaturwerten überein [54]. Für die beiden Vanadiumhaltigen HPAs wurde auf Grund der weit auseinanderliegenden Peakgrenzen auf eine Integration verzichtet. Nimmt man an, dass alle Zentren erreicht werden können, ergeben sich jedoch

theoretische Werte von 470 (Pt/Cs_{2,5}PV₁) und 740 mmol g_{HPA}⁻¹ (Pt/Cs_{2,7}PV₂). Die Anzahl saurer Zentren des Zeoliths lag im Vergleich laut Herstellerangabe bei etwa 700 mmol g⁻¹.

Zusammenfassend lassen sich auch für die betrachteten fertigen Katalysatoren nur schwer klare Aussagen über Art und Stärke der sauren Zentren treffen, doch zeigt sich zumindest deutlich, dass die Ammoniakdesorption mit steigendem Vanadiumgehalt bei geringeren Temperaturen endet, was zumindest tendenziell für eine Abnahme der Acidität spricht. Weiterhin sind die betrachteten Peaks bei den jeweiligen Temperaturen systematisch geringer als die, die unter gleichen Bedingungen für reine Säuren experimentell beobachtet wurden (vgl. Abbildung 5.14). Dies spricht für eine generell geringere Acidität der Salze im Vergleich zu den korrespondierenden reinen Säuren. Abschließend lässt sich festhalten, dass auch für die sauren Cäsiumsalze eine mikrokalorimetrische Untersuchung genaueren Aufschluss über die Menge und Qualität der sauren Zentren geben könnte und für weitere Untersuchungen als erstrebenswert anzusehen ist.

5.2 Hydrocracken linearer Kohlenwasserstoffe

Im diesem Kapitel werden die Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eignung für das Hydrocracken beschrieben. Dazu werden im ersten Abschnitt die beobachteten Anfangsaktivitäten aller genutzten Katalysatoren erläutert. Darüber hinaus werden der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Deaktivierung und Regeneration der HPA-basierten Katalysatoren näher untersucht.

Der zweite Teil des Kapitels befasst sich vor allem mit der Betrachtung der einzelnen Katalysatoren hinsichtlich ihrer Selektivität. Dabei wird auch der Einfluss des Edukts sowie der Reaktionsbedingungen auf die Selektivität diskutiert. Im Vordergrund steht dabei stets das Verhalten der Katalysatoren bezogen auf „ideales“ Hydrocracken.

5.2.1 Untersuchungen zur Aktivität der Hydrocracking-Katalysatoren

5.2.1.1 Ermittelte Anfangsaktivitäten der Katalysatoren

Zunächst wurden für alle synthetisierten Katalysatoren massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Reaktionstemperaturen ermittelt, um die Anfangsaktivitäten für alle getesteten Katalysatoren entsprechend vergleichen zu können. In Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 sind diese für n-Hexatriacontan (n-C₃₆) als Modellwachs sowie n-Hexadecan (n-C₁₆) als Modellflüssigkeit wiedergegeben. Der Katalysator Pt/Cs_{2,5}PV₁ wurde hier nur für n-Hexatriacontan vermessen. Weiterhin wurden alle Katalysatoren noch einmal als Salz mit entsprechendem Gehalt an Cäsium-Ionen pro Anionen, jedoch ohne Platindotierung bei den Versuchsbedingungen vermessen, die zuvor zu einem Umsatz von mindestens 50 % führten. Keines der Salze war unter diesen Bedingungen katalytisch aktiv und zeigte überhaupt signifikant messbaren Umsatz. Dies bestätigt den postulierten bifunktionellen Mechanismus, in welchem zunächst Olefine gebildet werden, die dann an sauren Zentren in Form von Carbeniumionen adsorbieren. Die Bildung dieser Carbeniumionen über Carboniumionen (formal fünffach koordinierter Kohlenstoff) spielt demnach bei den

betrachteten Temperaturen keinerlei Rolle, und eine Hydrier- bzw. Dehydrier-komponente ist demnach zwingend nötig.

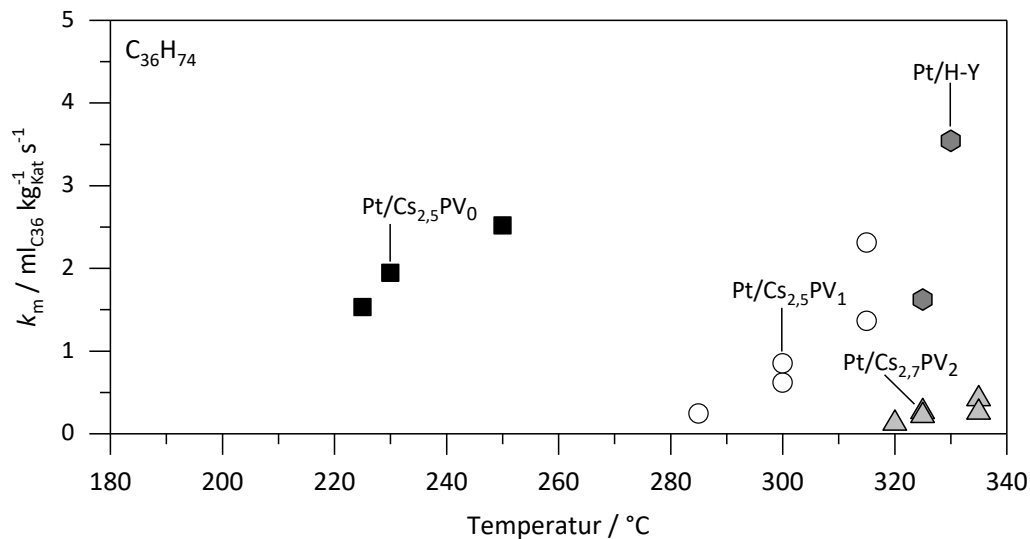


Abbildung 5.19: Ermittelte massenbezogene Geschwindigkeitskonstanten k_m für das Hydrocracken von n-Hexatriacontan für die untersuchten Katalysatoren Pt/Cs_{2,5}PV₀, Pt/Cs_{2,5}PV₁, Pt/Cs_{2,7}PV₂ und Pt/H-Y in Abhängigkeit der Prozesstemperatur. Der Gesamtdruck betrug in allen Fällen 60 bar. Zugehörige Prozessparameter und detektierten Umsätze sind in Anhang A.2.3/Tabelle A.7 gesammelt angegeben.

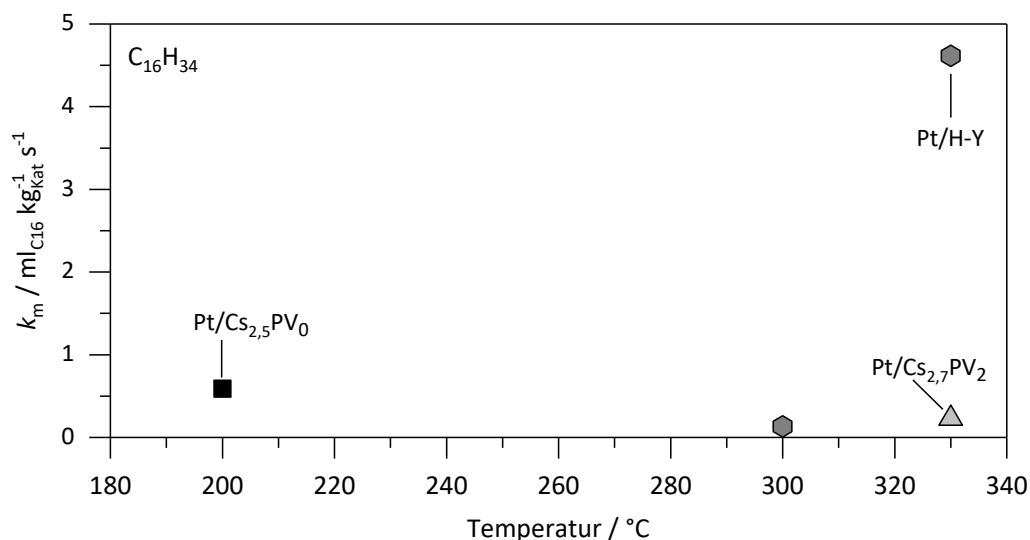


Abbildung 5.20: Ermittelte massenbezogene Geschwindigkeitskonstanten k_m für das Hydrocracken von n-Hexadecan für die untersuchten Katalysatoren Pt/Cs_{2,5}PV₀, Pt/Cs_{2,7}PV₂ und Pt/H-Y in Abhängigkeit der Prozesstemperatur. Der Gesamtdruck betrug in allen Fällen 60 bar. Der Katalysator Pt/Cs_{2,5}PV₁ wurde in diesem Fall nicht näher untersucht. Zugehörige Prozessparameter und Umsätze finden sich gesammelt in Anhang A.2.3/Tabelle A.8.

Für die eigentlichen Katalysatoren zeigt sich der Trend, dass mit steigendem Vanadiumgehalt die Reaktionsgeschwindigkeit stark abnimmt, beziehungsweise sich die nötige Reaktionstemperatur für eine vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht. Pt/Cs_{2,5}PV₀ zeigt im Vergleich zu

allen anderen Katalysatoren die höchste Aktivität und kann schon bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C genutzt werden. Im direkten Vergleich mit dem zeolithischen Referenzkatalysator kann Pt/Cs_{2,5}PV₀ demnach bei etwa 100 K niedrigeren Temperaturen eingesetzt werden, um eine vergleichbare Aktivität zu erzielen. Pt/Cs_{2,5}PV₁ übertrifft die Aktivität des Zeolithen noch leicht, während Pt/Cs_{2,7}PV₂ fast um das zehnfache weniger aktiv ist. Die relativen detektierten Reaktionsgeschwindigkeiten korrelieren gut mit der angenommenen Acidität der einzelnen Säuren. Für Pt/Cs_{2,5}PV₀, welches auch die Säurestärke des Zeolithen übertrifft, ist demnach bei einem ausreichenden Hd/Ac-Verhältnis auch die höchste Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten [32]. Der Einfluss der hohen Acidität spiegelt sich in diesem Fall insbesondere dadurch wider, dass Pt/Cs_{2,5}PV₀ im Vergleich zum zeolithischen Katalysator bei ähnlicher Platindispersion über eine deutlich geringere Anzahl saurer Zentren verfügt. Gleichzeitig ist die Gleichgewichtskonzentration an Olefinen bei niedrigen Temperaturen geringer [27], was folglich zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Die experimentell beobachtete Abnahme der Aktivität der beiden Vanadium-haltigen Katalysatoren spricht in diesem Kontext für eine erwünschte verminderte Säurestärke, da die absolute Anzahl saurer Zentren hier zunimmt. Allerdings ist anzunehmen, dass insbesondere für Pt/Cs_{2,7}PV₂ die geringere Oberfläche sowie die sehr geringe Platindispersion eine negative Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit entfalten. Die Abnahme der Acidität soll später noch einmal im Zusammenhang mit den beobachteten Selektivitäten diskutiert werden.

Es ist weiterhin auffällig, dass für die HPA-Katalysatoren mit ansteigender Temperatur kein exponentieller Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius zu beobachten ist. Dies lässt auf eine Deaktivierung bei höheren Temperaturen schließen und wird dementsprechend noch einmal im Rahmen der Wiederholungsversuche diskutiert.

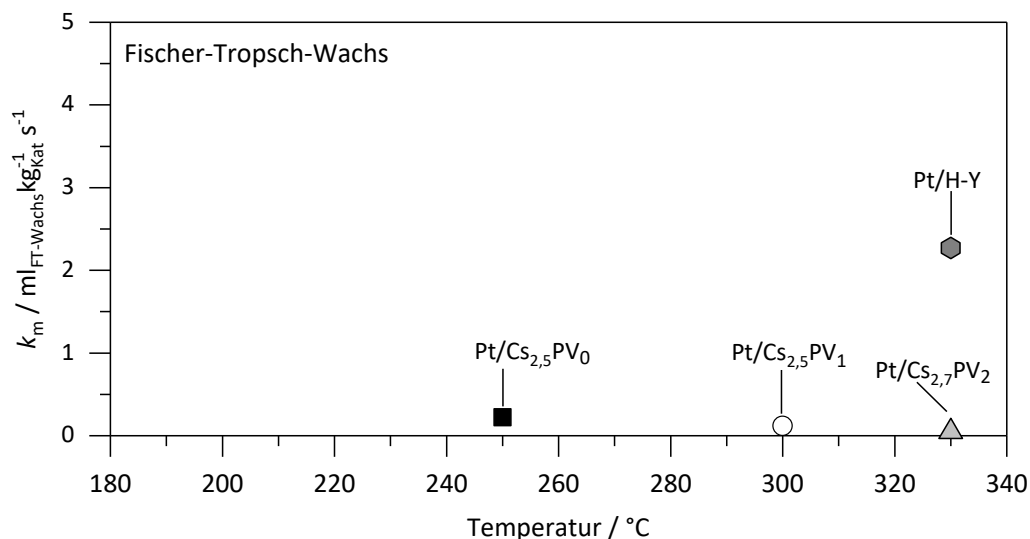


Abbildung 5.21: Massenbezogene Geschwindigkeitskonstanten k_m für das Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Wachs für die untersuchten Katalysatoren Pt/Cs_{2,5}PV₀, Pt/Cs_{2,7}PV₂ und Pt/H-Y in Abhängigkeit der Prozesstemperatur. Der Gesamtdruck betrug stets 60 bar. Die Katalysatoren kamen stets unbenutzt zum Einsatz. Die Prozessparameter sind in Anhang A.2.3/Tabelle A.8 gesammelt angegeben.

Wird reales Fischer-Tropsch-Wachs als Edukt eingesetzt, so verhalten sich die Katalysatoren genauso wie im Falle der beiden Modellkohlenwasserstoffe (Abbildung 5.21). Allerdings ist durch die Vielzahl der gecrackten Kohlenwasserstoffe aus dem FTS-Wachs eine kinetische Beschreibung komplex und schwierig zu ermitteln. Deshalb werden in der Berechnung des Umsatzes alle im Fischer-Tropsch-Wachs vorhandenen Stoffe vereinfachend als gleichwertig behandelt und demnach keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Kettenlängen unterstellt. Die angegebenen Daten dürfen daher nur rein qualitativ betrachtet werden und liefern vielmehr nur eine Bestätigung des schon zuvor beobachteten Verhaltens.

5.2.1.2 Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Um den Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden Versuche mit n-Hexadecan und den Katalysatoren Pt/Cs_{2,5}PV₀ sowie Pt/Cs_{2,7}PV₂ bei Drücken zwischen 30 und 90 bar durchgeführt. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind für diese Versuchsreihe in Abbildung 5.22 angegeben. Wie in Abschnitt 4.3.3 bereits erläutert, wurde im reaktionskinetischen Ansatz zunächst keine Konzentrationsabhängigkeit des Wasserstoffs berücksichtigt, da nahezu alle Versuche bei einem Gesamtdruck von 60 bar durchgeführt wurden. Ausgehend vom Massenwirkungsgesetz sollte sich jedoch auch die Gleichgewichtskonzentration der Olefine umgekehrt proportional zur Änderung des Wasserstoffpartialdrucks verändern. Nimmt man an, dass der Katalysator eine genügend hohe Hydrieraktivität besitzt, so sollte sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zum Wasserstoffpartialdruck ändern. Kinetische Limitierungen sind hierbei auszuschließen.

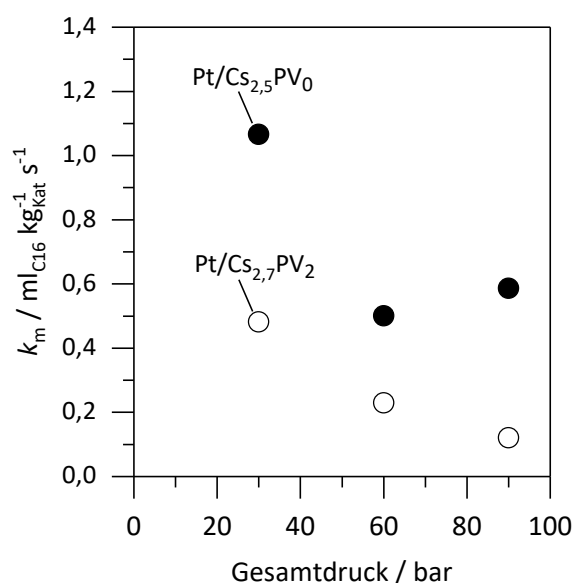


Abbildung 5.22: Ermittelte massenbezogene Geschwindigkeitskonstanten k_m für das Hydrocracken von n-Hexadecan für die untersuchten Katalysatoren Pt/Cs_{2,5}PV₀ und Pt/Cs_{2,7}PV₂ in Abhängigkeit des Gesamtdrucks. Die Prozesstemperaturen betragen 200 (Pt/Cs_{2,5}PV₀) beziehungsweise 330 °C (Pt/Cs_{2,7}PV₂), und es wurde stets frischer Katalysator genutzt. Die zugehörigen Prozessparameter und detektierten Umsätze sind in Anhang A.2.3/Tabelle A.8 gesammelt angegeben.

Pt/Cs_{2,7}PV₂ bildet dieses erwartete Verhalten relativ gut ab. Ausgehend von der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 60 bar verdoppelt sich die Reaktionsrate, wenn der Druck halbiert wird. Wird der Druck erhöht, so zeigt sich die erwartete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch im Falle von Pt/Cs_{2,5}PV₀ führt eine Verringerung des H₂-Partialdrucks zwar zunächst zur erwarteten Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, allerdings steigt sie auch bei Erhöhung des H₂-Partialdrucks unerwartet an. Es muss also für den Katalysator Pt/Cs_{2,5}PV₀ davon ausgegangen werden, dass die Wasserstoffkonzentration bei einem Gesamtdruck von 90 bar einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Wie in Abschnitt 2.1.2.3 erläutert, spielt der Wasserstoffpartialdruck eine wesentliche Rolle bei der Hydrierung der Reaktionsprodukte. Ist dieser zu gering, so kommt es zu einer Koksbildung, die zu einer Katalysatordeaktivierung führt. Es wurde daher zunächst angenommen, dass Pt/Cs_{2,5}PV₀ bei einem Gesamtdruck von 90 bar eine geringere Koksbildung zeigt als bei niedrigeren Drücken und dementsprechend eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zeigt als bei 60 bar. Um eine Koksbildung und damit eine Deaktivierung des Katalysators experimentell zu bestätigen, wurden daher Wiederholungsversuche durchgeführt. Diese Versuche werden im nachfolgenden Kapitel näher beschrieben. Allerdings sollten zukünftige Untersuchungen sowohl stationär als auch im Hinblick auf das Massenverhältnis von Kohlenwasserstoff- und Wasserstoff-Feedstrom durchgeführt werden.

5.2.2 Deaktivierung und Regeneration der Katalysatoren

Um eine eventuell auftretende Deaktivierung der Katalysatoren zu ermitteln, wurden diese in aufeinanderfolgenden Versuchen mehrmals bei gleichen Reaktionsbedingungen verwendet. Hierfür wurden sie nach jedem Versuch bei 90 °C getrocknet und anschließend wieder mit frischem, unverbrauchtem Edukt erneut eingesetzt. Um die Katalysatoren zu vergleichen, wurden die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten jeweils auf den zu Beginn ermittelten Wert des frischen Katalysators bezogen. Weiterhin diente nicht die modifizierte Verweilzeit als Maß für die fortschreitende Reaktionszeit, sondern die hierfür eingeführte massenbezogene Wechselzahl ($m_{C_{16},cracked} m_{Kat}^{-1}$). Mit dieser Größe ist es möglich, eine Deaktivierung als Funktion der schon katalysierten Crackreaktionen der Katalysatoren für jeden einzelnen Katalysator zu vergleichen.

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 5.23 angegeben. Sowohl für die beiden HPA- als auch für den Referenzkatalysator (Pt/H-Y) ist eine Deaktivierung deutlich zu erkennen. Der Katalysator Pt/Cs_{2,7}PV₂ ist hiervon am stärksten betroffen; schon beim zweiten Versuch zeigt er nur noch rund 90 % seiner Anfangsaktivität. Für Pt/Cs_{2,5}PV₀ hingegen nimmt die Aktivität kurzzeitig zu und fällt dann ebenfalls ab. Der Zeolith als Referenzkatalysator verliert seine Aktivität im Vergleich mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ erst nach der doppelten Menge an umgesetzttem Edukt und zeigt somit unter allen verwendeten Katalysatoren die geringste Deaktivierung.

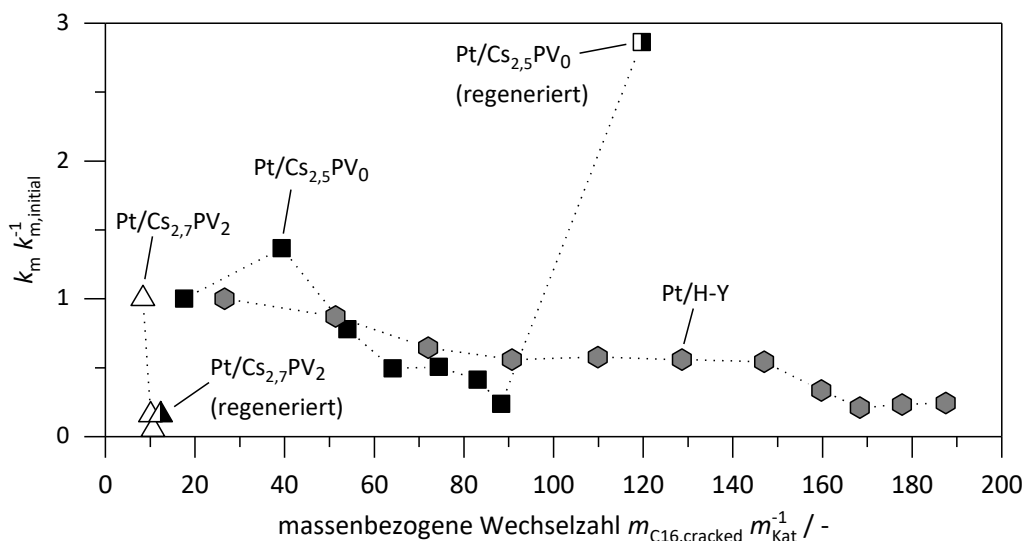


Abbildung 5.23: Relative Geschwindigkeitskonstanten bei wiederholter Nutzung der Katalysatoren in Abhängigkeit der massenbezogenen Wechselzahl. Halb gefüllte Symbole kennzeichnen Versuche, welche mit zuvor mit Sauerstoff regeneriertem Katalysator durchgeführt wurden. Die jeweiligen Prozesstemperaturen betragen 200 °C (Pt/Cs_{2,5}PV₀) bzw. 330 °C (Pt/Cs_{2,7}PV₂, Pt/H-Y). Der Gesamtdruck betrug in allen Fällen 60 bar. Die Regeneration der Katalysatoren wurde bei 330 °C mit 5 Vol.-% O₂ in Stickstoff für 5 h durchgeführt. Die zugehörigen detektierten Umsätze und Verweilzeiten sind in Anhang A.2.3/Tabelle A.9 angegeben.

Die beiden HPA-Katalysatoren wurden nach Beendigung der Versuche getrocknet, dem Reaktor entnommen und dann hinsichtlich ihrer Oberfläche und einer möglichen Verkokung untersucht. Die thermogravimetrische Analyse, die unter (synthetischer) Luftatmosphäre durchgeführt wurde, ergab für beide Stoffe einen deutlichen Massenverlust zwischen 200 und 500 °C (Abbildung 5.24 und Abbildung 5.25). Dieser Massenverlust kann der Oxidation von Koks zugeordnet werden, was durch Literaturangaben zum Koksabbrand von Pt/Cs_{2,5}PV₀ nach Durchführung anderer säure-katalysierter Reaktionen bestätigt wird [103]. Weiterhin wurde in den Recyclingversuchen stets mit n-Hexadecan gearbeitet, und eine Oxidation dieses Edukts oder kürzerkettiger Kohlenwasserstoffe ist bei Temperaturen oberhalb von 300 °C nicht mehr zu erwarten und wurde daher bei 200 °C als abgeschlossen erachtet. Die experimentell ermittelte Verkleinerung der spezifischen Oberfläche (Tabelle 5.9) spricht weiter für eine Beladung mit Koks. In Folge der Verkokung sinkt die zugängliche Oberfläche der Katalysatoren und es ist der detektierte Rückgang der Katalysatoraktivität zu beobachten.

Insgesamt ließ sich für Pt/Cs_{2,5}PV₀ etwa 2 Gew.-% und für Pt/Cs_{2,7}PV₂ etwa 3 Gew.-% Koks detektieren. Dabei fällt deutlich auf, dass für Pt/Cs_{2,7}PV₂ schon bei 400 °C keinerlei Abbrand mehr festzustellen ist; für Pt/Cs_{2,5}PV₀ hingegen ist dieser erst bei ca. 500 °C beendet (Abbildung 5.23 und Abbildung 5.24). Es ist daher davon auszugehen, dass verschiedene Koksarten mit verschiedenen Molekulargewichten und einem unterschiedlichen Abbrandverhalten vorliegen. Für Pt/Cs_{2,5}PV₀ liegt demnach eine höhermolekulare Spezies vor, für welche auch höhere Temperaturen zur Oxidation nötig sind. Eine mögliche Ursache zur Bildung verschiedener

Koksarten lässt sich anhand der Produktselektivitäten der beiden Katalysatoren erklären und wird daher noch einmal später in diesem Kontext erläutert.

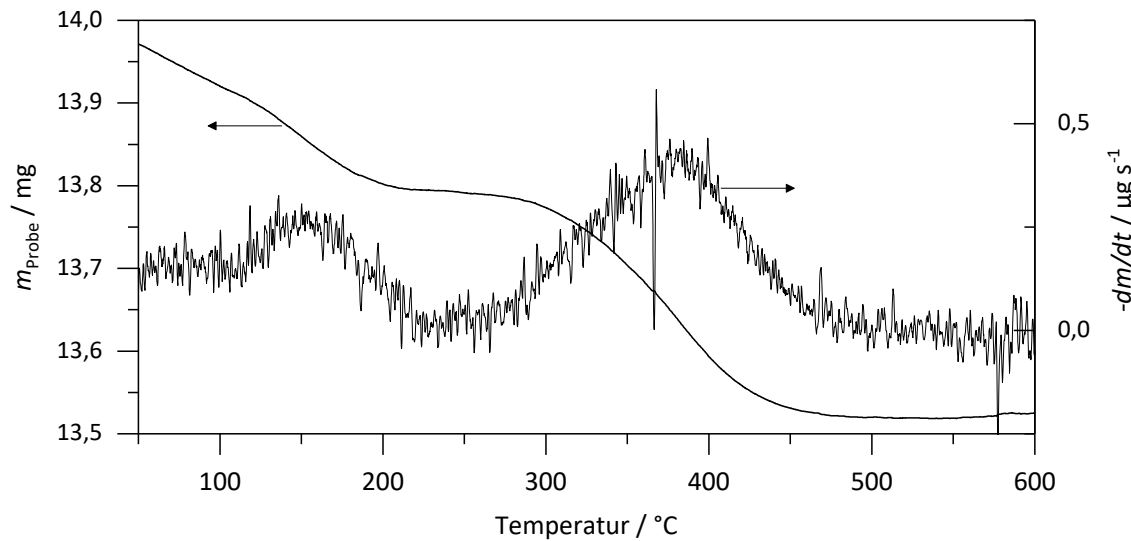


Abbildung 5.24: Probenmasse und differentielle Massenabnahme für den Pt/Cs_{2,5}PV₀-Katalysator in Abhängigkeit der Proben­temperatur zur Bestimmung der Koks­beladung ($\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$, $V_{\text{N}_2} = 200 \text{ ml min}^{-1} \text{ NTP}$ und $V_{\text{O}_2} = 50 \text{ ml min}^{-1} \text{ NTP}$)

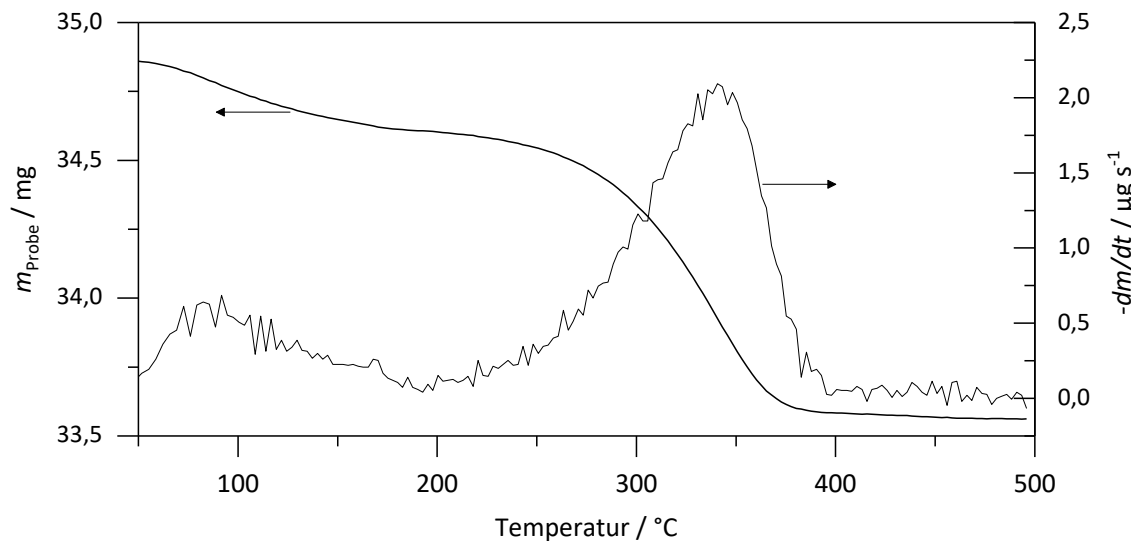


Abbildung 5.25: Probenmasse und differentielle Massenabnahme für den Pt/Cs_{2,7}PV₂-Katalysator in Abhängigkeit der Proben­temperatur zur Bestimmung der Koks­beladung ($\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$, $V_{\text{N}_2} = 200 \text{ ml min}^{-1} \text{ NTP}$ und $V_{\text{O}_2} = 50 \text{ ml min}^{-1} \text{ NTP}$).

Um genauere Aussagen darüber zu erhalten, ob und wie die benutzten Katalysatoren regeneriert werden können, wurden diese nachfolgend bei verschiedenen konstanten Temperaturen hinsichtlich ihres Abbrandverhaltens untersucht und auch die spezifische Oberfläche bestimmt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 5.9 angegeben. Zunächst zeigt sich, dass für Pt/Cs_{2,5}PV₀ eine Temperatur von 300 °C nötig ist, um nach fünf Stunden sämtlichen Koks abzubrennen. Bei einer Behandlung mit 290 °C sind hingegen noch Koksreste zu detektieren. Während der frische

Katalysator eine spezifische Oberfläche von $94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist, besitzt er nach den Recyclingexperimenten und anschließender Regeneration nur mehr eine spezifische Oberfläche von $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dabei ist vor allem ein deutlicher Rückgang der Mikroporenoberfläche für den Verlust verantwortlich. Pt/Cs_{2,7}PV₂ lässt sich hingegen deutlich einfacher regenerieren und zeigt schon bei einem fünfständigen Koksabbrand bei 290 °C keinerlei Koks mehr. Weiterhin lässt sich die zuvor zugängliche Oberfläche des frischen Katalysators komplett regenerieren. Dabei zeigt sich sogar ein leichter Anstieg der BET-Oberfläche.

Tabelle 5.9: Koksbeladungen und spezifische Gesamt- und Mikroporenoberfläche für frischen, genutzten und (teil-)regenerierten Katalysator. Die Koksbeladung bei 90 °C bezieht sich nur auf die ab 200 °C detektierte Koksmaße und beinhaltet keinerlei Edukte und Produkte und wurde als **Anfangswert** für die Koksbeladung herangezogen.

Katalysator	Regenerationsbedingungen	Koksbeladung / Gew.-%	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Mikroporenoberfläche / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
Pt/Cs _{2,5} PV ₀	Frischer Katalysator	-	94	41
	90 °C, Luft, 1 h	2,03	31	0
	250 °C, 5 % O ₂ in N ₂ , 5 h	1,7	32	0
	290 °C, 5 % O ₂ in N ₂ , 5 h	0,15	54	7
	330 °C, 5 % O ₂ in N ₂ , 5 h	0	47	7
Pt/Cs _{2,7} PV ₂	Frischer Katalysator	-	36	30
	90 °C, Luft, 1 h	3,03	2	2
	250 °C, 5 % O ₂ in N ₂ , 5 h	1,6	6	0,5
	290 °C, 5 % O ₂ in N ₂ , 5 h	0	49	37
	330 °C, 5 % O ₂ in N ₂ , 5 h	0	46	34

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden beide HPA-Katalysatoren bei 330 °C unter den angegebenen Bedingungen regeneriert und noch einmal in einem Hydrocracking-Wiederholungsversuch eingesetzt (Abbildung 5.23). Dabei zeigte sich ein unerwartetes Bild: Während Pt/Cs_{2,7}PV₂ nur etwa ein Zehntel seiner Anfangsaktivität zeigt, erhöht sich die Aktivität von Pt/Cs_{2,5}PV₀ um nahezu den Faktor 3. Die Abnahme der Aktivität von Pt/Cs_{2,7}PV₂ erscheint insofern wenig plausibel, als dass durch die Regeneration der Koks entfernt und die Oberfläche wiederhergestellt (und sogar leicht erhöht) wird und somit eine höhere (wenn auch nicht die Aktivität des frischen Katalysators) als die gemessene Aktivität zu erwarten ist. Im Umkehrschluss folgt daraus, dass Pt/Cs_{2,7}PV₂ deaktiviert, auch wenn keine Verkokung eintritt. Als Ursache hierfür ist die schlechte thermische Stabilität denkbar, welche im Zuge der ersten Reaktorversuche zu Protonenverlust und demnach zu einem irreversiblen Aktivitätsverlust führt. Diese Beobachtung deckt sich qualitativ mit dem zuvor beobachteten Verlust von etwa 90 % der Protonen zwischen 300 und 350 °C in den TG-Versuchen zur thermischen Stabilität (vgl. Abbildung 5.13).

Für Pt/Cs_{2,5}PV₀ hingegen liegt nahe, dass die Reaktion vermutlich generell vermehrt in Meso- und Makroporen stattfindet. Eine genaue Erklärung für den Anstieg der Aktivität konnte abschließend nicht gefunden werden. Allerdings kann eine thermische Schädigung ausgeschlossen werden, und eine Regeneration mit Sauerstoff ist demnach zumindest bis 330 °C möglich.

5.2.3 Selektivitäten der Katalysatoren beim Hydrocracken verschiedener Kohlenwasserstoffe

Die jeweiligen Selektivitäten der Katalysatoren wurden vorrangig im Hinblick auf „ideales“ Hydrocracking bewertet. Um dabei den Einfluss der Acidität zu verdeutlichen, wurden insbesondere kurzkettenige und wachsartige Modellsubstanzen eingesetzt. Ferner wurde der Einfluss der Wasserstoffkonzentration untersucht und abschließend das Hydrocracken eines industriellen Fischer-Tropsch-Wachses hinsichtlich der Produktion von Benzin- und Dieseldieselkraftstoffen betrachtet.

5.2.3.1 Hydrocracken von n-Dodecan

Am Beispiel des Hydrocrackens von n-Dodecan soll zunächst eine für diese Arbeit zentrale Problematik verdeutlicht werden, welche sich konkret im Auftreten von Primär- und Sekundärspaltungen äußert. In Abbildung 5.26 sind hierfür die detektierten molaren Produktzusammensetzungen sowie der Isomerisierungsgrad für Hydrocrackingversuche mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ und Pt/H-Y dargestellt. Die Selektivitäten beider Katalysatoren lassen sich dabei für einen identischen Umsatz ($X = 0,39$) vergleichen. Für den zeolithischen Katalysator Pt/H-Y ergibt sich eine nahezu symmetrische Produktverteilung, wobei nahezu kein Methan oder Ethan und nur sehr wenig Propan entstehen. Daraus lässt sich, wie in Abschnitt 2.1.2.2 beschrieben, ableiten, dass die Katalyse am Pt/H-Y-Katalysator bis zu diesem Umsatz ausschließlich über Primärspaltungen verläuft und den „idealen“ Hydrocrackingmechanismen folgt.

Für Pt/Cs_{2,5}PV₀ zeigt sich ein etwas anderes Bild. Während auch hier weder Methan noch Ethan zu beobachten sind, zeigen die Produkte eine asymmetrische Verteilung mit höheren Anteilen an kurzkettenigen Kohlenwasserstoffen wie Butan. Dies lässt den Schluss zu, dass Pt/Cs_{2,5}PV₀ auch Sekundärspaltreaktionen katalysiert. Betrachtet man die Isomerisierungsgrade ($n_{j,iso}/n_{j,lin}$) beider Katalysatoren, so zeigt sich weiterhin deutlich, dass Pt/Cs_{2,5}PV₀ einen erheblich höheren Anteil an Isomeren produziert als der zeolithische Katalysator. So beträgt zum Beispiel der Anteil von Hexan-Isomeren innerhalb der Hexan-Fraktion bei Pt/Cs_{2,5}PV₀ etwa 83 % und bei Pt/H-Y „nur“ etwa 66 %.

Während beide Katalysatoren eine sehr ähnliche Platindotierung besitzen und damit über eine ähnliche Hydrierfähigkeit verfügen sollten, unterscheiden sie sich deutlich in ihrer Acidität. Pt/Cs_{2,5}PV₀ weist zwar deutlich weniger saure Zentren auf, diese sind jedoch stärker als die des Referenzkatalysators [54, 76]. Die erhöhte individuelle Säurestärke von Pt/Cs_{2,5}PV₀ führt in der Folge sowohl zu einer erhöhten Verweilzeit der Spaltprodukte auf den sauren Zentren als auch zu erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten. Infolgedessen kommt es demnach zu mehr Sekundärspaltungen und einem erhöhten Isomerisierungsgrad. Aus diesem Grund soll in den

nachfolgenden Untersuchungen gezeigt werden, inwieweit die Vanadium-haltigen HPA-Katalysatoren dieses Verhalten beeinflussen können.

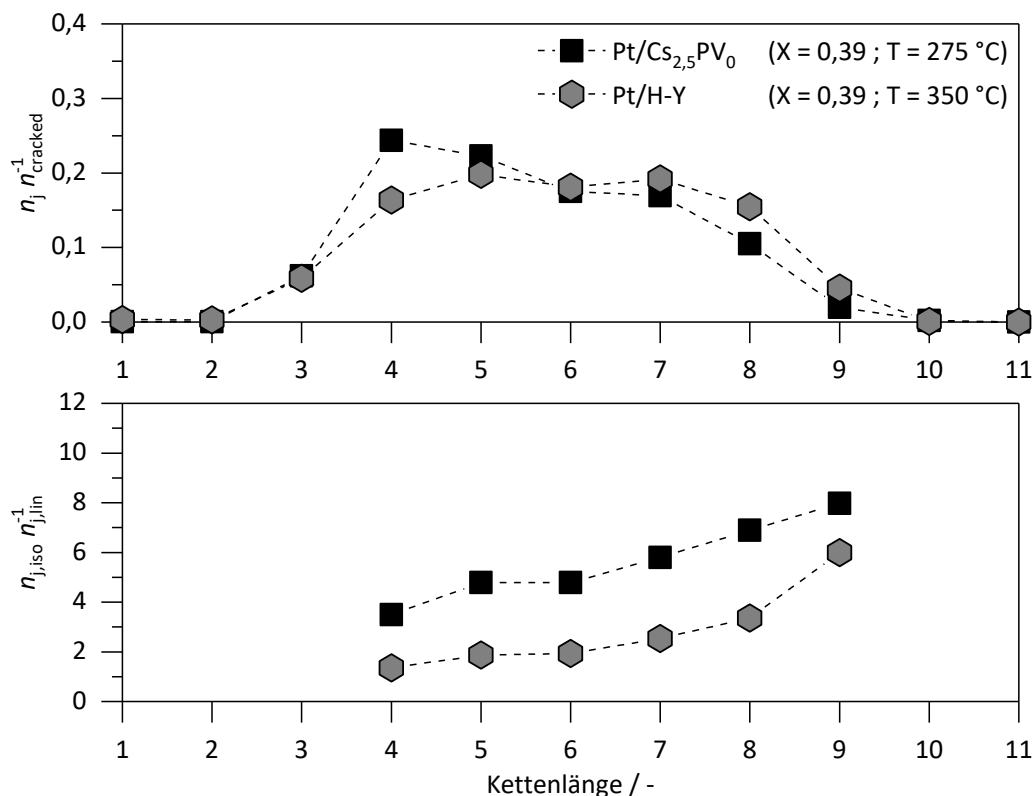


Abbildung 5.26: Molare Anteile der einzelnen Crackprodukte j (oben) sowie das Verhältnis der einzelnen Iso- ($n_{j,\text{iso}}$) zu n-Alkanen ($n_{j,\text{lin}}$) für das Hydrocracken von n-Dodecan mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ und Pt/H-Y bei gleichem Umsatz (39 %). Es wurde ungenutzter Katalysator verwendet und der Gesamtdruck betrug in allen Fällen 60 bar. Die modifizierte Verweilzeit variierte auf Grund der Katalysator-Aktivitäten und ist mit allen weiteren Prozessparametern im Anhang A.2.3/Tabelle A.10 angegeben.

Abschließend wurde das Temperaturverhalten des HPA-Katalysators in einer Versuchsreihe untersucht. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Produktspektrum ist in Abbildung 5.27 wiedergegeben. Dabei zeigt sich für Pt/Cs_{2,5}PV₀ in einem Temperaturbereich von 225 bis 300 °C bei ähnlichen Umsätzen nur ein sehr geringer Einfluss auf die Anteile der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Betrachtet man den Isomerisierungsgrad, lässt sich hingegen ein eindeutiger Trend erkennen. Mit zunehmender Temperatur nehmen kontinuierlich die Isomer-Anteile ab. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass Isomerisierungen bei niedrigen Temperaturen in Relation zu den Spaltreaktionen schneller ablaufen, was mit bekannten Beobachtungen zum Hydrocracken im Einklang steht [13, 18]. Nachfolgend wurden die Katalysatoren, wenn nicht anders angegeben, bei einer Temperatur verwendet, bei der sie eine geeignete Aktivität zeigten. Der Temperatureinfluss wurde daher nicht mehr explizit untersucht.

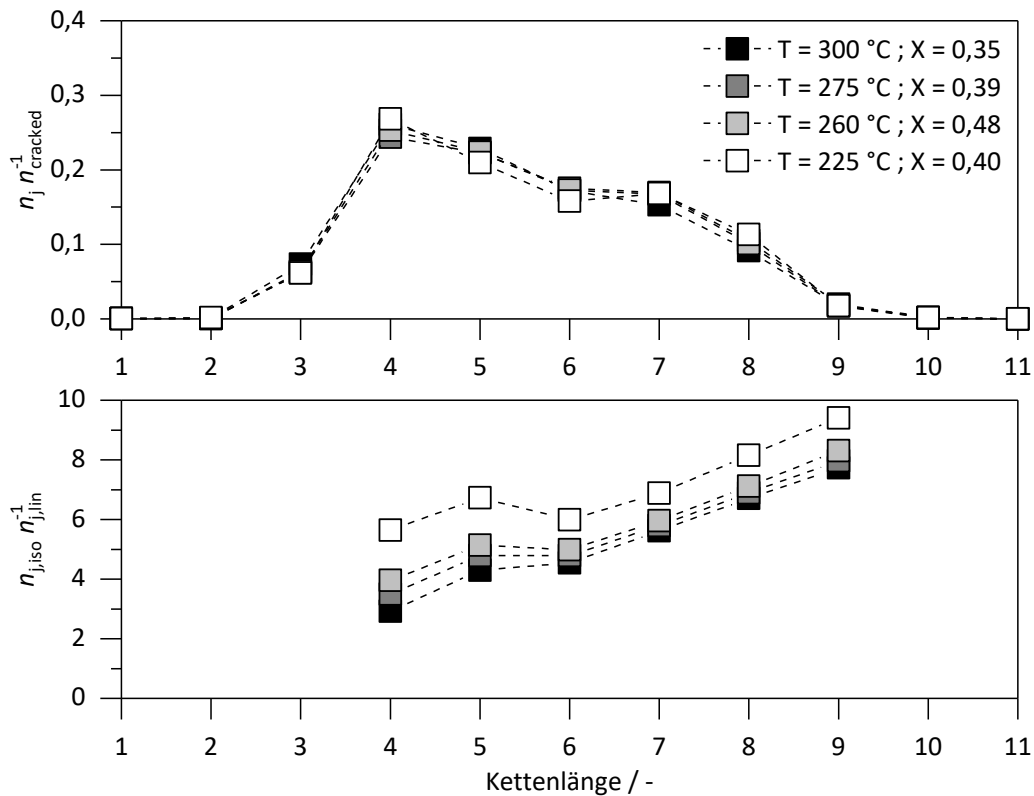


Abbildung 5.27: Molare Anteile der einzelnen Hydrocrackprodukte j (oben) sowie das Verhältnis der einzelnen Iso- ($n_{j,iso}$) zu n-Alkane ($n_{j,lin}$) für das Cracken von n-Dodecan mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ bei vergleichbaren Umsätzen und variierender Prozesstemperatur. Es wurde frischer Katalysator verwendet und der Gesamtdruck betrug in allen Fällen 60 bar. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.10.

5.2.3.2 Hydrocracken von n-Hexadecan

Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt und erläutert, die im Zusammenhang mit den Hydrocrackversuchen von n-Hexadecan (C₁₆) erhalten wurden. n-Hexadecan als flüssiger Modellkohlenwasserstoff bietet den Vorteil vergleichsweise einfach anzuwendender Analytik und Handhabung im Vergleich mit wachsartigen Kohlenwasserstoffen. Gleichzeitig lässt sich ein direkter Vergleich mit den von *Weitkamp* publizierten Produktselektivitäten zum „idealen“ Hydrocracken ziehen (vgl. Abbildung 2.7). Die Experimente sollten unter anderem Rückschlüsse auf die ablaufenden Einzelreaktionen zulassen. Zusätzlich zum Vergleich der Katalysatoren waren der Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks sowie der Einfluss des Umsatzes auf die Produktselektivität und den Isomerisierungsgrad Gegenstand der Versuche. Es sei an dieser Stelle vorweg genommen, dass Pt/Cs_{2,5}PV₁ hier nicht explizit untersucht wurde, da der Katalysator hinsichtlich der Produktselektivität ein Verhalten zeigt, welches sich zwischen Pt/Cs_{2,5}PV₀ und Pt/Cs_{2,7}PV₂ einordnen lässt.

Bevor die Selektivitäten eingehend betrachtet werden, soll zunächst der **Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks** für Pt/Cs_{2,5}PV₀ und Pt/Cs_{2,7}PV₂ diskutiert werden. Die in diesem

Zusammenhang ermittelten Produktverteilungen für Pt/Cs_{2,5}PV₀ sind in Abbildung 5.28 dargestellt; dabei zeigt sich sowohl für relativ geringe Umsätze von 30 % als auch für höhere Umsätze von 56 bis 60 % kaum ein Einfluss des H₂-Drucks auf die beobachteten Produkte sowie den Isomerisierungs-grad.

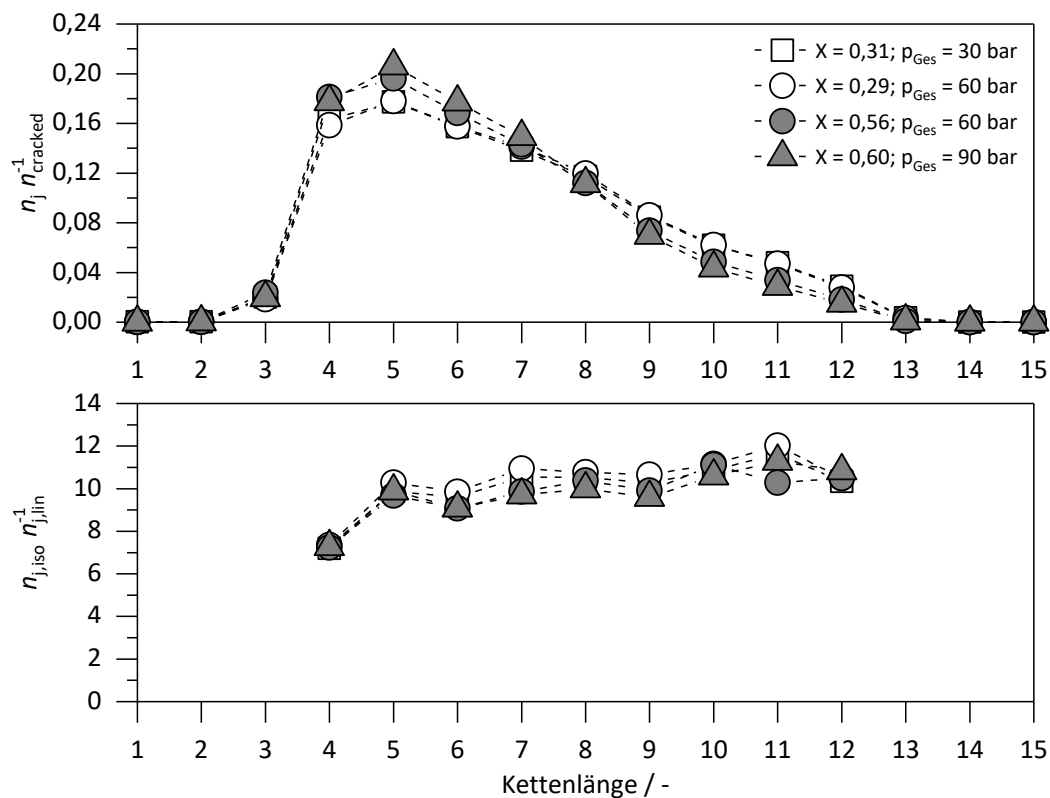


Abbildung 5.28: Molare Produktanteile und Isomerisierungsverhältnisse für das Cracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ in Abhängigkeit des Gesamtdrucks und für Umsätze zwischen 30 und 60 %. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.11.

Für Pt/Cs_{2,7}PV₂ sind die Produktanteile in Abbildung 5.29 dargestellt. Auch hier zeigt sich für vergleichbare Umsätze kaum ein Einfluss des H₂-Drucks auf die Selektivität und die Isomerisierungsverhältnisse.

Der fehlende Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks erscheint zunächst nicht plausibel. Wie in Abschnitt 5.2.1.2 bereits deutlich wurde, hat der Wasserstoffpartialdruck einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Demnach wird hierdurch die Konzentration an Olefinen, die sich aus dem Edukt bilden, beeinflusst, was sich auf die konkurrierende Chemisorption zwischen diesen und den Produkten auswirken sollte. Sinkt diese Konzentration, so sollten dementsprechend weniger freie Olefine mit den adsorbierten Produkten um die sauren Zentren konkurrieren, was zu einem erhöhten Maß an Sekundärspaltreaktionen führt. Gleiches gilt analog für eine Erhöhung der Olefinkonzentration und dementsprechend weniger Sekundärspaltungen. Da jedoch kaum ein Einfluss auf die Selektivität erkennbar ist, scheint diese

wesentlich stärker von den Eigenschaften des Katalysators abzuhängen als von der Anfangskonzentration des aus dem Edukt gebildeten Olefins.

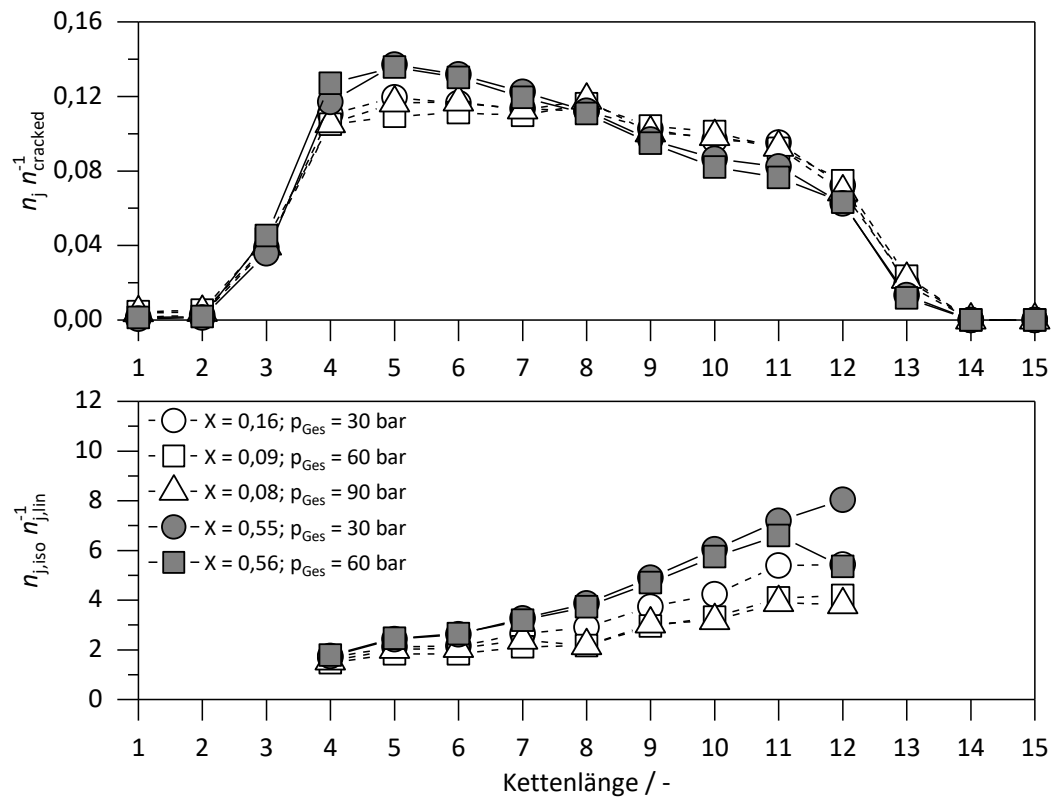


Abbildung 5.29: Molare Produktanteile und Isomerisierungsverhältnis für das Hydrocracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,7}PV₂ in Abhängigkeit des Gesamtdrucks und für Umsätze zwischen 10 und 55 %. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.11.

Für eine **detaillierte Analyse der Selektivität** werden im Folgenden nur noch Versuche bei einem Gesamtdruck von 60 bar herangezogen. Die nachfolgenden Beobachtungen lassen sich, wenn nicht anders angegeben, auf alle eingestellten Gesamtdrucke übertragen. Die Messungen für Drücke von 30 und 90 bar sind zum Vergleich im Anhang (Kapitel A.2.4) zu finden.

Zuerst soll das Produktspektrum von **Pt/Cs_{2,5}PV₀** als Funktion des Umsatzes diskutiert werden. Die Produktanteile und ihr Isomerisierungsgrad sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass auch hier eine unsymmetrische Produktverteilung auftritt. Wie schon für n-Dodecan beschrieben, kann diese auf sekundäres Cracken zurückgeführt werden. Dieses Phänomen ist bereits bei sehr geringen Umsätzen von 6 % zu beobachten. Obgleich die Konzentration an n-Hexadecan zu diesem Zeitpunkt noch sehr hoch ist, können die daraus gebildeten Hexadecene scheinbar nicht ausreichend um die sauren Zentren konkurrieren. Dies spricht wiederum für eine erhöhte Verweilzeit der unmittelbaren Spaltprodukte auf den sauren Zentren und in der Folge kommt es demnach zum erneuten Cracken gebildeter Reaktionsprodukte. Mit steigendem Umsatz nehmen dann auch die Konzentrationen der

langkettigen Produkte ab, da die Konzentration an n-Hexadecan deutlich sinkt und demnach auch langkettige Produkte wieder verbraucht werden. Diese Crackreaktionen sind zwar genau genommen auch als Sekundärspaltungen zu betrachten, jedoch nicht als sekundäres Cracken in Folge der hohen Säurestärke. Sekundärspaltungen in Folge der hohen Säurestärke sind vielmehr als direktes Cracken eines noch adsorbierten Spaltproduktes zu begreifen. Die Konzentrationsabnahme der langkettigen Produkte hingegen bezieht sich auf Produkte, die aus einer vorherigen Spaltreaktion entstanden sind, zu einem späteren Zeitpunkt wieder readsorbiert werden und dann erst gespalten werden.

Im Vergleich zum Hydrocracken von n-Dodecan ergibt sich eine stärker ausgeprägte unsymmetrische Verteilung der Produkte. Dies ist damit zu begründen, dass aus n-Hexadecan im Mittel längere Spaltprodukte entstehen und diese somit auch tendenziell eher die Typ A- und Typ B-Spaltungen durchlaufen können. Dagegen ist im Falle von n-Dodecan beispielsweise bei einer Spaltung in zwei C₆-Moleküle nur noch eine langsame Typ C-Spaltung möglich, was als Konsequenz auch eine unmittelbare Sekundärspaltung verlangsamt. Dieser Umstand macht die starke Abhängigkeit des sekundären Crackens vom Edukt deutlich und wird noch einmal im Zusammenhang mit dem Hydrocracken langkettiger Wachse erläutert.

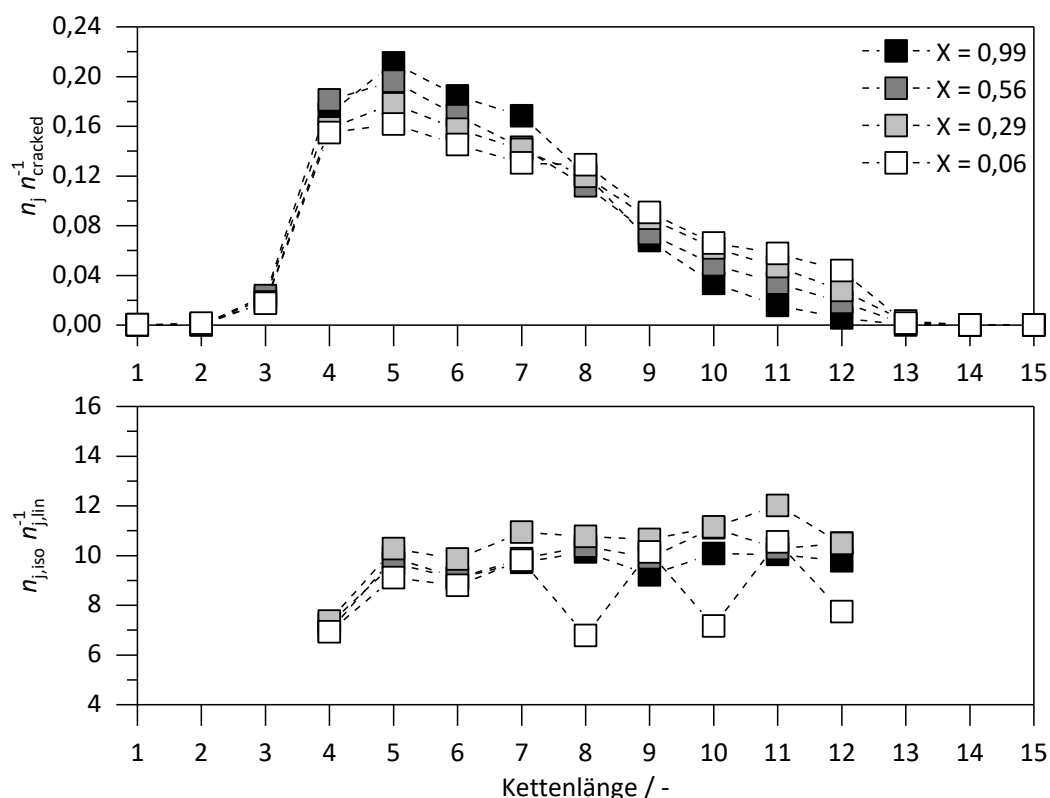


Abbildung 5.30: Molare Produktanteile und das Isomerisierungsverhältnis für das Hydrocracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ bei einem Gesamtdruck von 60 bar und Umsätze zwischen 6 und 99 %. Die nach unten abweichenden Isomerisierungsgrade bei einem Umsatz von 6 % sind vermutlich der sehr geringen Menge an Produkten in diesem Bereich geschuldet. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.12.

Im Isomerisierungsverhältnis spiegelt sich die hohe Säurestärke des Katalysators erneut wieder. Grundsätzlich ist für alle Produkte ein konstant sehr hoher Anteil an Isomeren zu finden. Während für Pt/Cs_{2,5}PV₀ bei einem Gesamtdruck von 60 bar kaum ein Einfluss des Umsatzes auf das Isomerisierungsverhältnis feststellen lässt, kann für die Versuche bei 30 und 90 bar Gesamtdruck ein leicht ansteigender Isomerenanteil für alle Produkte ermittelt werden (vgl. Abbildung A.6 und Abbildung A.8 im Anhang). Allerdings ist der Einfluss minimal, wenn auch systematisch zu beobachten. Der generell hohe Anteil an Isomeren spricht für eine lange Verweilzeit der Spaltprodukte auf den sauren Zentren. Da bei einer β -Spaltung auch immer der Grad der Verzweigungen abnimmt, sollte der Isomerisierungsgrad kürzerer Produkte unmittelbar nach der Spaltung geringer sein als für längere Kohlenwasserstoffe. Die konstant hohe Anzahl an Isomeren für kurzkettige Kohlenwasserstoffe spricht allerdings gegen diese Annahme und für eine abermalige Isomerisierung kurzkettiger Spaltprodukte. Diese Beobachtung wird nachfolgend noch einmal im direkten Vergleich mit den beiden anderen genutzten Katalysatoren deutlich.

Die Betrachtung der durch **Pt/Cs_{2,7}PV₂** erzeugten Produktanteile (Abbildung 5.31) zeigt im Vergleich zu Pt/Cs_{2,5}PV₀ ein deutlich abweichendes Bild. Die Verteilungskurve der Produkte ist zwar nicht vollständig symmetrisch, jedoch vor allem bei geringen Umsätzen deutlich gleichmäßiger und flacher. Erst mit steigendem Umsatz werden auch langkettige Produkte vermehrt umgesetzt und eine Verschiebung hin zu kurzen Kohlenwasserstoffen tritt nun auf. Gleichzeitig ist der Anteil an Isomeren insgesamt geringer, nimmt jedoch mit wachsender Kettenlänge zu; des Weiteren steigt der Anteil mit wachsendem Umsatz. Alle Beobachtungen sprechen eindeutig für einen „idealeren“ Mechanismus und demnach für eine verringerte Acidität von Pt/Cs_{2,7}PV₂ im Vergleich zu Pt/Cs_{2,5}PV₀. Die Edukte werden zunächst primär gespalten und desorbieren dann wieder vom Katalysator. Eine weitere Isomerisierung findet demnach zunächst nicht statt, was sich in den geringen Isomeranteilen der kurzkettigen Produkte widerspiegelt. Mit steigendem Umsatz werden wieder vermehrt langkettige Moleküle adsorbiert, welche isomerisieren und im Anschluss gespalten werden können. Insgesamt erscheint das beobachtete Verhalten plausibel, allerdings muss beachtet werden, dass der Katalysator eine sehr schlechte Platindispersion besitzt und demnach tendenziell ein verschlechtertes Hydrier/Aciditäts-Verhältnis aufweisen sollte. Demnach scheint die Selektivität insbesondere durch die Verminderung der Acidität positiv beeinflusst worden zu sein, was letztendlich das Ziel der Katalysatorentwicklung darstellt. Die Beobachtung bestätigt zudem die zu Beginn getroffene Annahme, dass die Selektivität mehr vom sauren Charakter des Katalysators geprägt ist als von der Konzentration der gebildeten Olefine und demnach von der Dehydrierfähigkeit des Katalysators.

Ein Vergleich der Hauptprodukte beider Katalysatoren erlaubt es, Hinweise auf die Ursachen der unterschiedlichen gebildeten Koksarten zu finden. Pt/Cs_{2,5}PV₀ bildet in Folge seiner hohen Acidität unmittelbar mehr kurzkettige, ungesättigte Produkte als Pt/Cs_{2,7}PV₂. Diese können

vermutlich im Vergleich zu langkettigen Olefinen leichter polymerisieren. Die Bildung von polyaromatischem Koks, der schwieriger zu oxidieren ist, ist demnach deutlich wahrscheinlicher. Pt/Cs_{2,7}PV₂ hingegen bildet zwar in Summe mehr Koks, allerdings ist dieser weniger polyaromatisch, da die Konzentration von kurzkettigen Olefinen hier geringer ist. Die insgesamt geringe Hydrierfähigkeit des Katalysators führt jedoch dazu, dass die Produkte nur ungenügend hydriert werden und so dennoch zur verstärkten Bildung von Koks und Koksprecursoren neigen.

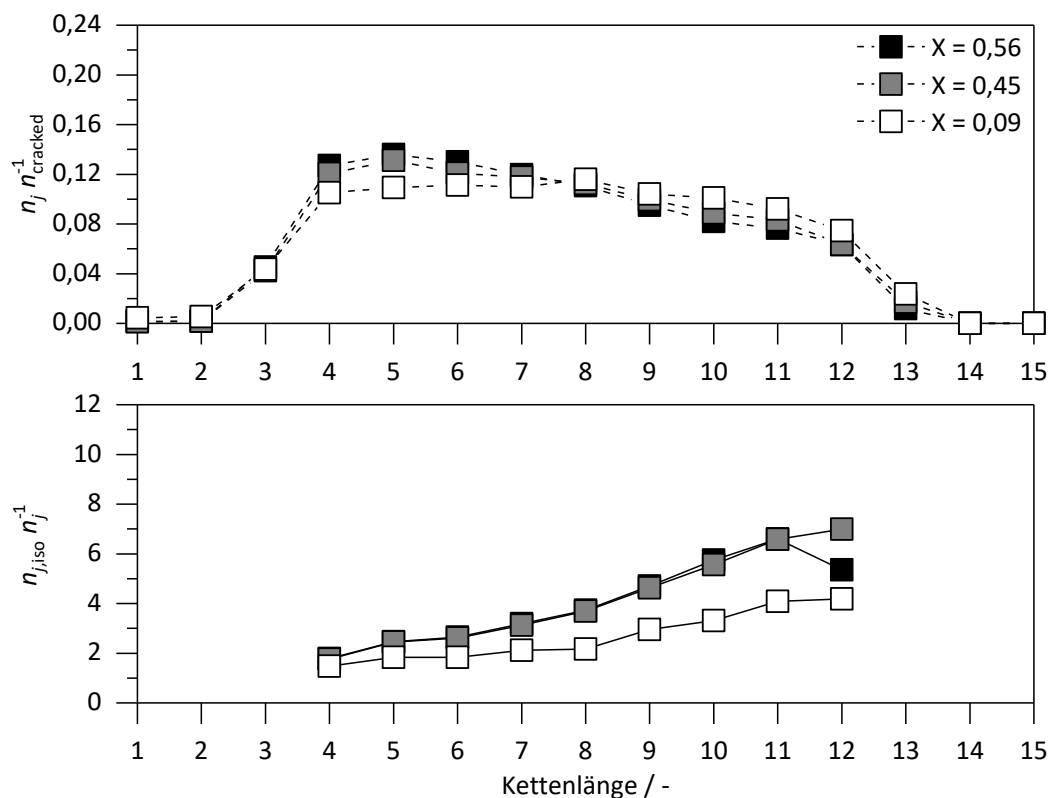


Abbildung 5.31: Molare Produktanteile und Isomerisierungsverhältnis für das Cracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,7}PV₂ bei einem Gesamtdruck von 60 bar und steigenden Umsätzen. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.12.

Der Referenzkatalysator H-Y verhält sich nahezu identisch wie der Pt/Cs_{2,7}PV₂-Katalysator (Abbildung 5.32). Während die Verteilung für die Produktanteile zunächst sehr symmetrisch ist, steigt der Anteil kurzer Spaltprodukte in Folge des fortschreitenden Umsatzes langsam an und die langkettigen Produktanteile nehmen langsam wieder ab. Dennoch ist der Reaktionsablauf zu Beginn als nahezu „ideal“ zu betrachten. Auch die Isomeranteile sind, wie schon für Pt/Cs_{2,7}PV₂ beschrieben, deutlich geringer als bei Pt/Cs_{2,5}PV₀ und steigen mit steigenden Kettenlängen langsam an. Für die Produktverteilung und die Isomeranteile gelten die gleichen Erläuterungen wie für Pt/Cs_{2,7}PV₂, welche daher nicht nochmal wiederholt werden.

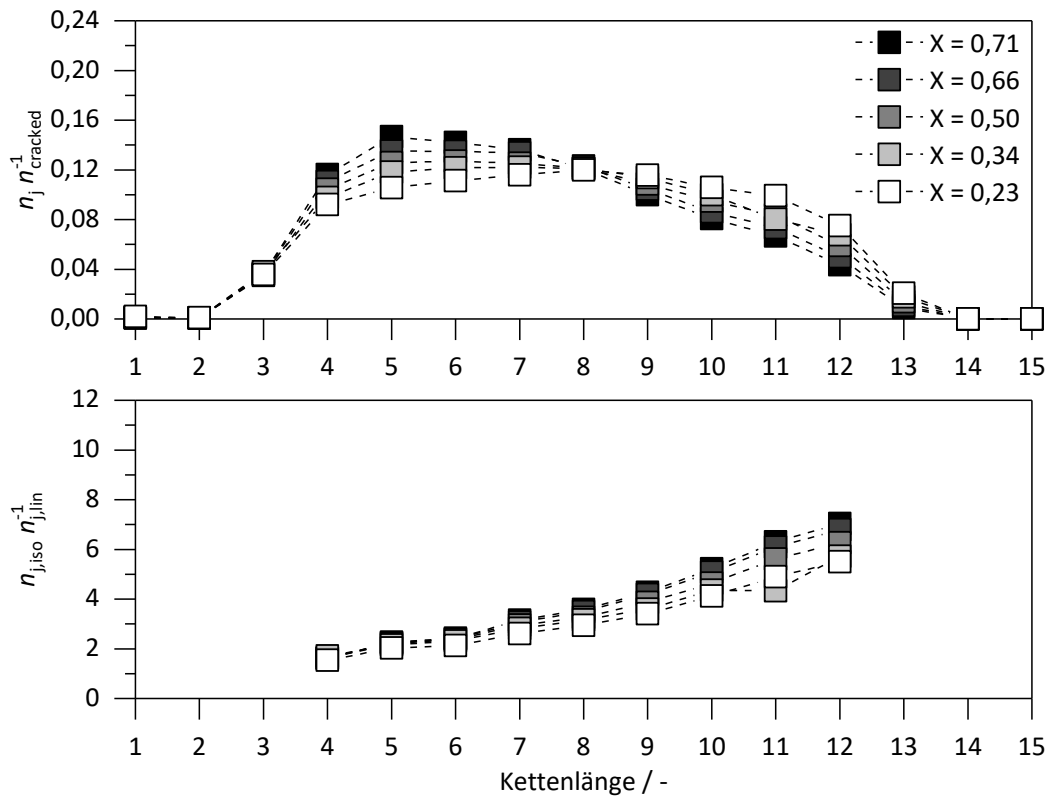


Abbildung 5.32: Molare Produktanteile und das Isomerisierungsverhältnis für das Hydrocracken von n-Hexadecan mit Pt/H-Y bei einem Gesamtdruck von 60 bar und Umsätzen zwischen 23 % und 71 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Versuchsergebnis mit einem Umsatz von 55 % nicht mit abgebildet, wenngleich es im Vergleich der verschiedenen Katalysatoren herangezogen wird. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.12.

Der direkte Vergleich der drei Katalysatoren bei gleichen Umsätzen von 55 % zeigt noch einmal den unmittelbaren Einfluss der individuellen Säurestärke (Abbildung 5.33). Während Pt/Cs_{2,5}PV₀ auf Grund seiner hohen Säurestärke verstärkt zu sekundärem Cracken neigt und daher kein „ideales“ Verhalten zeigt, sind die Produktverteilungen von Pt/Cs_{2,7}PV₂ und Pt/H-Y nahezu identisch. Beide führen jedoch nicht gänzlich zu der von *Weitkamp* beschriebenen „idealen“ Produktverteilung [18]; die Abweichungen sind jedoch relativ gering. Die klare Änderung der Selektivität von Pt/Cs_{2,7}PV₂ gegenüber dem Vanadium-freien Katalysator (Pt/Cs_{2,5}PV₀) legt jedoch nahe, dass durch die Substitution von Wolfram-Atomen durch Vanadium das Ziel einer Minderung der Acidität erreicht wird, welche sich dementsprechend auf die erhaltenen Produkte auswirkt.

Das hohe Isomerisierungsverhältnis und die Selektivität von Pt/Cs_{2,5}PV₀ zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen legt nahe, den Katalysator für die Produktion von Benzin zu nutzen. Die beiden anderen Katalysatoren kommen hingegen auch für die Produktion von Mitteldestillaten und Kerosin in Frage. Eine genauere Untersuchung hinsichtlich der technischen Verwendung soll daher in den nachfolgenden Kapiteln am Beispiel der Wachse durchgeführt.

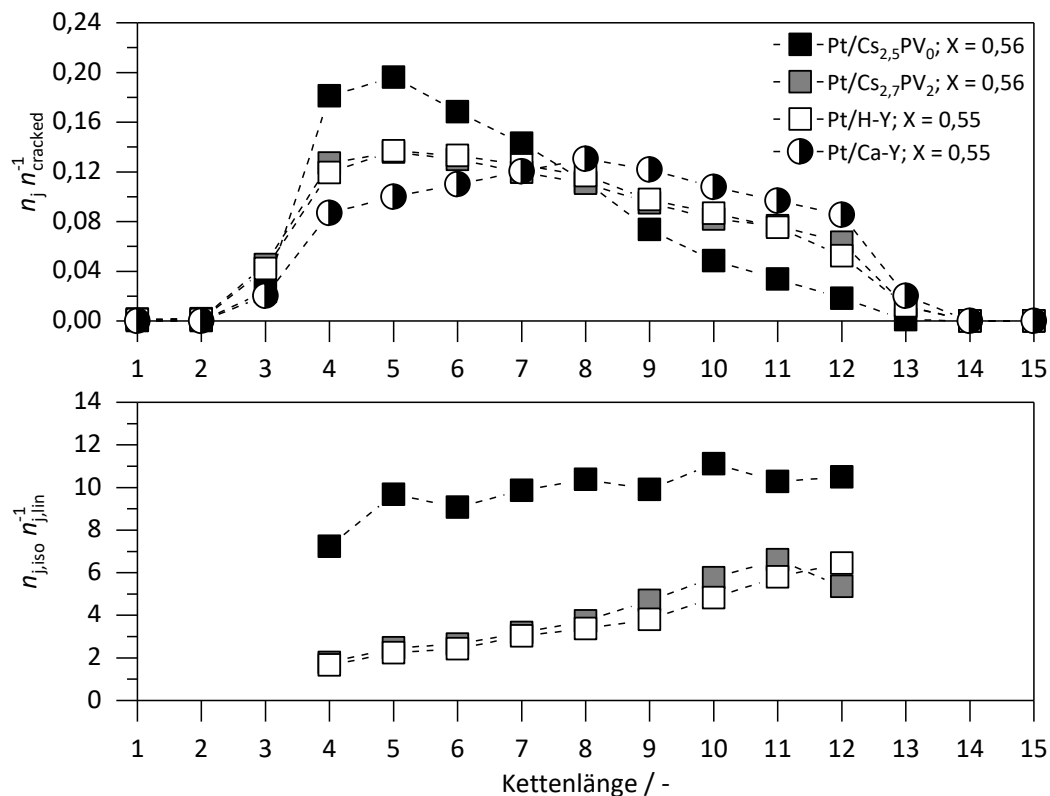


Abbildung 5.33: Molare Produktanteile und das Isomerisierungsverhältnis für das Hydrocracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,5}PV₀, Pt/Cs_{2,7}PV₂ und Pt/H-Y bei einem Gesamtdruck von 60 bar und Umsätzen von etwa 55 %. Zusätzlich ist die von *Weitkamp* veröffentlichte Produktverteilung für „ideales“ Hydrocracken mit einem Pt/Ca-Y-Katalysator angegeben (halb gefüllte Symbole) [18]. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.13.

5.2.3.3 Hydorracken von n-Hexatriacontan

Um eine Eignung der einzelnen Katalysatoren für die Produktion von Kraftstofffraktionen wie Benzin, Kerosin und Mitteldestillat festzustellen, wurde als Einsatzstoff zunächst n-Hexatriacontan (n-C₃₆) als Modellschweröl beziehungsweise Modellwachs vermessen. Dabei kam auch Pt/Cs_{2,5}PV₁ zum Einsatz und wurde hinsichtlich seiner Selektivität untersucht. Es ist zu beachten, dass für alle nachfolgend gezeigten Produktverteilungen nicht mehr die molaren Anteile der Produkte, sondern der Massenanteil angegeben ist, da dies für praktische Anwendungen deutlich zweckmäßiger ist. Dadurch verschieben sich die Verteilungen im Vergleich zur molaren Darstellung hin zu längeren Kohlenwasserstoffen.

Zunächst sind in Abbildung 5.34 die experimentell ermittelten Produktverteilungen für Pt/Cs_{2,5}PV₀ dargestellt. Hierbei zeigt sich noch einmal deutlich die hohe Acidität des Katalysators. Selbst bei geringen Umsätzen von nur 24 % sind die Produktanteile an Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl größer 18 praktisch nicht vorhanden. Dies zeigt deutlich, dass längere Spaltprodukte nahezu unmittelbar wieder gecrackt werden. Eine Konkurrenz um saure Zentren scheint demnach auch hier nicht stattzufinden. Mit steigenden Umsätzen nehmen schließlich

auch die längeren Produktanteile zwischen C_{10} und C_{18} ab. Weiterhin lassen sich die Anteile auch noch bei Vollumsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit bestimmen. Demnach schreiten die Crackreaktionen soweit fort, dass der Anteil an Mitteldestillaten (C_{11} – C_{19}) nahezu Null wird. Der Gewichtsanteil der Benzinfraktion (C_5 – C_{10}) liegt in diesem Fall bei 87 %.

Die Isomerisierungsverhältnisse sind, wie schon in den Messungen zuvor beobachtet, hoch und steigen sowohl mit dem Umsatz als auch der Kettenlänge. Dies führt insbesondere zu einer erwünschten Erhöhung der Oktanzahl. Es muss aber erwähnt werden, dass der Katalysator durch verstärktes sekundäres Cracken kaum flexibel eingesetzt werden kann. Eine Fahrweise zur Produktion von Benzin ist demnach quasi immer vorgegeben und selbst eine geringe Verweilzeit ändert die Produktselektivität nur unwesentlich.

Generell lassen sich wie schon in allen Messungen zuvor Methan und Ethan nur in Spuren finden. Weiterhin zeigt sich eindeutig, dass auch nach Erreichen von Umsätzen von praktisch 100 % kaum noch kurzkettige Kohlenwasserstoffe ($< C_{10}$) gecrackt werden. Diese Beobachtungen lassen sich allgemein auf alle betrachteten Katalysatoren übertragen und stellen kein Alleinstellungsmerkmal von Pt/Cs_{2,5}PV₀ dar.

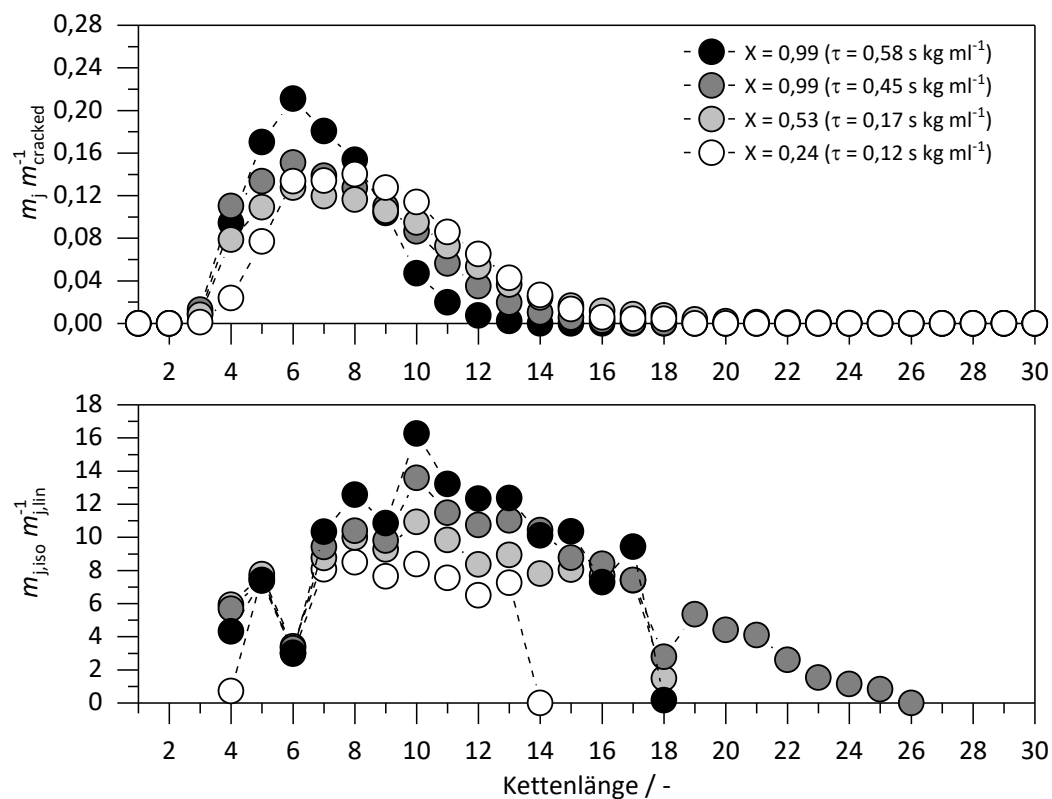


Abbildung 5.34: Massenbezogene Produktanteile und das Isomerisierungsverhältnisse für das Hydrocracken von n-Hexatricontan (n-C₃₆) mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ für Umsätze zwischen 24 % und 99 % bei einer Temperatur von 225 °C und einem Gesamtdruck von 60 bar. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/ Tabelle A.14.

Pt/Cs_{2,5}PV₁ zeigt im Vergleich zu Pt/Cs_{2,5}PV₀ zwar ähnliche Produktverteilungen, diese sind jedoch leicht zu längeren Kohlenwasserstoffen verschoben. Der Katalysator neigt allerdings deutlich zu sekundärem Cracken, und man erhält bei einem Umsatz von 75 % kaum mehr Produkte größer als C₂₀. Der überwiegende Anteil der Produkte findet sich jedoch auch hier im Bereich der Benzinfraktion (C₅ - C₁₀ ≈ 58 Gew.-%). Bei Vollumsatz erfolgt gegenüber Pt/Cs_{2,5}PV₀ eine Verschiebung des Maximums von C₆ zu C₈. Dementsprechend kommt zunächst eine Anwendung für die Produktion von Benzin und Kerosin in Frage. Der Gesamtanteil zwischen C₈ und C₁₃ beträgt bei Vollumsatz etwa 57 %. Dem steht ein Anteil von etwa 41 % an Kohlenwasserstoffen von C₃ bis C₇ gegenüber. Allerdings ist auch für diesen Fall eine flexible Fahrweise des Prozesses nur eingeschränkt möglich. Da der Katalysator nur unwesentlich „idealeres“ Verhalten gegenüber Pt/Cs_{2,5}PV₀ zeigt und gleichzeitig deutlich weniger aktiv ist, wurde er auch in Bezug auf seine Selektivität nicht mehr weiter betrachtet. Abschließend lässt sich allerdings festhalten, dass die etwas gleichmäßigere Produktverteilung auch hier für eine erfolgreiche Minderung der individuellen Säurestärke in Folge der Vanadium-Substitution spricht.

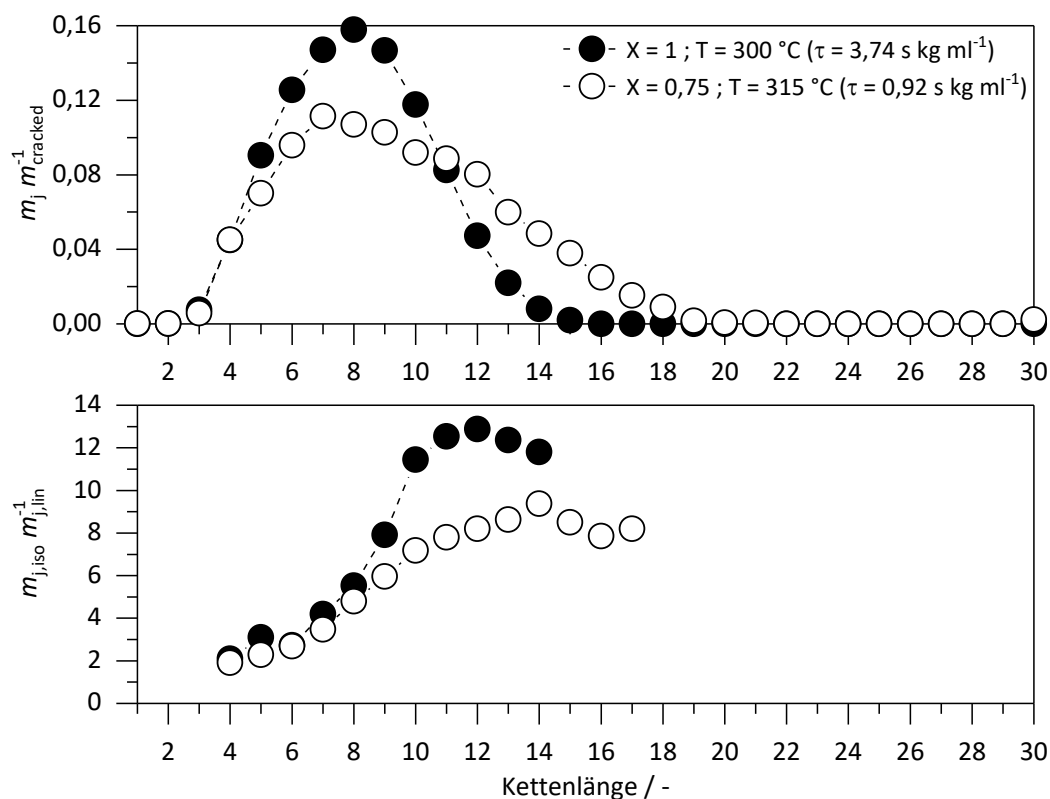


Abbildung 5.35: Massenbezogene Produktanteile und Isomerisierungsverhältnisse für das Hydrocracken von n-Hexatricontan (n-C36) mit Pt/Cs_{2,5}PV₁ für einen Umsatz von 1 bzw. 0,75 bei einer Temperatur von 300 beziehungsweise 315 °C und einem Gesamtdruck von 60 bar. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.14.

Eine Betrachtung der Produktselektivitäten von **Pt/Cs_{2,7}PV₂** als letztem HPA-basierten Katalysator zeigt das zuvor für n-Hexadecan beobachtete Verhalten. Das Produktspektrum ist deutlich flacher als bei Pt/Cs_{2,5}PV₀ und Pt/Cs_{2,5}PV₁, und es finden sich für alle betrachteten

Umsätze Produkte im Wachsreich ($\geq C_{20}$). Das Sekundärackverhalten ist im Vergleich zu den beiden anderen Katalysatoren deutlich geringer, was eine flexiblere Fahrweise erlaubt.

Auffällig ist, dass der Katalysator bei Umsätzen zwischen 32 und 74 % kaum eine Änderung der Produktanteile aufweist. Gleichzeitig lassen sich mit steigendem Umsatz deutliche höhere Isomerisierungsgrade feststellen. Daraus lässt sich ableiten, dass bei höheren Umsätzen durchaus höhere Kohlenwasserstoffe adsorbiert und isomerisiert werden, jedoch noch nicht unmittelbar gecrackt werden. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens wurde im Rahmen der Arbeit nicht mehr durchgeführt, sollte aber genau wie eine Betrachtung höherer Umsätze Ziel weiterer Untersuchungen sein. Es ist allerdings davon auszugehen, dass sich mit noch höherer Verweilzeit eine Verschiebung hin zu kürzeren Produkten ergibt, was für eine Produktion von Mitteldestillaten kontraproduktiv wäre. Hierfür bietet sich eher eine technische Fahrweise bei einem Umsatz von 32 % an, da hier der Isomerisierungsgrad im direkten Vergleich noch geringer ist als bei einem Umsatz von 74 %. Auf eine genaue Aufschlüsselung der Produktfraktionen wurde in diesem Fall verzichtet. Eine solche Aufteilung ist im Rahmen der Versuche mit Fischer-Tropsch-Wachs aber noch einmal explizit durchgeführt worden.

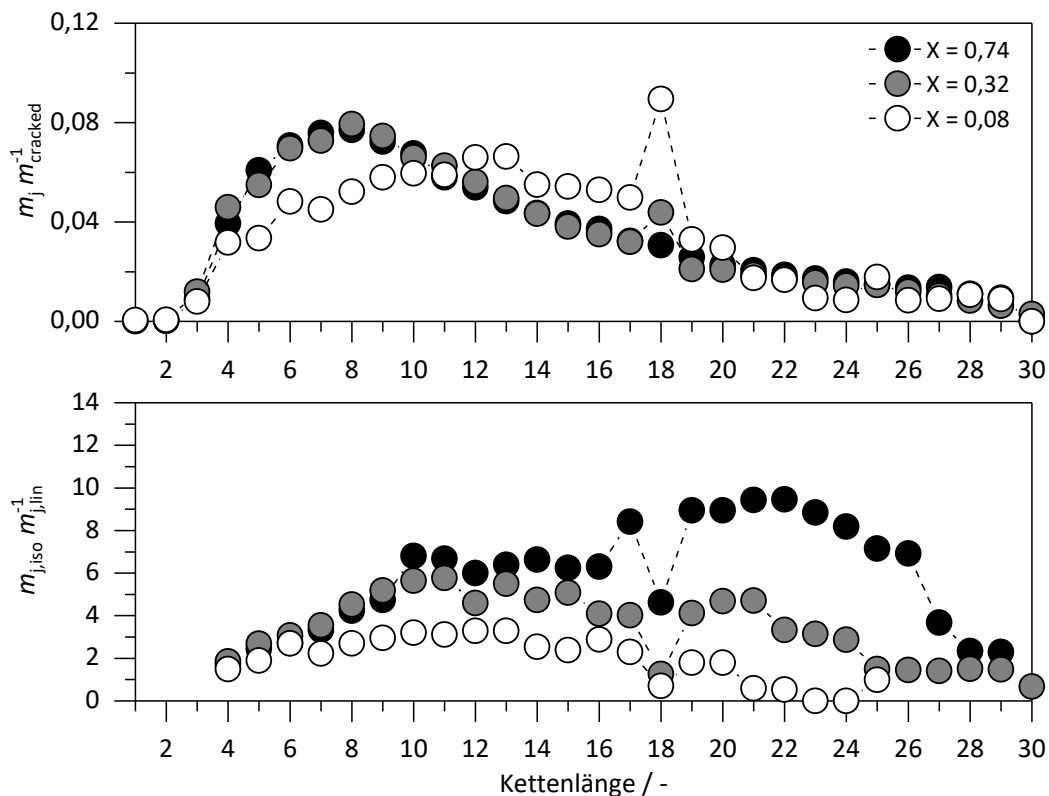


Abbildung 5.36: Massenbezogene Produktanteile und Isomerisierungsverhältnisse für das Hydrocracken von n-Hexatricontan (n-C36) mit Pt/Cs_{2,7}PV₂ für Umsätze zwischen 8 und 74 %, einer Temperatur von 330 °C und einem Gesamtdruck von 60 bar. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.14.

Zum Abschluss ist in Abbildung 5.37 noch einmal ein direkter Vergleich aller Katalysatoren bei höheren Umsätzen (53–75 %) dargestellt. Es wird noch einmal deutlich, dass Pt/Cs_{2,5}PV₀ auch mit geringeren Umsätzen die engsten Produktverteilungen erzeugt. Insgesamt zeigen die HPA-Katalysatoren das hinsichtlich ihres Vanadiumgehalts erwartete Verhalten. So werden die Verteilungen mit steigender Vanadium-Substitution flacher und auch die Isomerisierungsgrade sinken entsprechend. Beide Beobachtungen sprechen für eine verkürzte Verweilzeit der Edukte und vor allem der Produkte an den sauren Zentren und dementsprechend auch für eine sinkende Acidität.

Im Vergleich zwischen dem Referenzkatalysator Pt/H-Y und Pt/Cs_{2,7}PV₂ zeigt sich unerwartet eine Abweichung der Selektivitäten. Während für das Hydrocracken von n-Hexadecan noch nahezu gleiche Produktanteile detektiert werden konnten, zeigt Pt/H-Y nun eine deutlich flachere Kurve. Das Verhalten konnte letztlich nicht genau erklärt werden und erscheint auch nicht plausibel. In diesem Zusammenhang sei auf die beobachteten Selektivitäten beim Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Wachs im nachfolgenden Kapitel verwiesen.

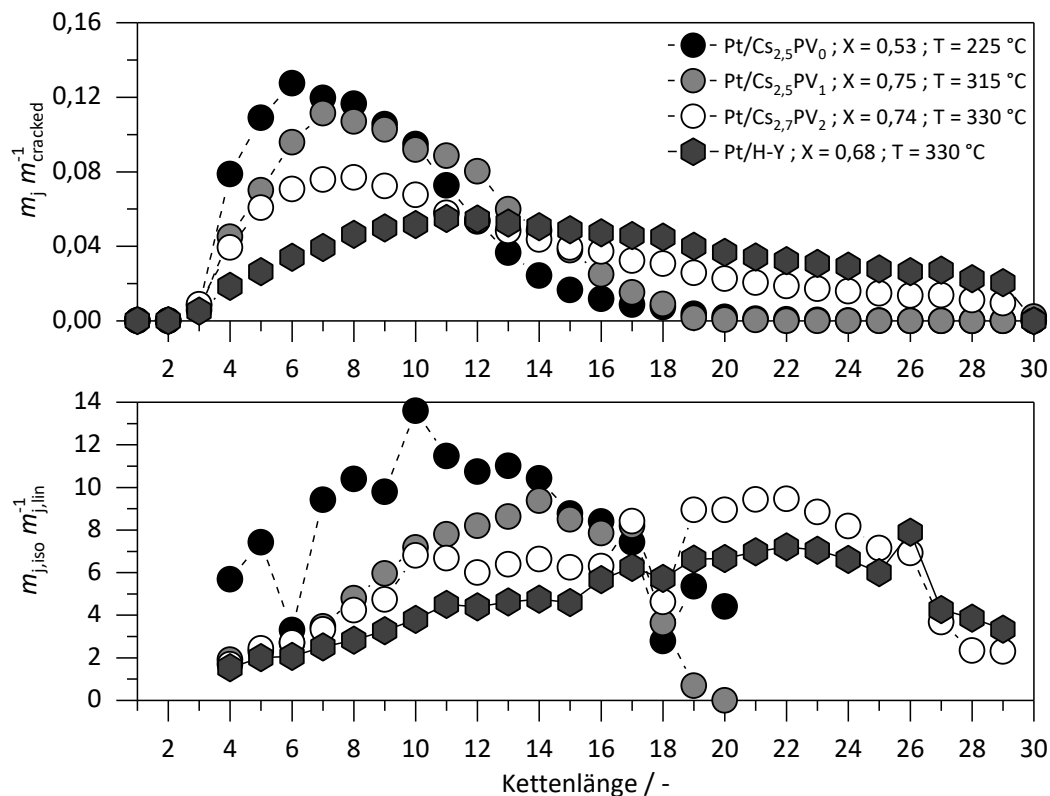


Abbildung 5.37: Massenbezogene Produktanteile und Isomerisierungsverhältnisse für das Cracken von n-Hexatricontan (n-C₃₆) für alle untersuchten Katalysatoren bei Umsätzen zwischen 53 und 75 % und einem Gesamtdruck von 60 bar. Die Prozesstemperaturen variierten je nach Katalysator. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.14.

5.2.3.4 Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Wachs

Abschließend sollen die Selektivitäten der Katalysatoren beim Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Wachs betrachtet werden. Pt/Cs_{2,5}PV₁ soll in diesem Zusammenhang nicht erneut diskutiert werden, da dieser zur Produktion von Mitteldestillaten wenig geeignet erscheint und für die Produktion von Benzin Pt/Cs_{2,5}PV₀ erhebliche Vorteile in der Aktivität hat.

Es ist zu beachten, dass im Rahmen der Versuche vor allem für geringe Umsätze keine Flüssigphase aus dem Reaktor entnommen werden konnte, da diese für eine Probenahme noch nicht in ausreichender Menge gebildet wurde. Die Quantifizierung der flüssigen Produkte zwischen C₄ und C₉ erfolgte daher mit den bei höheren Umsätzen entnommenen Flüssigkeitsproben. Diese wurden dann, wie in Anhang A.1.5 beschrieben, in Relation zu den jeweiligen Wachsproben gesetzt. Die Relationen der Kohlenwasserstoffe von C₄ bis C₉ können dementsprechend fehlerbehaftet sein. Ein direkter Vergleich der drei Katalysatoren wird allerdings nur für Verteilungen bei höheren Umsätzen durchgeführt, bei denen immer die tatsächlich gemessenen Anteile verglichen werden.

Pt/Cs_{2,5}PV₀ (Abbildung 5.38) zeigt erwartungsgemäß das Verhalten wie schon beim Cracken von n-Hexatriacontan und führt auch bei geringen Umsätzen wieder zu einem hohen Anteil kurzkettiger Produkte.

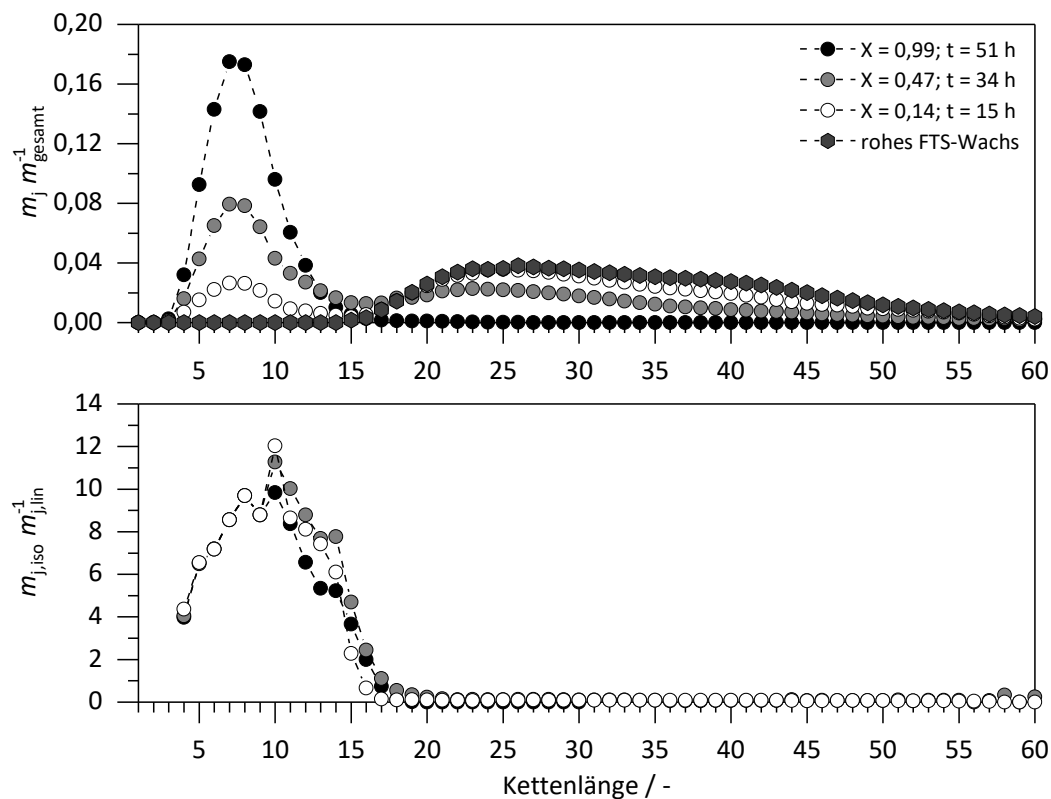


Abbildung 5.38: Massenbezogene Anteile und Isomerisierungsgrade aller Kohlenwasserstoffe beim Cracken von Fischer-Tropsch-Wachs mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ in Abhängigkeit verschiedener Umsatzgrade. Der Gesamtdruck betrug 60 bar. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.15.

Das Maximum der Verteilung liegt zum Ende etwa bei C_8 und dementsprechend etwas höher als beim Cracken von $n-C_{36}$. Dies wirkt sich positiv auf den unerwünschten Anteil der Flüssiggase aus und ist noch einmal beim Vergleich aller Katalysatoren berechnet.

$Pt/Cs_{2,7}PV_2$ erzeugt im Vergleich zum Cracken von $n-C_{36}$ ein noch breiteres Produktspektrum (Abbildung 5.39). Obwohl nach etwa 215 Stunden unter den gewählten Reaktionsbedingungen alle Edukte größer C_{35} gecrackt worden sind, ist weiterhin eine breite Verteilung zu beobachten. Dennoch zeigt sich auch schon für geringe Umsätze, dass das Maximum der Produkte bei einer Kohlenstoffzahl kleiner C_{15} liegt. Dementsprechend zeigt auch dieser Katalysator beim Wachs-Cracken Sekundärspaltreaktionen. Allerdings sind diese bei weitem nicht so deutlich ausgeprägt, wie es für $Pt/Cs_{2,5}PV_0$ der Fall ist. Da jedoch im Allgemeinen ohnehin Produkte mit einer Kohlenstoffzahl kleiner C_{20} angestrebt werden, stellt dies zunächst kein Problem dar.

Der Isomerisierungsgrad der Produkte nimmt mit steigendem Umsatz erwartungsgemäß zu und ist bei einem Umsatz bis 38 % vor allem für Kohlenwasserstoffe im Bereich C_5-C_{15} zu beobachten. Eine merkliche Isomerisierung im Bereich $C_{15}-C_{35}$ ist erst ab einem Umsatz von 68 % festzustellen. Daher ist davon auszugehen, dass erst längere Kohlenwasserstoffe gecrackt werden und es erst nachfolgend zur Readsorption der kürzeren Produkte kommt.

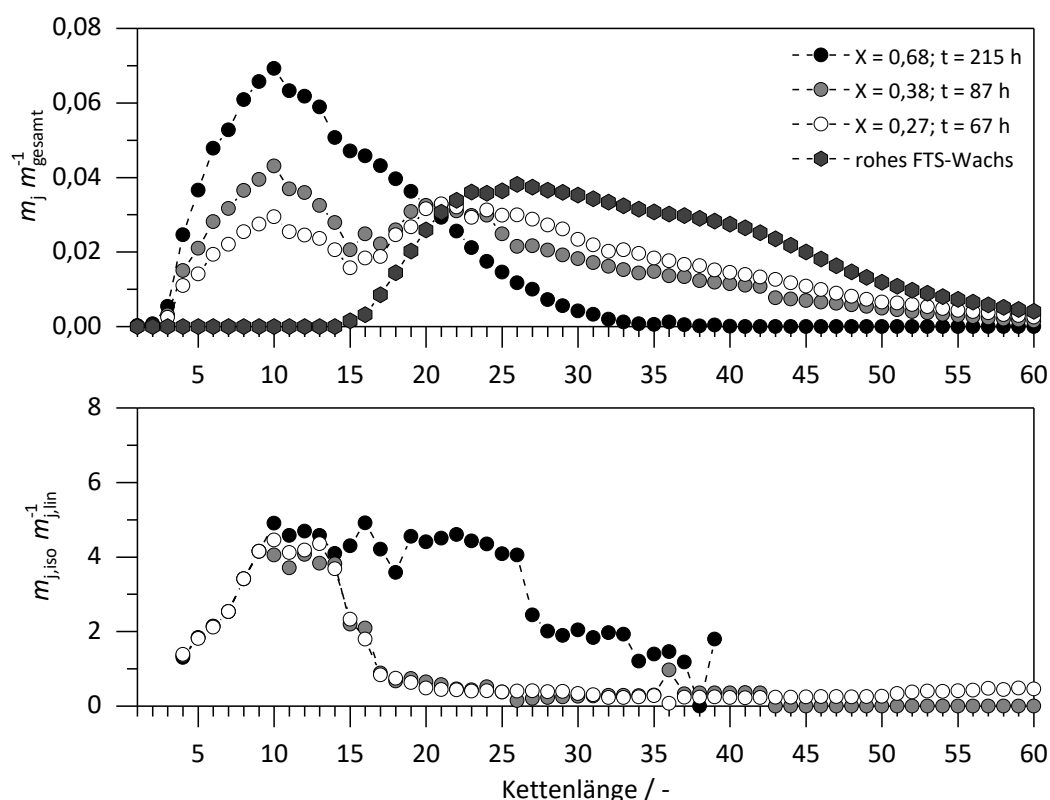


Abbildung 5.39: Massenbezogene Anteile und Isomerisierungsgrad aller Kohlenwasserstoffe beim Cracken von Fischer-Tropsch-Wachs mit $Pt/Cs_{2,7}PV_2$ in Abhängigkeit verschiedener Umsatzgrade. Der Gesamtdruck betrug 60 bar. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.15.

Ein direkter Vergleich aller Katalysatoren erlaubt es, das zuvor beobachtete Verhalten noch einmal anschaulich zusammenzufassen (Abbildung 5.40). Während Pt/Cs_{2,5}PV₀ auch bei geringen Umsätzen eine Produktverteilung im Bereich von Benzin zeigt, lassen sich mit Pt/Cs_{2,7}PV₂ und Pt/H-Y deutlich gleichmäßigere Verteilungen beobachten, welche einen beträchtlichen Anteil an Mitteldestillaten beinhalten. Erstaunlicherweise sind die Produktverteilungen der beiden letztgenannten Katalysatoren, wie schon für n-Hexadecan beobachtet, wieder nahezu identisch (vgl. Abbildung 5.33). Es zeigen sich nur für n-Hexatriacontan abweichende Produktanteile. Da jedoch in zwei unabhängigen Fällen exakt gleiche Produktverteilungen zu beobachten sind, ist grundsätzlich von einer ähnlichen bis gleichen Selektivität auszugehen.

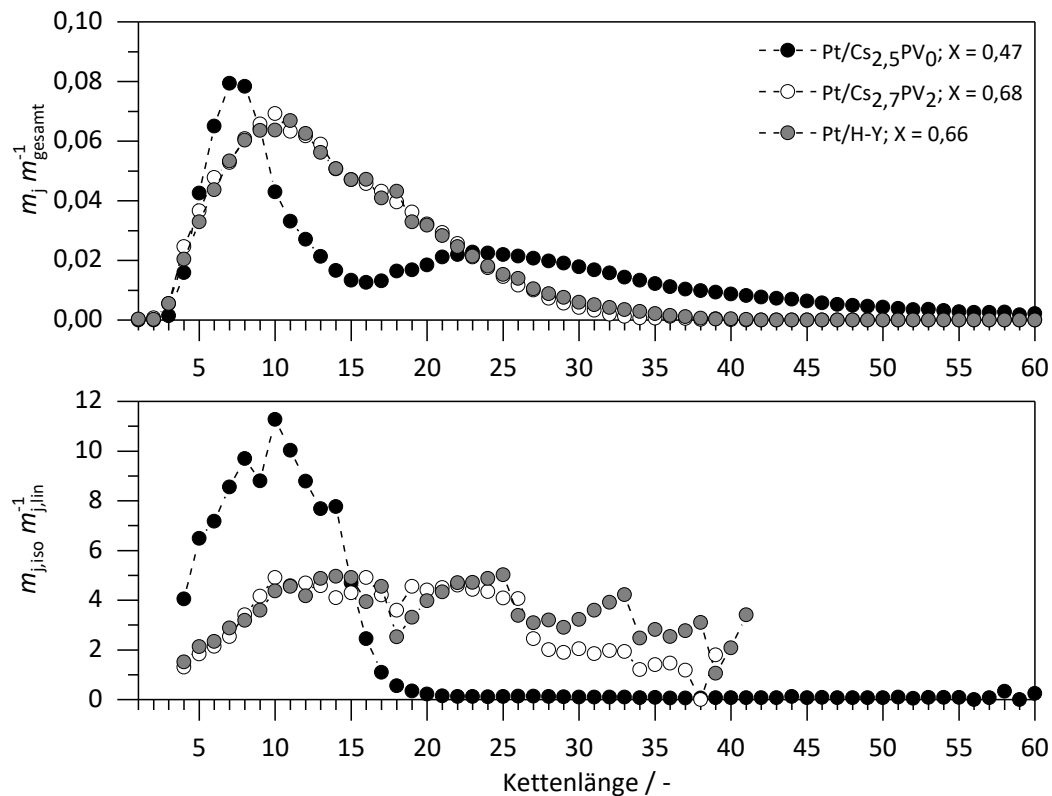


Abbildung 5.40: Massenbezogene Anteile sowie der Isomerisierungsgrad aller Kohlenwasserstoffe beim Hydrocracken von Fischer-Tropsch-Wachs mit Pt/Cs_{2,5}PV₀, Pt/Cs_{2,7}PV₂ sowie Pt/H-Y bei vergleichbaren Umsätzen. Der Gesamtdruck betrug 60 bar. Alle wesentlichen Prozessparameter finden sich in Anhang A.2.3/Tabelle A.15.

Hinsichtlich der Produktion von Kraftstoffen wie Diesel und Benzin sind in Tabelle 5.10 die aus den betrachteten Produktverteilungen errechneten Gewichtsanteile für gängige Kohlenwasserstofffraktionen angegeben. Die Anteile an Gasen, Propan und Butan sind für alle Katalysatoren gering, was für den erwarteten Carbeniumionen-Mechanismus spricht und hier als wünschenswert zu betrachten ist.

Gerade für Pt/Cs_{2,5}PV₀ kann bei hohem Umsatz eine hervorragende Benzinausbeute von 82 % erreicht werden. Der Rest der Produkte lässt sich fast ausschließlich C₁₁ und C₁₂ zuordnen, wodurch auch eine Fraktionierung hinsichtlich Kerosins möglich wird. Eine Produktion von

Mitteldestillaten ist in diesem Fall wenig zielführend, und der Katalysator ist nicht flexibel einsetzbar. Allerdings ermöglicht der nahezu vollständige Umsatz eine potenzielle Prozessführung ohne Recyclestrom, was Investitionskosten mindert und den Betrieb vereinfacht. Gleichzeitig ist eine vergleichsweise geringe Prozesstemperatur erforderlich, was die Betriebskosten bei industrieller Anwendung weiter senkt.

Tabelle 5.10: Gewichtsanteile (gerundet) gängiger Kohlenwasserstofffraktionen für die in Abbildung 5.40 dargestellten Produktverteilungen. Die Produktanteile für Pt/Cs_{2,5}PV₀ bei einem Umsatz von 99 % sind auf Basis der zugehörigen Verteilung in Abbildung 5.38 berechnet.

Katalysator	Gewichtsanteil < C ₅ / %	Gewichtsanteil C ₅ –C ₁₀ / %	Gewichtsanteil C ₁₁ –C ₂₀ / %	Gewichtsanteil > C ₂₀ / %
Pt/Cs _{2,5} PV ₀ (X = 0,47)	2	40	18	40
Pt/Cs _{2,5} PV ₀ (X = 0,99)	4	82	14	< 0,2
Pt/Cs _{2,7} PV ₂ (X = 0,68)	2	33	49	16
Pt/H-Y (X = 0,66)	3	32	48	17

Mit Pt/Cs_{2,7}PV₂ und Pt/H-Y lassen sich bei den betrachteten Umsätzen ein Anteil von nahezu 50 % Mitteldestillat erzeugen. Da bei höheren Umsätzen eine Abnahme dieser Anteile zu erwarten ist, sollte die Prozessanlage in diesem Fall mit einem Recyclestrom betrieben werden, um die Kohlenstofffraktionen größer C₂₀ noch umzusetzen. Unterstellt man hierbei die zuvor beobachtete Selektivität, so erhöhen sich die Anteile an Dieselkraftstoff bei Vollumsatz auf bis zu 60 %. Allerdings muss eine solche Prozessführung im Detail untersucht werden, um möglichst optimale Parameter hinsichtlich Umsatz und recyceltem Stoffstrom zu ermitteln und die berechnete Ausbeute an Mitteldestillat zu validieren. Der Zeolith ist Pt/Cs_{2,7}PV₂ jedoch auf Grund seiner erhöhten Aktivität, thermischen Stabilität und einfachen Handhabung deutlich überlegen und dementsprechend vorzuziehen. Eine Nutzung der Vanadium-substituierte HPAs zur Erzeugung von Mitteldestillaten ist demnach zwar möglich, aber technisch und ökonomisch betrachtet bereits existierenden Lösungen unterlegen.

6 Zusammenfassung

Hintergrund

Im Hinblick auf den Klimawandel bedarf es einer zügigen Substitution von fossilen Energieträgern durch Kohlendioxid-neutrale Energieerzeugungsmethoden. Hierfür kommen unter anderem Power-to-Liquid-Prozesse in Frage, mit denen sich aus regenerativen Energiequellen letztlich flüssige Energiespeicher wie Benzin und Diesel herstellen lassen. Ein Prozess, der hierfür in Frage kommt, ist die Fischer-Tropsch-Synthese, mit welcher sich ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffen produzieren lässt. Üblicherweise wird eine Prozessfahrweise angestrebt, mit welcher sich der Anteil an gasförmigen Produkten minimieren lässt; gleichzeitig führt dies jedoch zu einer erhöhten Ausbeute an Wachsen. Diese lassen sich jedoch nachfolgend in einem Hydrocracker in die erwünschten Produktfraktionen (Benzin, Kerosin, Dieselöl) spalten. Um den Gesamtprozess zu optimieren, bedarf es Hydrocrack-Katalysatoren, welche eine hohe Aktivität und Selektivität besitzen.

Die Wahl des sauren Katalysators und insbesondere dessen Säurestärke spielt für den Hydrocrackprozess eine entscheidende Rolle. Üblicherweise kommen amorphe Oxide wie Aluminiumoxid oder Alumosilikate, zeolithische Materialien oder Mischungen der genannten Materialien zum Einsatz. Heteropolysäuren stellen wie die zuvor genannten Stoffe eine chemische Stoffgruppe dar, welche den benötigten sauren Charakter und zudem eine breite Vielfalt an Zusammensetzungen und damit auch Eigenschaften bereitstellen kann. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit im Schwerpunkt damit, ob Heteropolysäuren als alternative Hydrocracking-Katalysatoren geeignet sind. Neben ausreichender Aktivität wurde vor allem die Selektivität als Kriterium herangezogen. Die beobachteten Produktverteilungen wurden dabei mit denen des „idealen Hydrocrackens“ verglichen und bewertet. Als Vergleich mit herkömmlichen Katalysatoren wurde ein platindotierter Zeolith des Typs H-Y herangezogen.

Umfang der Untersuchungen

Ausgehend von Phosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) als klassischem Vertreter der Heteropolysäuren wurde zu Beginn das Cäsiumsalz $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ausgefällt, mit Platin dotiert und für erste Hydrocrackingversuche verwendet. Dabei zeigte sich eine hohe Aktivität beim Spalten von Modellalkanen wie n-Dodecan. Gleichzeitig ließ sich jedoch eine starke Tendenz zu unmittelbarem sekundärem Cracken von Spaltprodukten und somit erhöhten Ausbeuten (unerwünschter) kurzer Kohlenwasserstoffe beobachten. Dieses Verhalten lässt sich auf die (zu) hohe Acidität des Katalysators zurückführen. Daher lag der erste wesentliche Schwerpunkt der Arbeit in der gezielten Veränderung des Katalysators, um die Säurestärke schrittweise zu vermindern und somit eine Veränderung der Selektivität zu bewirken.

Die genannte Modifikation sollte durch gezielte Substitution von Wolfram- durch Vanadium-Atome durchgeführt werden. Da die resultierenden Stoffe zwar in der Literatur bekannt, jedoch nicht kommerziell verfügbar sind, stand zunächst die Synthese der Heteropolysäuren $H_4PVW_{11}O_{40}$, $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ und $H_6PV_3W_9O_{40}$ im Vordergrund. Auf Basis dieser Säuren sollten nachfolgend die eigentlichen heterogenen Katalysatoren durch Ausfällung zugehöriger Cäsiumsalze und Dotierung mit Platin produziert werden. Eine Charakterisierung der Säuren und der fertigen Katalysatoren bildete den Abschluss des ersten Teils der Arbeit.

Im zweiten Teil wurden die erzeugten Katalysatoren in Hydrocrackversuchen eingehender hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität untersucht und verglichen. Als zu crackende Stoffe wurden lineare Modellalkane ($n-C_{12}$, $n-C_{16}$, $n-C_{36}$) sowie ein Fischer-Tropsch-Wachs verwendet; die Versuche wurden mit frischem, pulverförmigem Katalysator ($d_p < 150 \mu m$) in Batchversuchen bei überwiegend 60 bar Gesamtdruck ($\approx H_2$ -Partialdruck bei Versuchsbeginn) durchgeführt. Aus den ermittelten Umsätzen wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt und der Einfluss wichtiger Reaktionsparameter wie Wasserstoffkonzentration, Temperatur und Umsatz untersucht. Hierfür stand vor allem die Anfangsaktivität im Vordergrund, um einen generellen Überblick über die jeweils nötigen Reaktionstemperaturen zu erhalten. Wiederholungsversuche zu Deaktivierung und Regeneration schlossen diesen Teil ab. Die Beurteilung der einzelnen Selektivitäten geschah vor allem unter der Berücksichtigung der jeweiligen Katalysatoreigenschaften vor dem Hintergrund „idealen Hydrocrackens“ und den damit zu erreichenden Produktausbeuten im Mitteldestillatbereich.

Ergebnisse der Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung Vanadium-substituierter Heteropolysäuren

Ziel der Synthese war die möglichst reine Herstellung der Vanadium-haltigen Heteropolysäuren $H_4PVW_{11}O_{40}$, $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ und $H_6PV_3W_9O_{40}$. Diese wurde generell unter jeweils stöchiometrischer Verwendung der Basischemikalien und bei einer Temperatur von $90^\circ C$ in wässriger Lösung durchgeführt. Dabei wurden der Einfluss der Synthesedauer, des pH-Werts während der Synthese und der Einfluss von Schwefelsäure bei der nachfolgenden Extraktion mit Diethylether untersucht. Eine Quantifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte anhand von ^{31}P -NMR-Untersuchungen. EDX- und ICP-OES-Untersuchungen ermöglichten die stöchiometrische Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Säuren.

Mit steigendem Vanadiumgehalt der Säuren steigt auch der optimale pH-Wert für die jeweilige Synthese ($H_4PVW_{11}O_{40}$: etwa 1; $H_5PV_2W_{10}O_{40}$: etwa 3; $H_6PV_3W_9O_{40}$: etwa 4). Die Ausbeute aller Zielprodukte lässt sich bei genügend hoher Verweilzeit (bis 24 h) bis mindestens 90 % erhöhen. Der für die Extraktion der Säuren nötige niedrige pH-Wert führt jedoch zu einem teilweisen Zerfall der höher substituierten Säuren. $H_4PVW_{11}O_{40}$ und $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ lassen sich noch mit nahezu hundertprozentiger Ausbeute extrahieren, $H_6PV_3W_9O_{40}$ hingegen nur noch mit einer Ausbeute von etwa 63 %. Diese Säure wurde daher nicht weiter betrachtet und untersucht.

Die thermische Stabilität der einzelnen HPAs wurde thermogravimetrisch unter Heliumatmosphäre untersucht. Als Maß für die Stabilität diente der Verlust von Protonen und Gittersauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei allen HPAs zeigte sich unter isothermen Bedingungen ein asymptotischer Grenzwert der Probenmasse, welcher für einen Verlust von Protonen bis zu einem gewissen Gleichgewicht spricht. Dies deutet darauf hin, dass auch bei erhöhten Temperaturen trotz Schädigung der Struktur saure Zentren verbleiben, welche katalytisch genutzt werden können. Reine Phosphorwolframsäure zeigt generell die höchste Stabilität mit einem Restgehalt von 50 % Protonen bei etwa 350 °C, während für $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ als thermisch unbeständigster Säure etwa 55 % der Protonen schon bei 250 °C aus der Gitterstruktur entfernt werden.

Um die Säurestärke der einzelnen Festkörpersäuren zu bestimmen, wurden diese einer temperaturprogrammierten Desorption mit Ammoniak unterzogen. Die individuelle Stärke wurde einerseits anhand der Aktivierungsenergie der Desorption (unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung) sowie des maximalen Desorptionspeaks beurteilt. Entgegen der Erwartung ließ sich für $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ der Desorptionspeak bei der höchsten Temperatur feststellen, was im Vergleich für die höchste Acidität spricht. Für die Aktivierungsenergien hingegen ergab sich für $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ der höchste und für $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ der geringste Wert. Diese Ergebnisse stehen sowohl in direktem Kontrast zu den beobachteten Peaktemperaturen als auch zur Idee, die Säurestärke mit steigendem Vanadiumgehalt zu vermindern. Eine abschließende belastbare Aussage zur Säurestärke ließ sich mittels Ammoniak-TPD nicht treffen.

Ein abschließender Vergleich der ermittelten pH-Werte der in Wasser gelösten Säuren konnte die Abnahme der Säurestärke mit zunehmendem Vanadiumgehalt hingegen qualitativ bestätigen.

Ergebnisse der Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung heterogener Katalysatoren auf Basis von Heteropoly-Cäsium-Salzen

Das Ziel der Synthese von Heteropoly-Cäsium-Salzen lag darin, saure Feststoffe als Grundlage für heterogene Katalysatoren zu erzeugen. Dabei ließ sich zeigen, dass sowohl $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ als auch $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ bei Ausfällung mit Cäsium eine Porenstruktur mit erhöhter spezifischer Oberfläche ausbilden, wie es auch für $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ beobachtet werden kann. Das Optimum aus Restprotonen und Oberfläche liegt für $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ bei einem Cäsiumgehalt von 2,5 mol mol⁻¹ und einer korrespondierenden Oberfläche von 125 m² g⁻¹ und für $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ bei 2,7 mol mol⁻¹ und einer Oberfläche von 80 m² g⁻¹.

Die Platindotierung der entsprechenden Salze $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{1,5}\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ und $\text{Cs}_{2,7}\text{H}_{2,3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ mit 1 Gew.-% Platin führte in allen Fällen zu einer Reduktion der zugänglichen Oberfläche. Vor allem Pt/ $\text{Cs}_{2,7}\text{H}_{2,3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ verliert über die Hälfte seiner ohnehin vergleichsweise geringen Oberfläche. Weiterhin ließ sich für dieses Salz nur ein Drittel des dotierten Platins nachweisen und eine sehr geringe Platindispersion von 1 % feststellen. Dadurch muss eine generelle Eignung dieses Katalysators in Frage gestellt werden.

Ergebnisse der Untersuchungen zum Hydrocracken linearer Kohlenwasserstoffe (Alkane)

Beim Vergleich der Katalysatoren hinsichtlich ihrer Anfangsaktivität ließ sich unabhängig vom Edukt die gleiche Tendenz beobachten. $\text{Pt/Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ist der mit Abstand aktivste Katalysator, welcher bereits zwischen 200 und 250 °C genutzt werden kann. $\text{Pt/Cs}_{2,5}\text{H}_{1,5}\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ zeigt eine vergleichbare Aktivität erst um 300 °C und der Referenzkatalysator Pt/H-Y bei 310 bis 330 °C. $\text{Pt/Cs}_{2,7}\text{H}_{2,3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ weist generell die mit Abstand geringste Aktivität auf und dies erst merklich ab etwa 330 °C. Dies lässt sich sowohl auf die Abnahme der Säurestärke und für $\text{Pt/Cs}_{2,7}\text{H}_{2,3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ zudem auf die stark sinkende Oberfläche und eine thermische Schädigung zurückführen.

Eine steigende Wasserstoffkonzentration führt zu einer zu erwartenden Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich auf die geringere Olefinkonzentration am Katalysator zurückführen lässt.

Bei mehrmaliger Verwendung der Katalysatoren zeigte sich für alle betrachteten Katalysatoren eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese ließ sich der Bildung von Koks und dem damit verbundenen Verlust an zugänglicher Oberfläche zuordnen. Dabei weist Pt/H-Y die geringste Deaktivierung aller Katalysatoren auf. $\text{Pt/Cs}_{2,7}\text{H}_{2,3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ hingegen zeigt eine nahezu unmittelbare Deaktivierung.

Durch Oxidation des Kokes ließ sich die Aktivität von $\text{Pt/Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sogar über den Anfangswert hinaus regenerieren, wenngleich die Oberfläche nicht komplett wieder zugänglich gemacht werden konnte. $\text{Pt/Cs}_{2,7}\text{H}_{2,3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ hingegen ließ sich vollständig und auch bei geringeren Temperaturen von Koks befreien. Die Aktivität konnte jedoch nicht wieder hergestellt werden, was sich durch die geringe thermische Stabilität und den dadurch bedingten hohen Protonenverlust erklären lässt.

Bei Betrachtung der Selektivitäten ließen sich für die untersuchten Katalysatoren nur sehr geringe oder keine Einflüsse hinsichtlich Temperatur und Wasserstoffkonzentration beobachten. Die hieraus abzuleitenden Erkenntnisse spielen aber eine untergeordnete Rolle bei der Selektivitätsbetrachtung. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen kleiner C_5 war für alle Katalysatoren erwartungsgemäß sehr gering.

Beim Cracken von n-Hexadecan zeigt sich der stark saure Charakter des Katalysators $\text{Pt/Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Er katalysiert generell ein hohes Maß an Sekundärspaltreaktion, was auch schon bei geringen Umsätzen zu vermehrt kurzkettigen Produkten führt. Weiterhin zeigt der Katalysator über alle Umsätze hinweg in hohem Maße eine Isomerisierung aller Produkte, was sich auf erhöhte Verweilzeiten am sauren Zentrum nach der Spaltreaktion zurückführen lässt. Demnach spielen Reaktionsbedingungen und Umsatz eine generell geringe Rolle und die Reaktion ist maßgeblich vom sauren Charakter des Katalysators geprägt.

Die Katalysatoren $\text{Pt/Cs}_{2,7}\text{H}_{2,3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ und Pt/H-Y zeigen nahezu identische Produktverteilungen und Isomeranteile. Generell lassen sich für beide Katalysatoren deutlich flachere (wenn auch nicht symmetrische) Produktverteilungen beobachten. Der Anteil an Isomeren steigt

deutlich mit steigender Kettenlänge und fortschreitendem Reaktionsverlauf. Alle Beobachtungen lassen sich mit einem „idealeren“ Hydrocracking-Mechanismus erklären und sprechen eindeutig für die vergleichsweise geringere Acidität der Katalysatoren. Hierfür spricht auch der deutliche Unterschied der Platindispersionen bei beiden Katalysatoren, welcher kaum einen Einfluss hat.

Die beim Cracken von n-Hexadecan beschriebenen Beobachtungen zum ablaufenden Mechanismus aller Katalysatoren lassen sich auch auf das Cracken von n-Hexatriacontan und Fischer-Tropsch-Wachs übertragen: Pt/Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ zeigt unabhängig vom Umsatz deutlich erhöhte Produktanteile im Bereich von C-Zahlen kleiner 10 mit einem gleichbleibenden hohen Anteil an Isomeren. Beim Einsatz von Fischer-Tropsch-Wachs kann eine hohe Ausbeute im Bereich von Benzinprodukten von bis zu 82 % erreicht werden.

Für Pt/Cs_{2,7}H_{2,3}PV₂W₁₀O₄₀ und Pt/H-Y hingegen lassen sich deutlich abgeflachte Verteilungen mit erhöhtem Anteil an Produkten im Mitteldestillatbereich beobachten. Auch der Isomeranteil ist deutlich geringer und steigt auch erst mit fortschreitendem Reaktionsfortschritt. Der Anteil an Mitteldestillaten lässt sich so auf bis zu 52 % maximieren.

Fazit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung, ob sich aus der Stoffklasse der Heteropolysäuren heterogene Katalysatoren für das Hydrocracken linearer Kohlenwasserstoffe wie Fischer-Tropsch-Wachs herstellen bzw. nutzen lassen. Anhand des platindotierten, sauren Salzes Pt/Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ ließ sich zunächst die generelle Nutzbarkeit für Spaltreaktionen am Beispiel von n-Dodecan nachweisen. In Folge der hohen Säurestärke des Ausgangsstoffes wurden allerdings deutliche Sekundärspaltreaktionen beobachtet, welche zu einer asymmetrischen Produktverteilung mit vielen kurz-kettigen Produkten mit hohen Isomeranteilen führten. Die Säurestärke lässt sich jedoch gezielt durch Substitution einzelner Wolfram- durch Vanadium-Atome in der Molekülstruktur vermindern. Ein Nachweis der Änderung ist jedoch mit Standardmethoden wie temperaturprogrammierter Desorption nicht ohne weiteres möglich. Dieser ließe sich möglicherweise mittels mikrokalorimetrischer Basentitration erbringen, was zudem für einen erheblichen Erkenntnisgewinn über Anzahl und Stärke einzelner saurerer Zentren sorgen würde.

Analog zu Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ können auch für die Vanadium-haltigen Säuren H₄PVW₁₁O₄₀ und H₅PV₂W₁₀O₄₀ Cäsiumsalze ausgefällt werden, welche zur Ausbildung einer Porenstruktur und dadurch erhöhten Oberfläche führen. Diese Salze kommen auch potenziell für andere heterogene, säurekatalysierte Reaktionen in Frage. Allerdings ist für alle Anwendungen generell die thermische Stabilität zu berücksichtigen, welche mit steigendem Vanadiumgehalt abnimmt.

Im Vergleich mit dem Referenzkatalysator Pt/H-Y zeichnet sich Pt/Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ beim Hydrocracken durch erheblich höhere Aktivität aus. Allerdings kommt der Katalysator auf Grund seines schmalen Produktspektrums und des hohen Isomerisierungsgrades der Produkte nur für die Produktion von Benzin in Frage. Eine Anwendung zur selektiven Herstellung von Mitteldestillaten aus Fischer-Tropsch-Wachs ist daher nicht gegeben. Pt/Cs_{2,7}H_{2,3}PV₂W₁₀O₄₀

hingegen kann genau wie Pt/H-Y eine deutlich erhöhte Ausbeute im Mitteldestillatbereich vorweisen, zeigt allerdings im direkten Vergleich eine wesentlich geringere Aktivität, welche zudem noch durch irreversible Deaktivierung verschlechtert wird.

Auf Alumosilikaten basierende Hydrocracking-Katalysatoren zeichnen sich generell durch hohe thermische Stabilität, geringen Preis und ihre hohen Grad an Erforschung aus. Zur Herstellung von Mitteldestillaten sind diese denen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren auf Basis von Heteropolysäuren daher überlegen. Dennoch zeigen die Heteropolysäuren auf Grund ihrer großen Zusammensetzungsmöglichkeiten und den damit verbundenen Eigenschaften ihr allgemein großes katalytisches Potential.

7 Summary

Background

With regard to climate change, a rapid substitution of fossil fuels by carbon dioxide-neutral energy generation methods is required. For this purpose, among other things, power-to-liquid processes come into question, with which ultimately liquid energy storage devices such as gasoline and diesel oil can be produced from renewable energy sources. One possible process for this is the Fischer-Tropsch synthesis (FTS), which can be used to produce a wide range of hydrocarbons. Usually, a process mode for FTS is sought with which the proportion of gaseous products can be minimized; at the same time, however, this leads to an increased yield of waxes. These can subsequently be cracked into the desired product fractions (gasoline, kerosene, diesel oil) in a hydrocracker. In order to design the overall process as optimally as possible, hydrocracking catalysts are required which have a high level of activity and selectivity.

The choice of the acidic catalyst and, in particular, its acid strength plays a decisive role in the hydrocracking process. Usually amorphous oxides such as aluminum oxide or aluminosilicates, zeolitic materials or mixtures of these materials are used. Like the substances mentioned above, heteropoly acids represent a chemical group of substances which can provide the required acidic character and also a wide variety of compositions and thus properties. This thesis focuses on whether heteropoly acids are suitable as alternative hydrocracking catalysts. In addition to sufficient activity, the selectivity in particular is used as a criterion. The product distributions observed were compared and evaluated with regard to those of "ideal hydrocracking". A platinum-doped zeolite (H-Y type) was used for the comparison with conventional catalysts.

Scope of investigations

Starting from phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), a classic representative of the heteropoly acids, the cesium salt $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ was precipitated, doped with platinum and used for first hydrocracking attempts. A high activity was found for the cracking of model alkanes such as n-dodecane. At the same time, however, a strong tendency towards immediate secondary cracking of products and thus (unwanted) increased yields of short hydrocarbons were observed. This behavior can be attributed to the (too) high acidity of the catalyst. Therefore, the first major focus of the work was the modification of this catalyst in order to reduce the acid strength gradually and thus to change the selectivity.

The modification mentioned should be carried out by specific substitution of tungsten by vanadium atoms. Since the resulting substances are known in the literature but are not commercially available, the focus was initially on the synthesis of the heteropoly acids $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_6\text{PV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$. Based on these acids, the actual heterogeneous

catalysts should subsequently be produced by precipitating the associated cesium salts and doping them with platinum. A characterization of the acids and the finished catalysts marked the end of this first part of the work.

In the second part, the catalysts produced should be examined and compared in more detail in hydrocracking experiments with regard to their activity and selectivity. Linear model alkanes (n-C₁₂, n-C₁₆, n-C₃₆) and a Fischer-Tropsch wax were used as materials to be cracked; the tests were carried out with fresh, powdery catalyst ($d_p < 150 \mu\text{m}$) in batch tests at predominantly 60 bar total pressure ($\approx \text{H}_2$ partial pressure at starting conditions). From the determined conversions, reaction rate constants were determined and the influence of important reaction parameters such as hydrogen concentration, temperature and conversion were investigated. The main focus was on the initial activity in order to obtain a general overview of the reaction temperatures required in each case. Retry tests with regard to examination of deactivation and regeneration completed this part. The evaluation of individual selectivities was carried out taking into account the respective catalyst properties in view of “ideal hydrocracking” and the product yields to be achieved in the desired middle distillate range.

Results of the studies on the synthesis and characterization of vanadium-substituted heteropoly acids

The aim of the synthesis was to produce the vanadium containing heteropoly acids H₄PVW₁₁O₄₀, H₅PV₂W₁₀O₄₀ and H₆PV₃W₉O₄₀ as pure as possible. This was generally carried out using basic chemicals in stoichiometric ratio at a temperature of 90 °C in aqueous solution. The influence of the synthesis time, the pH value during the synthesis and the influence of sulfuric acid in the subsequent extraction with diethyl ether were investigated. The reaction products were quantified on the basis of ³¹P-NMR studies. EDX and ICP-OES investigations enabled the stoichiometric determination of the composition of the extracted acids.

As the vanadium content of the acids rises, so does the optimum pH value for the respective synthesis (H₄PVW₁₁O₄₀: about 1; H₅PV₂W₁₀O₄₀: about 3; H₆PV₃W₉O₄₀ about 4). The yield of all target products can be increased to at least 90 % with a sufficiently high residence time (up to 24 h). However, the low pH value necessary for the extraction of the acids leads to a partial decomposition of the higher substituted acids. H₄PVW₁₁O₄₀ and H₅PV₂W₁₀O₄₀ can still be extracted with a yield of almost 100 %, H₆PV₃W₉O₄₀ on the other hand only with a yield of about 63 %. This acid was therefore not investigated any further.

The thermal stability of the individual HPAs was investigated thermogravimetrically in a helium atmosphere. The loss of protons and lattice oxygen as a function of temperature was used as a measure of the stability.

All HPAs showed an asymptotic limit value of the mass loss of the samples under isothermal conditions, indicating a loss of protons up to a specific equilibrium. This indicates that, even at higher temperatures, acidic centers remain, which might be used catalytically, despite of damage to the structure. Pure phosphotungstic acid generally shows the highest stability with a

residual content of 50 % protons at around 350 °C, while for $H_5PV_2W_{10}O_{40}$, the most thermally unstable acid, around 55 % of the protons are removed from the lattice structure at 250 °C.

In order to determine the acid strength of the individual solid acids, they were subjected to temperature-programmed desorption with ammonia. The individual strength was assessed on the one hand on the basis of the activation energy of the desorption (assuming a first-order reaction) as well as on the maximum desorption peak. Contrary to expectations, the desorption peak for $H_4PVW_{11}O_{40}$ could be determined at the highest temperature, which in turn speaks for the highest acidity. For the activation energies, however, the highest value was found for $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ and the lowest value for $H_4PVW_{11}O_{40}$. These results stand in direct contrast to the peak temperatures observed as well as to the idea of reducing the acidity with increasing vanadium content. A final reliable statement on acid strength could not be made using ammonia TPD, but the final comparison of the pH values determined for the acids dissolved in water qualitatively confirm the decrease in acid strength with increasing vanadium content.

Results of the studies on the synthesis and on the characterization of heterogeneous catalysts based on heteropoly cesium salts

The goal of the synthesis of heteropoly cesium salts was to produce acidic solids as the basis for heterogeneous catalysts. It was shown that both $H_4PVW_{11}O_{40}$ and $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ develop a pore structure with an increased specific surface when precipitated with cesium, as it can also be observed for $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$. The optimum of residual protons and surface area for $H_4PVW_{11}O_{40}$ is a cesium content of 2.5 mol mol⁻¹ and a corresponding surface area of 125 m² g⁻¹ and for $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ 2.7 mol mol⁻¹ and a surface area of 80 m² g⁻¹.

The platinum doping of the corresponding salts $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$, $Cs_{2.5}H_{1.5}PVW_{11}O_{40}$ and $Cs_{2.7}H_{2.3}PV_2W_{10}O_{40}$ with 1 % by weight of platinum led to a reduction of the accessible surface in all cases. Above all, Pt/ $Cs_{2.7}H_{2.3}PV_2W_{10}O_{40}$ loses over half of its already comparatively small surface. Furthermore, only a third of the doped platinum could be detected for this salt and a very low platinum dispersion of 1 % was found. As a result, the general suitability of this catalyst must be questioned.

Results of the studies on the hydrocracking of linear hydrocarbons (alkanes)

When comparing the catalysts with regard to their initial activity, the same tendency was observed regardless of the starting material. Pt/ $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ is by far the most active catalyst, which can be used between 200 and 250 °C. Pt/ $Cs_{2.5}H_{1.5}PVW_{11}O_{40}$ shows a comparable activity only around 300 °C and the reference catalyst Pt/H-Y at 310 to 330 °C. Pt/ $Cs_{2.7}H_{2.3}PV_2W_{10}O_{40}$ generally has by far the lowest activity and this only noticeably at temperatures above around 330 °C. This can be attributed to the decrease in acid strength and, for Pt/ $Cs_{2.7}H_{2.3}PV_2W_{10}O_{40}$, also to the strongly declining surface and thermal decomposition.

An increasing hydrogen concentration leads to an expected decrease in the reaction rate, which can be attributed to the lower olefin concentration on the catalyst.

When the catalysts were used several times, there was a very clear decrease in the reaction rate for all the catalysts considered. This could be attributed to the formation of coke and the associated loss of accessible surface. Pt/H-Y shows the lowest deactivation of all catalysts. Pt/Cs_{2.7}H_{2.3}PV₂W₁₀O₄₀ however shows an almost instantaneous deactivation.

By oxidation of the coke, the activity of Pt/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ could even be regenerated beyond the initial value, although the surface could not be made completely accessible again. Pt/Cs_{2.7}H_{2.3}PV₂W₁₀O₄₀, on the other hand, was completely free of coke after regeneration at even lower temperatures. However, the activity could not be restored, which can be explained by the low thermal stability and the resulting high proton loss.

When considering the selectivities, only very little or no effects of temperature and hydrogen concentration could be observed for the catalysts investigated. However, the findings to be derived from this play a subordinate role in the selectivity analysis. As expected, the proportion of hydrocarbons below C₅ was very low for all catalysts.

When n-hexadecane is cracked, the strongly acidic character of the Pt/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ catalyst becomes apparent. It generally catalyzes a high degree of secondary cleavage reaction, which leads to an unwanted increased proportion of short-chain products even at low conversions. Furthermore, the catalyst shows a high degree of isomerization of all products at all conversions, which can be attributed to increased residence times at the acidic center after the cleavage reaction. Accordingly, reaction conditions and conversion generally play a minor role and the reaction is largely determined by the acidic character of the catalyst.

The catalysts Pt/Cs_{2.7}H_{2.3}PV₂W₁₀O₄₀ and Pt/H-Y show almost identical product distributions and isomer proportions. In general, significantly flatter (although not symmetrical) product distributions can be observed for both catalysts. The proportion of isomers increases significantly with increasing chain length and reaction progress. All observations can be explained by a "more ideal" hydrocracking mechanism and clearly indicate the comparatively low acidity of the catalysts. This is supported by the difference in the platinum dispersions in the two catalysts, which has hardly any influence.

The observations on the mechanism of all the catalysts described when cracking n-hexadecane can also be applied to the cracking of n-hexatriacontane and of Fischer-Tropsch wax: Pt/Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ shows, regardless of the conversion, significantly higher product proportions in the range of C numbers less than 10 with a consistently high proportion of isomers. When using Fischer-Tropsch wax, a high yield in the area of gasoline products of up to 82 % can be achieved.

For Pt/Cs_{2.7}H_{2.3}PV₂W₁₀O₄₀ and Pt/H-Y, on the other hand, clearly flattened product distribution curves with an increased proportion of products in the middle distillate range can be observed. The isomer fraction is also significantly lower and only increases as the reaction progresses. The proportion of middle distillates can thus be maximized up to 52 %.

Conclusion and outlook

The present work deals with the question of whether heterogeneous catalysts for the hydrocracking of linear hydrocarbons such as Fischer-Tropsch wax can be produced or used from the class of heteropoly acids. On the basis of the platinum-doped, acid salt $\text{Pt/Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, the general usability for cleavage reactions could first be demonstrated using n-dodecane. As a result of the high acidity of the starting material, however, significant (unwanted) secondary cracking was observed, which led to an asymmetrical product distribution with many short-chain products with high isomer proportions. The acid strength can, however, be reduced in a targeted manner by substituting individual tungsten with vanadium atoms in the molecular structure. A proof of the change is not easily possible with standard methods such as temperature programmed desorption. This could possibly be achieved by means of microcalorimetric base titration, which would also provide a considerable gain in knowledge about the number and strength of individual acidic centers.

Analogous to $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, cesium salts can also be precipitated for the vanadium containing acids $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$, which lead to the formation of a porous structure and thus increased surface area. These salts are also potentially suitable for other heterogeneous, acid catalyzed reactions. However, the thermal stability must generally be taken into account for all applications, which decreases with increasing vanadium content.

Compared with the reference catalyst Pt/H-Y , $\text{Pt/Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ is characterized by significantly higher activity in hydrocracking. However, due to its narrow product range and the high degree of isomerization of the products, the catalyst is only suitable for the production of gasoline and should therefore not be used for selective production of middle distillates from Fischer-Tropsch wax. $\text{Pt/Cs}_{2.7}\text{H}_{2.3}\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$, on the other hand, just like Pt/H-Y , has a significantly increased yield in the middle distillate range, but in direct comparison shows a significantly lower activity, which also decreases by irreversible deactivation.

Hydrocracking catalysts based on aluminosilicates are generally characterized by high thermal stability, low price and a high degree of knowledge by respective research. For the production of middle distillates, classical catalysts are therefore superior to the catalysts based on heteropoly acids investigated in this work. Nevertheless, heteropoly acids show their generally great catalytic potential due to their large compositional possibilities and the properties associated with them.

Anhang

A.1. Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

A.1.1. Bestimmung des asymptotischen Massengrenzwertes bei der thermischen Zersetzung der Heteropolysäuren

Wie bereits in Abschnitt 4.1.3 angedeutet und in Abbildung 5.12 erkennbar, zeigen die Heteropolysäuren bei isothermen Bedingungen keine Massenverlustrate, die nach genügend großer Zeit zu einem vollständigen Verlust aller Protonen führen. Vielmehr ist für jede isotherme Stufe ein asymptotischer Grenzwert der Gesamtmasse und dementsprechend ein Restgehalt an Protonen zu erwarten. Da sich der Grenzwert nicht immer nach fünf Stunden erreichen ließ, wurde dieser durch eine Simulation extrapoliert.

Als Grundlage wurden stets die normierten Massen verwendet, die sich auf die ermittelte Anhydridmasse bei 600 °C beziehen. Für die Berechnung wurde ein exponentieller Massenverlust gemäß Gleichung (A.1) herangezogen. Dabei stellt $m_{\text{sim}}(t)$ die zeitabhängige Masse dar, die in Abhängigkeit der Halbwertskonstante λ und des präexponentiellen Faktors f bis zum asymptotischen Endwert m_{End} abnimmt.

$$m_{\text{sim}}(t) = fe^{-\lambda t} + m_{\text{End}} \quad (\text{A.1})$$

Zur Bestimmung der kinetischen Faktoren wurden diese zunächst variabel gehalten und eine numerische Simulation mit Hilfe der Summe der kleinsten Fehlerquadrate gemäß Gleichung (A.2) mit *Microsoft Excel* durchgeführt.

$$\sum (m_{\text{sim}}(t) - m_{\text{Mess}}(t))^2 = \text{Min.} \quad (\text{A.2})$$

Der für jede untersuchte Temperatur resultierende Wert m_{End} wurde als Berechnungsgrundlage für die thermische Stabilität herangezogen. Die ermittelten Werte aller untersuchten Temperaturen finden sich gesammelt in Anhang A.2.2.

A.1.2. Kinetische Beschreibung der Ammoniakdesorption von sauren Trägern

A.1.2.1. Mathematische Grundlage

Um die Acidität von sauren Trägern zu quantifizieren, lassen sich diese mit einer geeigneten Base beladen, die mit den sauren Zentren in einer Säure-Base-Reaktion reagiert. Klassische Beispiele derartiger Basen sind Ammoniak und Pyridin. Je nach Stärke der sauren Zentren desorbieren die Probenmoleküle schwerer oder leichter von der Oberfläche, d.h. bei tieferen oder höheren Temperaturen. Dieser Umstand spiegelt sich in der Aktivierungsenergie der Desorption wieder, welche mit steigender Acidität in der Regel steigt. Die Desorption der Ammoniakmoleküle lässt

sich mit einem formalkinetischen Ansatz beschreiben (Gl. (A.3)). Dabei wird von einem Ansatz erster Ordnung bezüglich der Ammoniakkonzentration auf dem Träger ausgegangen.

$$-\frac{dc_{\text{NH}_3,\text{Ad}}}{dt} = c_{\text{NH}_3,\text{Ad}} k_{0,\text{Des}} e^{\frac{-E_{\text{A,Des}}}{RT}} \quad (\text{A.3})$$

Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie werden die Proben nun mit Ammoniak beladen und die Temperatur mit einer konstanten Heizrate β erhöht:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \rightarrow dt = \frac{dT}{\beta} \quad (\text{A.4})$$

Einsetzen von Gleichung (A.4) in Gleichung (A.3) führt zu Gleichung (A.5), die temperaturabhängige Änderung der Ammoniakkonzentration auf dem Träger bei einer konstanten Heizrate wiedergibt.

$$-\frac{dc_{\text{NH}_3,\text{Ad}}}{dT} = \frac{1}{\beta} c_{\text{NH}_3,\text{Ad}} k_{0,\text{Des}} e^{\frac{-E_{\text{A,Des}}}{RT}} \quad (\text{A.5})$$

Während die Desorption vom Träger auf Grund der zunehmenden Temperatur steigt, sinkt auch gleichzeitig die Konzentration der adsorbierten Moleküle auf den sauren Zentren, was wiederum zu einer Abnahme der Desorptionsrate führt. Als Konsequenz durchläuft diese ein Maximum. Mathematisch ist die Steigung der Desorptionsrate hier Null. Die Steigung ergibt sich aus der Ableitung von Gleichung (A.5), was zu Gleichung (A.6) führt. Durch Einsetzen von Gleichung (A.5) in Gleichung (A.6) erhält man Gleichung (A.7), welche genau am Maximum der Desorptionsrate Null werden muss.

$$-\frac{d^2c_{\text{NH}_3,\text{Ad}}}{dT^2} = \frac{1}{\beta} k_{0,\text{Des}} e^{\frac{-E_{\text{A,Des}}}{RT}} \left(c_{\text{NH}_3,\text{Ad}} \frac{E_{\text{A,Des}}}{RT^2} + \frac{dc_{\text{NH}_3,\text{Ad}}}{dT} \right) \quad (\text{A.6})$$

$$-\frac{d^2c_{\text{NH}_3,\text{Ad}}}{dT_{\text{Peak}}^2} = \frac{1}{\beta} k_{0,\text{Des}} e^{\frac{-E_{\text{A,Des}}}{RT_{\text{Peak}}}} c_{\text{NH}_3,\text{Ad}} \left(\frac{E_{\text{A,Des}}}{RT_{\text{Peak}}^2} - \frac{1}{\beta} k_{0,\text{Des}} e^{\frac{-E_{\text{A,Des}}}{RT_{\text{Peak}}}} \right) = 0 \quad (\text{A.7})$$

Gleichung (A.7) kann nur zu Null werden, wenn der Term in der Klammer Null wird. Die Gleichung vereinfacht sich daher zu Gleichung (A.8). Diese ist nicht mehr von der Ammoniakkonzentration auf dem Träger abhängig, sondern gibt lediglich einen Zusammenhang zwischen Heizrate, der beobachteten Peaktemperatur sowie der kinetischen Parameter an.

$$\frac{E_{\text{A,Des}}}{RT_{\text{Peak}}^2} = \frac{1}{\beta} k_{0,\text{Des}} e^{\frac{-E_{\text{A,Des}}}{RT}} \quad (\text{A.8})$$

Mittels Logarithmierung lässt sich die Gleichung linearisieren und man erhält Gleichung (A.9).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{Peak}^2}\right) = -\frac{1}{T_{Peak}} \frac{E_{A,Des}}{R} + \ln\left(\frac{E_{A,Des}}{Rk_{0,Des}}\right) \quad (\text{A.9})$$

Führt man nun mindestens zwei Experimente bei verschiedenen Heizraten durch, so lässt sich aus der Steigung die Aktivierungsenergie $E_{A,Des}$ bestimmen. Die Bestimmung der Steigung wurde im Rahmen dieser Arbeit numerisch durchgeführt; dabei kam die Methode der kleinsten Fehlerquadrate zum Einsatz.

A.1.2.2. Prozessparameter der Ammoniakdesorptionsexperimente

Alle Messungen wurden in einer *Autochem II 2920*-Anlage der Firma *Micromeritics* durchgeführt. Die HPAs wurden hierfür in frischem Zustand in ein U-förmiges Quarzglasrohr gefüllt und im Ofen der Anlage positioniert. Das Messprogramm mit einer konstanten Heizrate umfasste stets fünf Schritte, um die HPAs in gleicher Weise zu konditionieren (Tabelle A.1). Die Detektion der Ammoniakkonzentration im Gasstrom erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Für die Auswertung wurden je nach HPA zwischen drei und vier verschiedene Heizraten vermessen.

Tabelle A.1: Prozessparameter zur Durchführung der temperaturprogrammierten Ammoniakdesorption.

Prozessschritt	T	Heizrate	Messgas	Volumenstrom
Entfernung von Wasser	200 °C	20 K min ⁻¹	He	50 ml min ⁻¹
Abkühlen	50 °C	-	He	50 ml min ⁻¹
Beladung mit Ammoniak	50 °C	-	10 % NH ₃ in He	10 ml min ⁻¹
Spülen	50 °C	-	He	50 ml min ⁻¹
Desorption	bis 750 °C	2 bis 24 K min ⁻¹	He	50 ml min ⁻¹

A.1.3. Bestimmung der Platindispersion

Die Platindispersion gibt die Anzahl der frei zugänglichen Platinatome an der Oberfläche in Relation zur Gesamtzahl der Platinatome an; eine Dispersion von 100 % kennzeichnet dementsprechend eine monomolekulare Schicht des Platins auf dem Träger. Im Allgemeinen ist eine hohe Dispersion stets wünschenswert, da so ein hohes Maß an katalytisch aktiven Zentren bereitgestellt wird. Gerade im Hinblick auf die hohen Preise von Edelmetallen wie Platin oder Palladium spielt dieser Umstand eine wichtige Rolle.

Die Bestimmung der Dispersion wurde mit einer *Autochem II 2920*-Anlage der Firma *Micromeritics* durchgeführt, die bereits zur Aciditätsbestimmung mittels Ammoniak-TPD genutzt wurde. Zur Probenkonditionierung wurden zunächst etwa 0,2 g Katalysator im Quarzglasrohr des Geräts positioniert. Die Probe wurde anschließend bei einem Volumenstrom von 50 ml min⁻¹ mit einem Gasgemisch bestehend aus 10 % Wasserstoff in Argon durchströmt, mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ bis auf 250 °C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Dieser Vorgang

entspricht dem erneuten Reduktionsvorgang, der auch für die Katalysatoraktivierung durchgeführt wurde. Es zeigte sich, dass mit dieser Vorbereitung eine verbesserte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erreicht werden konnte, so dass sie standardmäßig für die Dispersionsbestimmung genutzt wurde. Im Weiteren wurde die Probe auf 50 °C abgekühlt und dann in reinem Argon wiederum auf 250 °C erwärmt, um den Wasserstoff vom Platin zu entfernen. Die Probe wurde dabei solange isotherm gehalten, bis keine Änderung des WLD-Signals mehr zu beobachten war.

Die eigentliche Dispersionsmessung erfolgte dann nach erneuter Abkühlung auf 50 °C. Dazu wurde die Probe konstant mit 50 ml min⁻¹ Argon durchströmt und dann eine definierte Menge Wasserstoff als Puls aufgegeben. Der Puls wurde über eine mit 10 % Wasserstoff in Argon durchspülte Probenschleife mit bekanntem Volumen zugegeben. Bei Kenntnis der Wasserstoffkonzentration, des Schleifenvolumens sowie der Schleifentemperatur lässt sich die Wasserstoffmenge n_{H_2} pro Puls mit dem idealen Gasgesetz berechnen. In Folge des Pulses chemisorbieren die Platinatome der Probe einen gewissen Anteil des Wasserstoffs. Nicht-adsorbierter Wasserstoff hingegen lässt sich über das WLD-Filament detektieren. Mit genügend zeitlichem Abstand werden weitere Pulse auf die Probe gegeben, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Die Sättigung äußert sich darin, dass sich die Integrale A_i der gemessenen Wasserstoffkonzentrationen jedes Pulses nicht mehr ändern. Das Integral A_{Ref} entspricht dann der bekannten Wasserstoffmenge n_{H_2} . Mit Hilfe von Gleichung (A.10) lässt sich dann die chemisorbierte Wasserstoffmenge eines jeden Pulses i errechnen.

$$n_{\text{H}_2,i} = n_{\text{H}_2,\text{Puls}} \frac{A_{\text{Ref}} - A_i}{A_{\text{Ref}}} \quad (\text{A.10})$$

Für die Chemisorption wurde angenommen, dass jedes Platinatom nur ein Wasserstoffatom bindet. Dementsprechend ergibt sich die Gesamtmenge aller an der Oberfläche liegenden Platinatome aus Gleichung (A.11).

$$n_{\text{Pt,OF}} = 2 \sum_1^i n_{\text{H}_2,i} \quad (\text{A.11})$$

Die Dispersion errechnet sich schließlich mit Hilfe der bekannten Probenmasse sowie der Platinbeladung (Gl. (A.12)).

$$\text{Dispersion} = \frac{n_{\text{Pt,OF}}}{n_{\text{Pt,Ges}}} = n_{\text{Pt,OF}} \frac{M_{\text{Pt}}}{m_{\text{Probe}} w_{\text{Pt}}} \quad (\text{A.12})$$

A.1.4. Parameter und Methoden der Gaschromatographie

Für die Bestimmung aller Kohlenwasserstoffe wurden in allen Fällen Gaschromatographen (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Insgesamt kamen drei verschiedene GCs zum Einsatz, um gasförmige, flüssige und feste/wachsartige Stoffe zu untersuchen.

Zur Analyse der gasförmigen Produkte wurden diese mit Hilfe einer Gasspritze aus einem Gassammelrohr entnommen und händisch in den GC injiziert. Die Spritze wurde hierfür mehrmals mit dem Gasgemisch gefüllt und entleert. Die GC-Methode ist in Tabelle A.2 angegeben.

Tabelle A.2: GC-Methode zur Bestimmung gasförmiger Produkte.

Gaschromatograph	Varian 450 GC
Säule	Varian CP-Sil Pona CB, 100m x 0.25mm ID x 0.5 µm
Durchfluss	2 ml min ⁻¹
Trägergas	Helium 25 ml min ⁻¹
Detektor	FID, 260 °C
Injektor	250 °C, Split 1:20
Temperaturprogramm	9,9 Minuten 1 °C, 20 K min ⁻¹ bis 250 °C, 25 Minuten isotherm

Flüssige Proben wurden unmittelbar nach der Öffnung des Reaktors entnommen und in ein vorbereitetes GC-Probengefäß mit Dichlormethan gegeben. Die Injektion in den Gaschromatographen erfolgte mittels eines Autosamplers. Feste Proben wurden dem Reaktor entnommen und unmittelbar in ein weiteres Probengefäß mit Toluol gegeben. Die Proben wurden wiederum mit Hilfe eines Autosamplers vermessen, der auf 65 °C erhitzt wurde, um so die wachsartigen Anteile der Produkte vollständig zu lösen. Die GC-Methoden für beide Probenarten sind in Tabelle A.3 und Tabelle A.4 angegeben.

Tabelle A.3: GC-Methode zur Bestimmung flüssiger Produkte.

Gaschromatograph	Bruker 450-GC
Säule	Ultra 2, 50m x 0,32mm ID x 0,5 µm DF
Durchfluss	2 ml min ⁻¹
Trägergas	Helium 25 ml min ⁻¹
Detektor	FID, 300 °C
Injektor	250 °C, Split 1:50
Temperaturprogramm	4 Minuten 40 °C, 10 K min ⁻¹ bis 300 °C, 20 Minuten isotherm

Tabelle A.4: GC-Methode zur Bestimmung fester Produkte (Wachse).

Gaschromatograph	Varian CP-3800
Säule	DB-5-ht, 15m x 0.32mm ID x 0,1 µm DF
Durchfluss	2 ml min ⁻¹
Trägergas	Hydrogen 32 ml min ⁻¹
Detektor	FID, 440 °C
Injektor	350 °C, Split 1:40
Temperaturprogramm	4 Minuten 40 °C, 10 K min ⁻¹ bis 420 °C

A.1.5. Bestimmung der Produktzusammensetzung bei den Hydrocrackversuchen

Zur Bestimmung der Produktzusammensetzung eines Hydrocrackexperiments wurden die einzelnen Gaschromatogramme aller vermessenen Phasen als Basis verwendet und zunächst die jeweiligen Massenanteile jedes Kohlenwasserstoffes bestimmt. Hierfür wurden die detektierten Peakflächen aller Produkte bestimmt und eine Proportionalität zwischen Kohlenstoffmasse und Fläche unterstellt. Bei der Detektion von wachsartigen Kohlenwasserstoffen wurde zudem mit Hilfe von Standards eine Kalibrierung durchgeführt, um die Korrekturfaktoren zu ermitteln.

Zu Beginn wurde stets die Gasphase quantifiziert. Hierzu wurde ein definiertes Probenvolumen (100 μl) aus dem Gassammelrohr in den GC injiziert. Mit Hilfe einer externen Kalibrierung wurde dann die genaue Masse der Kohlenstofffraktionen i von C_1 bis C_6 des eingespritzten Probenvolumens $m_{i,\text{Probe}}$ bestimmt. Die Masse der gesamten Gasphase im Reaktor wurde dann mit Hilfe des dokumentierten Drucks und der Reaktortemperatur nach Gl. (A.13) errechnet.

$$m_{i,\text{Gas,Reaktor}} = m_{i,\text{Probe}} \frac{V_{\text{Reaktor}}}{V_{\text{Probe}}} \frac{p_{\text{Reaktor,Ende}}}{p_{\text{Atm}}} \frac{T_{\text{Atm}}}{T_{\text{Reaktor,Ende}}} \quad (\text{A.13})$$

Mit Hilfe der Flüssigphasenmessung wurden zunächst Kohlenwasserstoffe von C_3 bis C_{20} detektiert und mit der Messung zur Bestimmung wachsartiger Produkte wurden Kohlenwasserstoffe von C_{10} bis C_{60} bestimmt.

Um das gesamte detektierte Produktspektrum von C_3 bis C_{60} quantifizieren zu können, wurden beide Messungen noch miteinander kombiniert. Hierzu wurden die gemessenen Peakflächen beider Messungen im Bereich von C_{10} bis C_{14} miteinander verglichen, um so einen Korrekturfaktor gemäß Gleichung (A.14) zu errechnen. Der Korrekturfaktor entspricht dabei dem arithmetischen Mittel der einzelnen Peakflächenverhältnisse. Die ermittelten Peakflächen der Kohlenwasserstoffe zwischen C_3 und C_9 der Flüssigmessung wurden anschließend mit dem ermittelten Korrekturfaktor multipliziert.

$$K_{\text{flüssig}} = \frac{1}{5} \sum_{i=10}^{14} \frac{A_{i,\text{Peak,flüssig}}}{A_{i,\text{Peak,fest}}} \quad (\text{A.14})$$

Um nun die anteiligen Massen der detektierten Stoffe am Gesamtspektrum bestimmen zu können, wurde zunächst angenommen, dass die Masse der Flüssig- und Wachsphase sowie der Gasphase der eingesetzten Gesamtmasse Edukt entspricht (Gl. (A.15)). Eine Gesamtmassenzunahme in Folge des verbrauchten Wasserstoffs wurde vernachlässigt. So erhöht sich beispielsweise die Gesamtmasse beim Hydrocracken von einem Molekül Hexatriacontan ($C_{36}H_{74}$) in sechs Moleküle Hexan (C_6H_{14}) nur um 2 %. Die Masse jedes Stoffes wurde schließlich mit Hilfe von Gleichung (A.16) berechnet, molare Anteile am Spektrum entsprechend der Umrechnung mit den spezifischen molaren Massen.

$$m_{\text{flüssig,fest,Reaktor}} = m_{\text{Gas,Reaktor}} - m_{\text{Edukt}} \quad (\text{A.15})$$

$$m_i = m_{\text{flüssig,fest,Reaktor}} \frac{A_i}{A_{\text{Ges}}} \quad (\text{A.16})$$

Es ist zu beachten, dass sich durch die Berechnung immer eine geschlossene Massenbilanz von 100 % ergibt. Diese Vorgehensweise ist zwar nicht optimal, konnte allerdings im Rahmen der großen Produktvielfalt kaum anders gelöst werden. Für die Bestimmung der Selektivitäten waren jedoch ohnehin meist nur die relativen Anteile der Produkte zueinander von Interesse, so dass Fehler in der Gesamtmassenbilanz als vernachlässigbar angesehen werden können.

Die Gefahr größerer relativer Fehler ergibt sich vor allem für geringe Umsätze, bei denen die detektierte Peakfläche des Edukts im Vergleich zu vielen in sehr geringer Konzentration vorliegenden Produktanteilen sehr viel größer ist. Allerdings spielten geringe Umsätze sowohl für die kinetischen Auswertungen als auch Selektivitätsbetrachtungen in der vorliegenden Arbeit eine untergeordnete Rolle.

A.1.6. Abschätzung des Thiele-Moduls und des Porennutzungsgrades

Wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, wurde mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_m eine Abschätzung des Thiele-Moduls ϕ und nachfolgend des Porennutzungsgrades η durchgeführt, um somit einen Einfluss von Stofftransportphänomenen auszuschließen.

Dabei wurden die Katalysatorpartikel als sphärische Partikel betrachtet und das Thiele-Modul nach Gleichung (A.17) berechnet.

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_m \rho_p}{D_{j,\text{eff}}}} \quad (\text{A.17})$$

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{j,\text{eff}}$ lässt sich dabei nach Gleichung (A.18) unter Kenntnis des Eigendiffusionskoeffizienten D_j abschätzen.

$$D_{j,\text{eff}} = 0,1D_j \quad (\text{A.18})$$

Der Porenwirkungsgrad wurde schließlich mit Gleichung (A.19) berechnet:

$$\eta_{\text{pore}} = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (\text{A.19})$$

Alle relevanten Daten zu den Berechnungen sind in Tabelle A.5 angegeben.

Für die Heteropolysalze wurde die Berechnung nur für Pt/Cs_{2,5}PV₀ durchgeführt, da bei diesem Katalysator die höchste Dichte und die höchste Aktivität gemessen wurde. Die Eigendiffusionskoeffizienten für die Alkane n-C₁₆, n-C₃₆ und Fischer-Tropsch-Wachs wurde der Arbeit von *Vardag, Karger und Lüdemann* entnommen [104]. Für die Berechnung mit n-C₃₆ wurde der Diffusionskoeffizient von n-C₃₀ und für Fischer-Tropsch-Wachs der von n-C₅₀

verwendet. In allen Fällen wurden stets die Koeffizienten bei 200 °C verwendet und diese zwischen den enthaltenen Angaben von 1 und 250 bar auf 60 bar linear interpoliert.

Wie deutlich zu erkennen ist, liegen alle Porennutzungsgrade bei mindestens 99,8 %. Selbst mit einer sehr konservativen Berechnung mit einem maximalen Partikeldurchmesser von 150 µm lag der minimale Porennutzungsgrad noch bei 98,4 %.

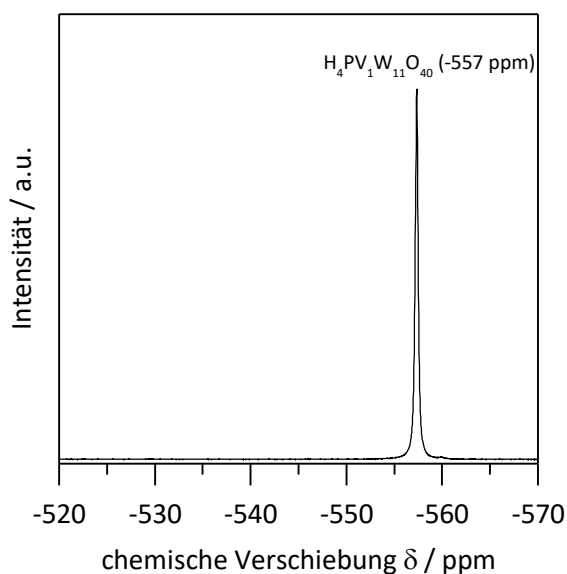
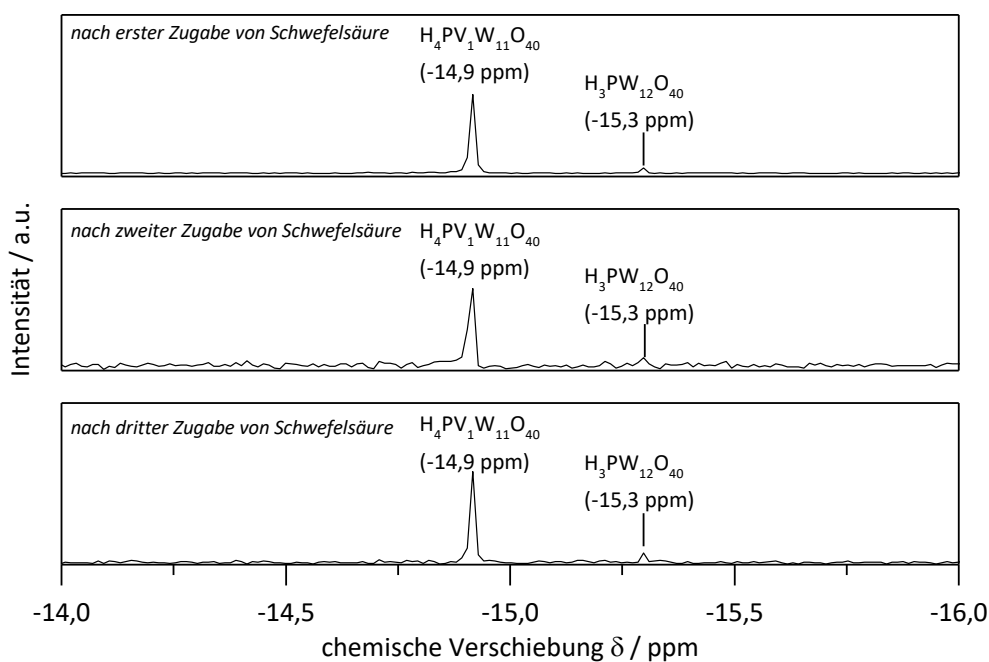
Obleich die Katalysatoren nicht explizit hinsichtlich ihrer Partikelgrößen fraktioniert wurden, lagen diese in allen Fällen unter 150 µm. Für die Heteropolysäuren sind tatsächlich sogar Größen von etwa 0,1 bis 1 µm zu erwarten. Dennoch wurde aus Gründen der Einfachheit exemplarisch mit 10 µm gerechnet.

Tabelle A.5: Verwendete Parameter zur Abschätzung der Thiele-Module und der zugehörigen Porennutzungsgrade.

Katalysator	Edukt j	d_p in µm	k_m in $\text{m}^3\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$	ρ_p in kg m^{-3}	D_j in m^2s^{-1}	ϕ	η_{Pore}
Pt/Cs _{2,5} PV ₀	n-C ₁₆	10	$6 \cdot 10^{-10}$	2050	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,999
	n-C ₃₆	10	$2,5 \cdot 10^{-9}$	2050	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,999
	FT-Wachs	10	$2,5 \cdot 10^{-10}$	2050	$5,2 \cdot 10^{-10}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	0,998
Pt/H-Y	n-C ₁₆	6	$4,5 \cdot 10^{-9}$	380	$3,7 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,999
	n-C ₃₀	6	$3,5 \cdot 10^{-9}$	380	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,999
	FT-Wachs	6	$2,5 \cdot 10^{-9}$	380	$5,2 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,999

A.2. Ergänzungen zu den Versuchsergebnissen

A.2.1. Ergänzende NMR-Spektren zur Synthese der HPAs

Abbildung A.1: ^{51}V -NMR von extrahiertem, getrocknetem $\text{H}_4\text{PV}_1\text{W}_{11}\text{O}_{40}$.Abbildung A.2: ^{31}P -NMR für drei verschiedene Extrakte in der Synthese von $\text{H}_4\text{PV}_1\text{W}_{11}\text{O}_{40}$. Es wurden konsekutiv 3 ml konzentrierte Schwefelsäure zu Extraktionslösung und DME gegeben und jeweils sich bildendes Extrakt entnommen.

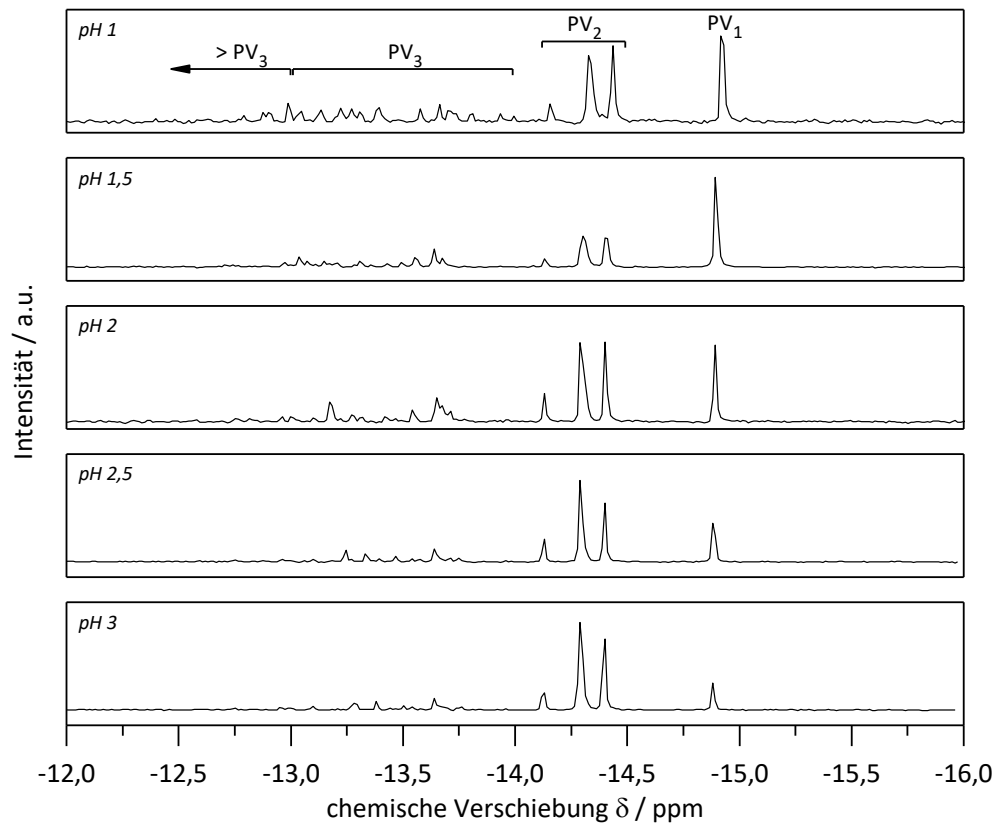


Abbildung A.3: ^{31}P -NMR für die stöchiometrische Synthese von PV_2 bei variierendem pH-Wert. Die Synthesedauer betrug jeweils 2 h.

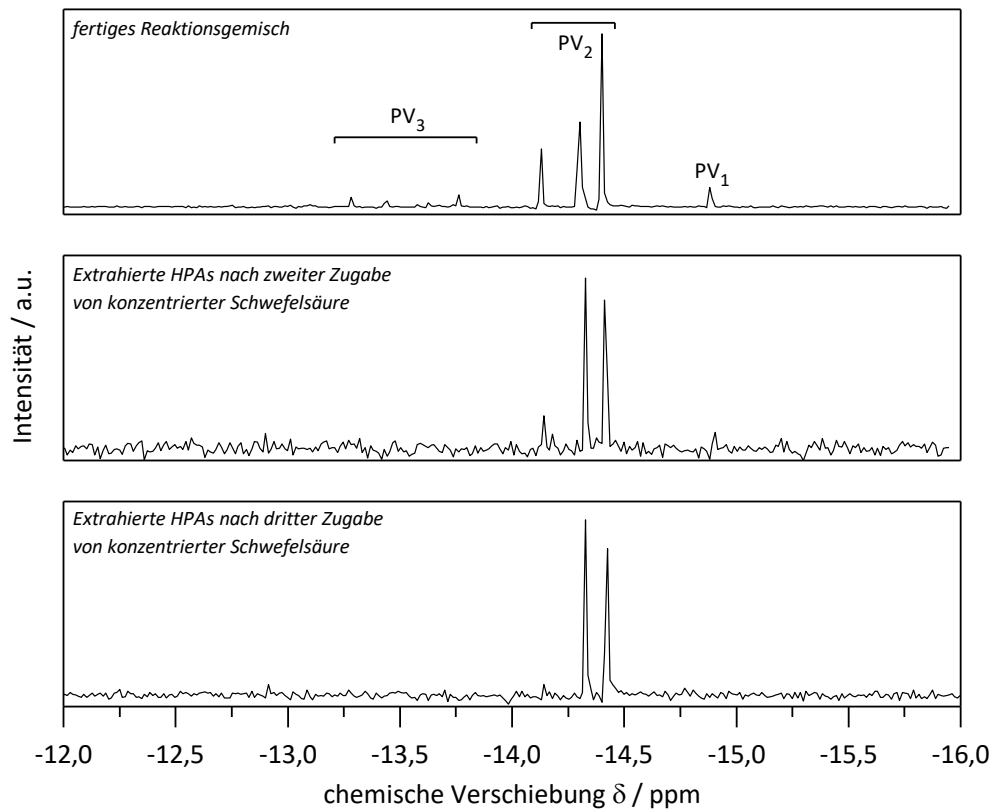


Abbildung A.4: ^{31}P -NMRs für die stöchiometrische Synthese von PV_2 : fertiges Reaktionsgemisch nach 24 Synthese bei einem pH-Wert von 3 und 90°C (oben); isolierte HPAs nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 3 mol l^{-1} und anschließender Extraktion (mittig); isolierte HPAs nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 4 mol l^{-1} und anschließender Extraktion (unten).

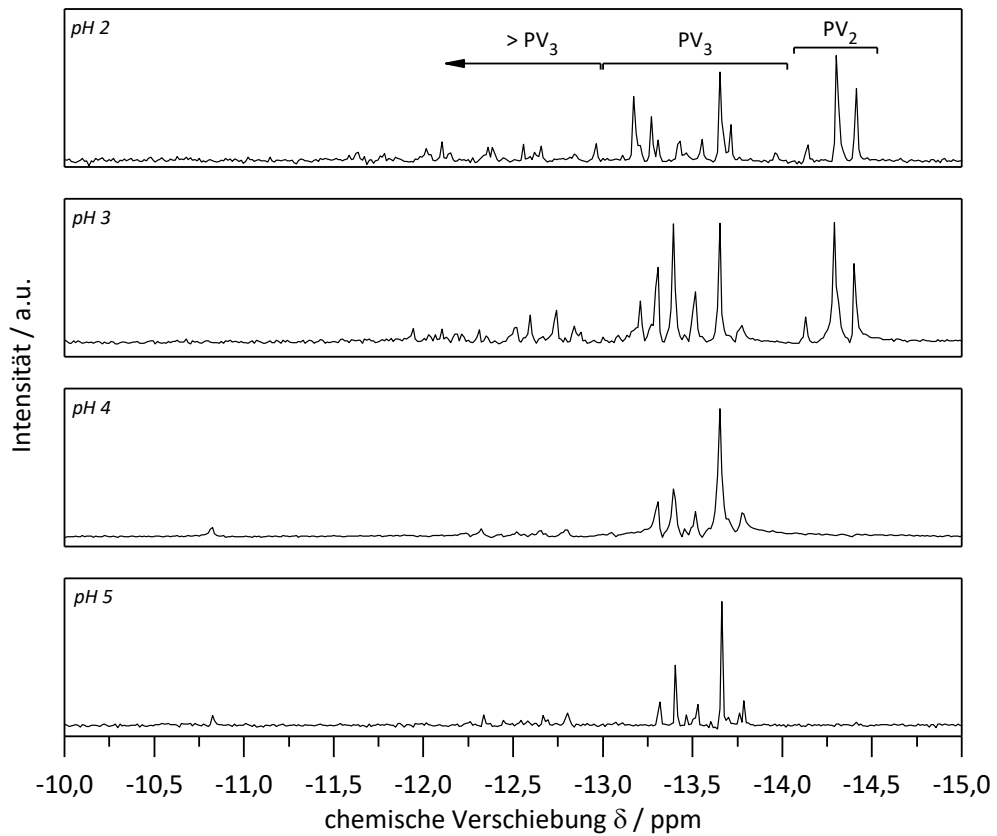


Abbildung A.5: ^{31}P -NMR für die stöchiometrische Synthese von PV_3 bei variierendem pH-Wert. Die Synthesedauer betrug jeweils 2 h.

A.2.2. Ergänzende Angaben zur thermischen Stabilität reiner Heteropolysäuren

Nachfolgend sind die ermittelten Parameter zur Modellierung der thermischen Stabilität der reinen Heteropolysäuren angegeben. Der Parameter m_{End} ist wie schon zuvor beschrieben normiert und daher dimensionslos.

Tabelle A.6: Ermittelte Parameter zur Modellierung der thermischen Stabilität der Heteropolysäuren PV₀, PV₁, und PV₂.

Heteropolysäure	T in °C	m_{End}	f	λ
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	200	1,00898	$1,535 \cdot 10^{-4}$	0,0221
	250	1,00860	$2,675 \cdot 10^{-4}$	0,0189
	300	1,00733	$9,727 \cdot 10^{-4}$	0,0103
	350	1,00440	$2,604 \cdot 10^{-3}$	0,0118
	400	1,00109	$2,559 \cdot 10^{-3}$	0,0274
	450	1,00028	$3,392 \cdot 10^{-4}$	0,0210
H ₄ PV ₁ W ₁₁ O ₄₀	200	1,01401	$3,242 \cdot 10^{-4}$	0,0105
	250	1,01086	$2,851 \cdot 10^{-3}$	0,0092
	300	1,00451	$4,802 \cdot 10^{-3}$	0,0250
	350	1,00219	$1,275 \cdot 10^{-3}$	0,0361
	400	1,00181	$7,848 \cdot 10^{-4}$	0,0155
	450	1,00085	$1,154 \cdot 10^{-4}$	0,0205
H ₅ PV ₂ W ₁₀ O ₄₀	200	1,01664	$1,298 \cdot 10^{-3}$	0,0081
	250	1,00758	$7,326 \cdot 10^{-3}$	0,0174
	300	1,00335	$2,667 \cdot 10^{-3}$	0,0176
	350	1,00066	$9,520 \cdot 10^{-4}$	0,0055
	400	1,00048	$3,710 \cdot 10^{-4}$	0,0480

A.2.3. Übersicht zu Prozessparametern der Hydrocrackingversuche

Nachfolgend sind alle relevanten Prozessparameter der aufgeführten Hydrocrackingversuche angegeben. In Tabelle A.7 bis Tabelle A.9 finden sich alle Angaben zu den Versuchen zur Aktivität aus Kapitel 5.2.1 und 5.2.2, in Tabelle A.10 bis Tabelle A.15 die zur Selektivität aus Kapitel 5.2.3.

Tabelle A.7: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.19 dargestellten Hydrocrackingversuchen.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	k_m in ml s ⁻¹ kg ⁻¹	X	p_{ges} in bar
5.19	C ₃₆	Pt/Cs _{2,5} PV ₀	225	0,20	1,53	0,27	60
			230	0,77	1,95	0,78	
			250	1,55	2,52	0,98	
		Pt/Cs _{2,5} PV ₁	285	1,87	0,24	0,37	
			300	1,49	0,62	0,6	
			300	1,50	0,85	0,72	
		Pt/Cs _{2,7} PV ₂	315	1,51	1,36	0,87	
			315	0,48	2,31	0,67	
			320	1,77	0,13	0,2	
		Pt/Cs _{2,7} PV ₂	325	3,02	0,27	0,55	
			325	7,73	0,22	0,82	
			335	1,49	0,42	0,47	
			335	1,55	0,26	0,33	
		Pt/H-Y	325	0,16	1,62	0,22	
			330	0,19	3,54	0,48	

Tabelle A.8: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.20, Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22 durchgeführten Hydrocrackingversuchen.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	k_m in ml s ⁻¹ kg ⁻¹	X	p_{ges} in bar	
5.21	FTS-Wachs	Pt/Cs _{2,5} PV ₀	200	0,36	1,06	0,32	30	
5.20/5.22		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	200	0,72	0,5	0,30	60	
5.21		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	200	2,17	0,58	0,72	90	
5.21		C ₁₆	Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	1,3	0,48	0,47	30
5.20/5.22			Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	2,61	0,23	0,45	60
5.21			Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	2,6	0,12	0,27	90
5.20		Pt/H-Y	300	0,63	0,13	0,08	60	
		Pt/H-Y	330	0,07	4,61	0,29		
5.21		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	250	0,69	0,22	0,14	60	
		Pt/Cs _{2,5} PV ₁	300	1,01	0,12	0,11		
		Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	1,78	0,05	0,27		

Tabelle A.9: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.23 durchgeführten Wiederholungsversuchen zum Hydrocracken mit C₁₆. Die jeweiligen Prozesstemperaturen betragen 200 °C (Pt/Cs_{2,5}PV₀) bzw. 330 °C (Pt/Cs_{2,7}PV₂, Pt/H-Y). Der Gesamtdruck betrug in allen Fällen 60 bar. Die fett markierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kennzeichnen den Referenzwert für die Normierung der nachfolgenden Geschwindigkeitskonstanten.

Katalysator	τ in s kg ml ⁻¹	X	k_m in ml s ⁻¹ kg ⁻¹	$k_m/k_{m,initial}$	$m_{cracked}/m_{Kat}$	$m_{cracked}/m_{Kat}$ kumuliert
Pt/Cs _{2,5} PV ₀	0,126	0,47	0,50	1	17,63	17,63
	0,126	0,58	0,69	1,37	21,75	39,38
	0,126	0,39	0,39	0,78	14,63	54,00
	0,126	0,27	0,25	0,50	10,13	64,13
	0,126	0,28	0,25	0,51	10,31	74,44
	0,126	0,23	0,21	0,41	8,63	83,06
	0,126	0,14	0,12	0,24	5,25	88,31
	0,126	0,84	1,44	2,86	31,4	119,72
Pt/Cs _{2,7} PV ₂	2,607	0,45	0,23	1	8,41	8,41
	2,607	0,09	0,04	0,16	1,68	10,09
	2,607	0,03	0,01	0,05	0,56	10,65
	2,607	0,09	0,04	0,16	1,68	12,33
Pt/H-Y	0,148	0,71	8,34	1	26,63	26,63
	0,148	0,66	7,27	0,87	24,75	51,38
	0,148	0,55	5,38	0,65	20,63	72,00
	0,148	0,50	4,67	0,56	18,75	90,75
	0,148	0,51	4,81	0,58	19,13	109,88
	0,148	0,50	4,67	0,56	18,75	128,63
	0,148	0,49	4,53	0,54	18,38	147,00
	0,148	0,34	2,80	0,34	12,75	159,75
	0,148	0,23	1,76	0,21	8,63	168,38
	0,148	0,25	1,93	0,23	9,38	177,75
	0,148	0,26	2,03	0,24	9,75	187,50

Tabelle A.10: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27 dargestellten Hydrocrackingversuchen mit C₁₂.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	X	p_{ges} in bar
5.26		Pt/H-Y	350	0,038	0,39	
5.26/5.27		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	275	0,038	0,39	
5.27	C ₁₂	Pt/Cs _{2,5} PV ₀	225	0,038	0,40	60
5.27		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	260	0,038	0,48	
5.27		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	300	0,038	0,35	

Tabelle A.11: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.28 und Abbildung 5.29 dargestellten Hydrocrackingversuchen mit C₁₆.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	X	p_{ges} in bar
			200	0,362	0,31	30
5.28		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	200	0,724	0,29	60
			225	0,724	0,56	60
			200	2,171	0,60	90
	C ₁₆		330	0,831	0,16	30
			330	0,831	0,09	60
5.29		Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	2,607	0,08	90
			330	2,607	0,55	30
			330	2,607	0,56	60

Tabelle A.12: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.30, Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32 dargestellten Hydrocrackingversuchen mit C₁₆. Kursiv markierte Umsätze wurden im Rahmen von Wiederholungsversuchen gemessen und spiegeln eine verminderte Aktivität des Katalysators wider.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	X	p_{ges} in bar
			200	0,743	0,06	
5.30		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	200	0,743	0,29	
			200	0,743	0,56	
			200	1,372	0,99	
	C ₁₆		330	2,607	0,09	
5.31		Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	2,607	0,45	60
			330	2,607	0,56	
			330	0,148	0,23	
			330	0,148	0,34	
5.32		Pt/H-Y	330	0,148	0,50	
			330	0,148	0,66	
			330	0,148	0,71	

Tabelle A.13: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.33 dargestellten Hydrocrackingversuchen mit C₁₆. Kursiv markierte Umsätze wurden im Rahmen von Wiederholungsversuchen gemessen und spiegeln eine verminderte Aktivität des Katalysators wider.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	X	ρ_{ges} in bar
5.33	C ₁₆	Pt/Cs _{2,5} PV ₀	200	0,743	0,56	60
		Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	2,607	0,56	60
		Pt/H-Y	330	0,148	0,55	60
		Pt/Ca-Y	230	k. A.	0,55	k. A.

Tabelle A.14: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.34, Abbildung 5.35, Abbildung 5.36 und Abbildung 5.37 dargestellten Hydrocrackingversuchen mit C₃₆.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	X	ρ_{ges} in bar
5.34		Pt/Cs _{2,5} PV ₀	225	0,12	0,24	
			225	0,17	0,53	
			225	0,45	0,99	
			225	0,58	0,99	
5.35	C ₃₆	Pt/Cs _{2,5} PV ₁	315	0,92	0,75	60
			300	3,74	1	
5.36		Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	0,22	0,08	
			330	0,93	0,23	
			330	1,91	0,74	
5.37		Pt/H-Y	330	0,11	0,71	

Tabelle A.15: Prozessparameter und Angaben zu den in Abbildung 5.38, Abbildung 5.39 und Abbildung 5.40 dargestellten Hydrocrackingversuchen mit Fischer-Tropsch Wachs.

Abbildung	Edukt	Katalysator	T in °C	τ in s kg ml ⁻¹	X	ρ_{ges} in bar	
5.38	FT-Wachs	Pt/Cs _{2,5} PV ₀	250	0,69	0,14	60	
5.38/5.40			250	1,56	0,47		
5.38			250	2,35	0,99		
5.39			330	6,39	0,27		
5.39			Pt/Cs _{2,7} PV ₂	330	8,03		0,38
5.39/5.40			330	19,85	0,68		
5.40			Pt/H-Y	330	0,06		0,66

A.2.4. Ergänzende Produktverteilungen

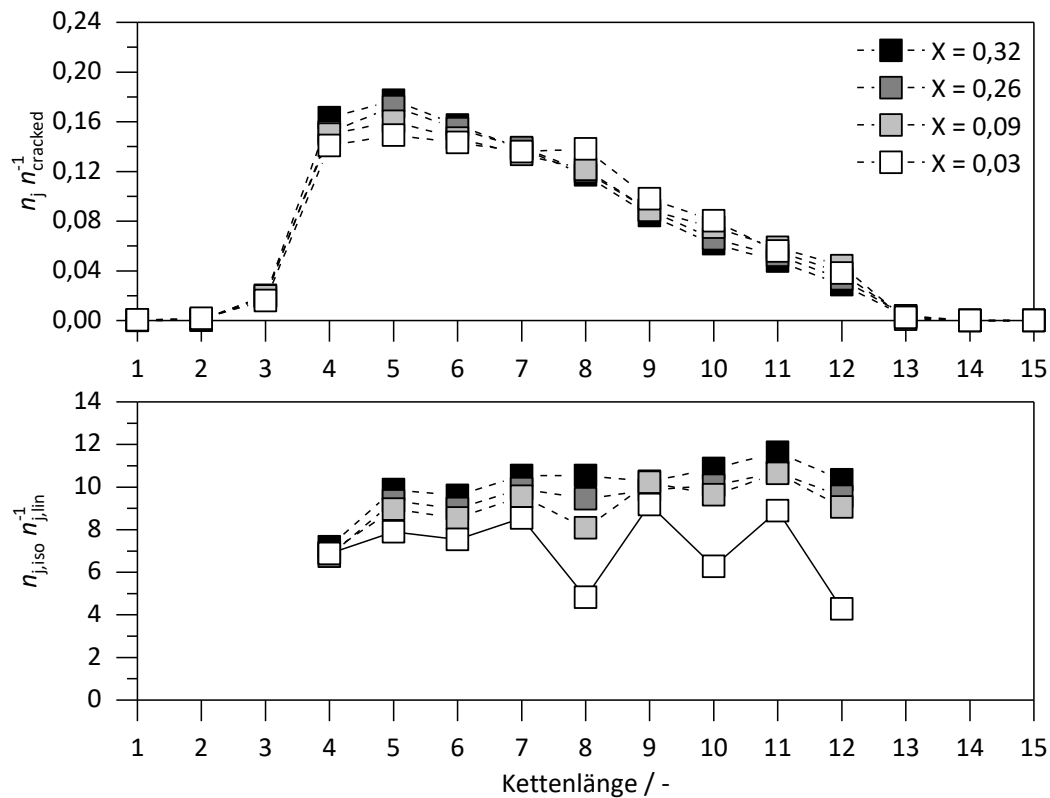


Abbildung A.6: Molare Produktanteile und Isomerisierungsverhältnis für das Cracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ bei einem Gesamtdruck von 30 bar und steigenden Umsätzen. Die Reaktionstemperatur lag in allen Fällen bei 200 °C und die Verweilzeit bei $\tau = 1,46 \text{ s kg ml}^{-1}$. Die Abweichungen im Umsatz resultieren aus der Deaktivierung des Katalysators im Rahmen von Wiederholungsversuchen.

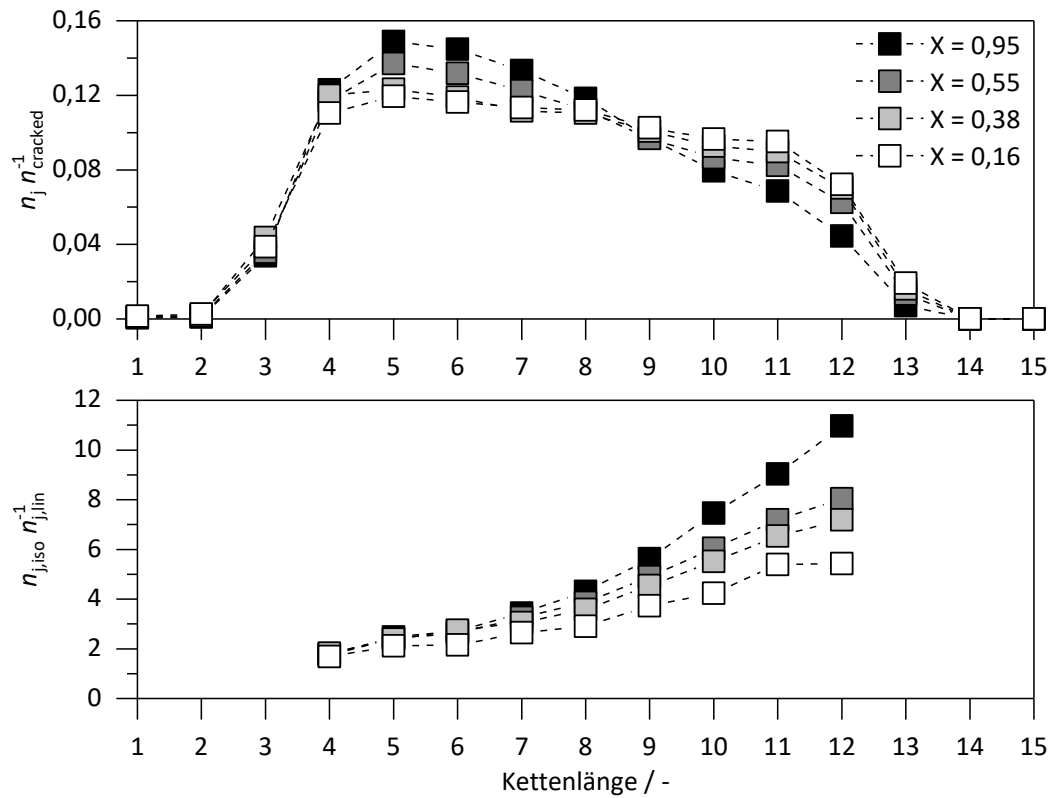


Abbildung A.7: Molare Produktanteile und Isomerisierungsverhältnis für das Cracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,7}PV₂ bei einem Gesamtdruck von 30 bar und steigenden Umsätzen. Die Reaktionstemperatur betrug in allen Fällen 330 °C. Die Verweilzeit des Versuchs mit 95 % Umsatz betrug 2,62 s kg ml⁻¹. Für alle anderen Versuche 1,31 s kg ml⁻¹. Die variierenden Umsätze resultieren in diesen Fällen aus der Deaktivierung des Katalysators im Rahmen von Wiederholungsversuchen.

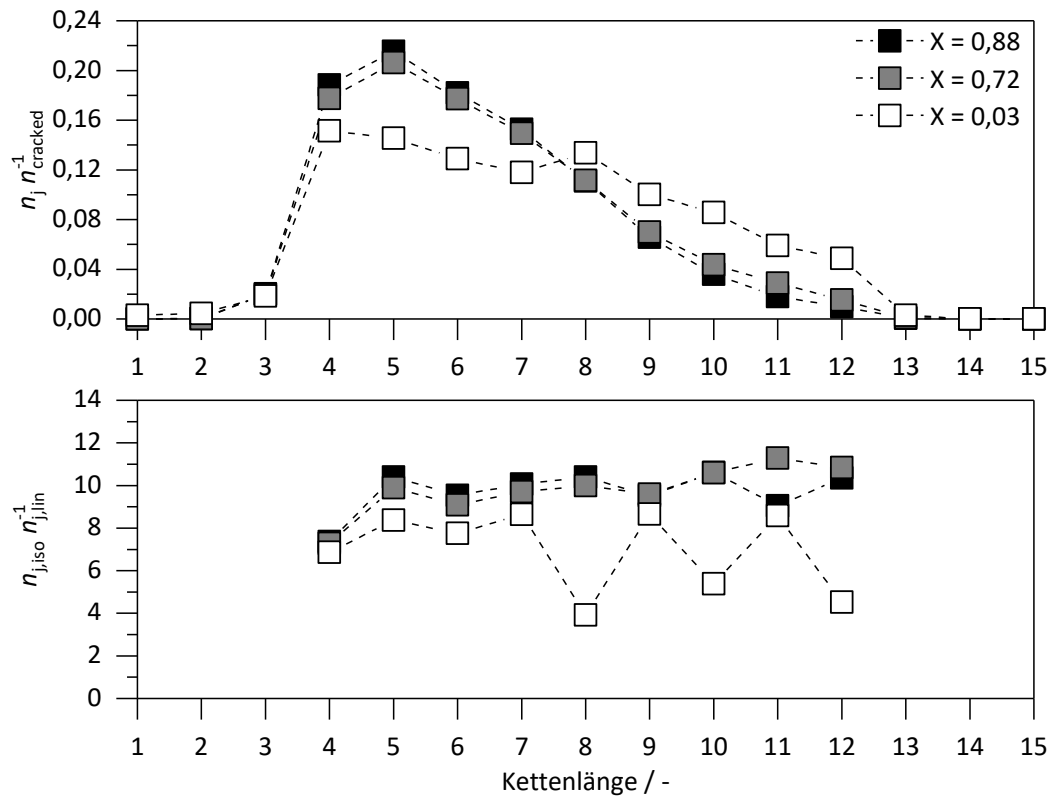


Abbildung A.8: Molare Produktanteile und Isomerisierungsverhältnis für das Cracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,5}PV₀ bei einem Gesamtdruck von 90 bar und steigenden Umsätzen. Die Reaktionstemperatur lag in allen Fällen bei 200 °C und die Verweilzeit bei $\tau = 2,19 \text{ s kg ml}^{-1}$. Die Abweichungen im Umsatz resultieren aus der Deaktivierung des Katalysators im Rahmen von Wiederholungsversuchen.

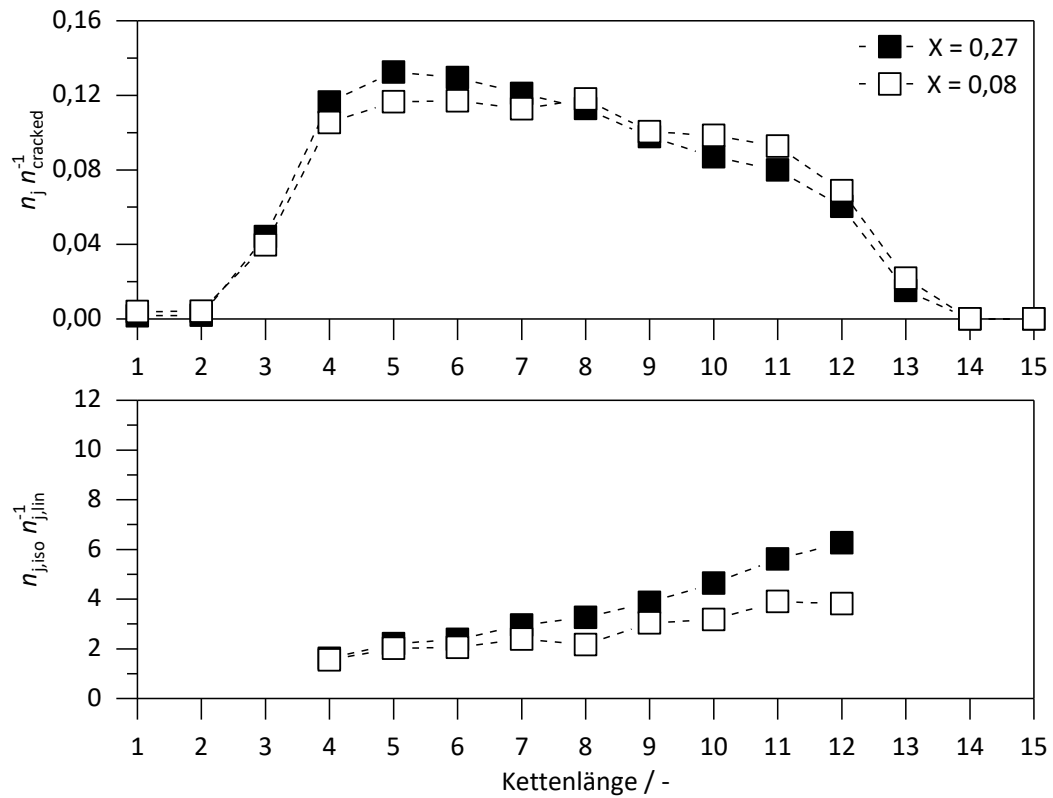


Abbildung A.9: Molare Produktanteile und Isomerisierungsverhältnis für das Cracken von n-Hexadecan mit Pt/Cs_{2,7}PV₂ bei einem Gesamtdruck von 90 bar und steigenden Umsätzen. Die Reaktionstemperatur lag in beiden Fällen bei 200 °C und die Verweilzeit bei $\tau = 2,62 \text{ s kg ml}^{-1}$. Die Abweichungen im Umsatz resultieren aus der Deaktivierung des Katalysators im Rahmen von Wiederholungsversuchen.

Literaturverzeichnis

- [1] https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/02/SR15_Chapter2_Low_Res.pdf (Zuletzt besucht am 06. August, 2020).
- [2] J. Rogelj, D. Shindell, et al., *Global Warming of 1.5 °C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, in press.
- [3] P. Friedlingstein, M. W. Jones, et al.: Global Carbon Budget 2019. *Earth System Science Data* 11 (2019), 1783–1838.
- [4] J. Scherzer, A. J. Gruia: *Hydrocracking Science and Technology*. New York, Marcel Dekker, 1996.
- [5] R. Haul: Das Portrait: Friedrich Bergius (1884-1949). *Chemie in unserer Zeit* 19 (1985), 59–67.
- [6] J. W. Stadelhofer, H.-G. Franck: *Industrielle Aromatenchemie*. Berlin, Heidelberg, Springer 1987.
- [7] D. Jones, P. Pujadó: *Handbook of petroleum processing*. Dordrecht, Springer, 2008.
- [8] J. W. Scott, N. J. Patterson: Advances in Hydrocracking (Konferenzbeitrag). 7th *World Petroleum Congress*, Mexico City, Mexico (2. April 1967).
- [9] J. B. Huffman: Advances in Hydrocracking of Distillates (Konferenzbeitrag). 8th *World Petroleum Congress*, Moscow, UdSSR (Juni 1971).
- [10] P. R. Robinson, G. E. Dolbear: Hydrotreating and Hydrocracking, in *Practical Advances in Petroleum Processing*, New York, Springer, 2006: 177–218.
- [11] R. Breisford, L. Koottungal: Asia-Pacific refining primed for capacity growth. *Oil and Gas Journal* 112 (2014)
- [12] J. Weitkamp: The Influence of Chain Length in Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Alkanes. *Hydrocracking and Hydrotreating* 20 (1975), 1–27.
- [13] J. Weitkamp: Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21 (1982), 550–558.
- [14] P. B. Weisz, E. W. Swegler: Stepwise Reaction on Separate Catalytic Centers. *Science* 126 (1957), 31–32.

- [15] P. B. Weisz: Polyfunctional Heterogeneous Catalysis, in *Advances in Catalysis 13*, New York, London, Academic Press, 1962: 137–190.
- [16] H. L. Coonradt, W. E. Garwood: Mechanism of Hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 3* (1964), 38–45.
- [17] H. F. Schulz, J. Weitkamp: Zeolite Catalysts – Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Dodecane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 11* (1972), 46–53.
- [18] J. Weitkamp, S. Ernst: Factors Influencing the Selectivity of Hydrocracking in Zeolites, in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves: Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality*, Berlin, Heidelberg, New York, London, Springer 1990: 343–354.
- [19] W. Böhringer, A. Kotsiopoulos, et al.: Selective Fischer-Tropsch Wax Hydrocracking – Opportunity for Improvement of Overall Gas-to-Liquids Processing. *Surface Science and Catalysis 163* (2007), 345–365.
- [20] B. W. Wojciechowski: The Reaction Mechanism of Catalytic Cracking. *Catalysis Reviews 40* (1998), 209–328.
- [21] G. A. Olah: The General Concept and Structure of Carbocations Based on Differentiation of Trivalent (“Classical”) Carbenium Ions from Three-Center Bound Penta- or Tetra-coordinated (“Nonclassical”) Carbonium Ions. The Role of Carbocations in Electrophilic Reactions. *Journal of the American chemical society 94* (1972), 808–820.
- [22] G. A. Mills, H. Heinemann, et al.: Houdriforming Reactions - Catalytic Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry 45* (1953), 134–137.
- [23] W. O. Haag, R. M. Dessau, R. M. Lago: Kinetics and Mechanism of Paraffin Cracking with Zeolite Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis 60* (1991), 255–265.
- [24] C. Marcilly: *Acido-basic catalysis*. Paris, Editions Technip, 2006.
- [25] D. M. Brouwer, J. M. Oelderik: HF-SbF₅ catalysed isomerization of 2-methylpentane. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 87* (1968), 721–736.
- [26] K. Hedden, J. Weitkamp: Das Hydrocracken schwerer Erdölfraktionen. Zur Flexibilität des Verfahrens und zum Reaktionsmechanismus. *Chemie Ingenieur Technik 47* (1975), 505–513.
- [27] J. Weitkamp: Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process. *Chem-CatChem 4* (2012), 292–306.
- [28] J. Weitkamp, S. Ernst: Shape Selective Hydroconversion of Hydrocarbons, in *Catalysis 1987 38*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, Elsevier, 1988: 367–382.

- [29] H. Dauns, J. Weitkamp: Modelluntersuchungen zum Isomerisieren und Hydrocracken von Alkan-Gemischen an einem Pd/LaY-Zeolith-Katalysator. *Chemie Ingenieur Technik* 58 (1986), 900–902.
- [30] J. Weitkamp, K. Hedden: Reaktionsablauf beim Hydrocracken von n-Alkanen an Edelmetall/Zeolith-Katalysatoren. *Chemie Ingenieur Technik* 47 (1975), 537.
- [31] H. Pichler, H. Reitemeyer, et al.: Über das Hydrocracken gesättigter Kohlenwasserstoffe. *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie* 25 (1972), 494–505.
- [32] G. E. Giannetto, G. R. Perot, M. R. Guisnet: Hydroisomerization and hydrocracking of n-alkanes. 1. Ideal Hydroisomerization PtHY Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 25 (1986), 481–490.
- [33] M. R. Guisnet, P. Magnoux: Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001), 83–96.
- [34] J. Eilers, S. A. Posthuma, S. T. Sie: The shell middle distillate synthesis process (SMDS). *Catalytic Letters* 7 (1990), 253–269.
- [35] F. Pöhlmann: *Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Porendiffusion bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese unter Einsatz von CO₂-haltigem Synthesegas*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2017.
- [36] C. Bouchy, G. Hastoy, et al.: Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP* 64 (2009), 91–112.
- [37] D. Leckel, M. Liwanga-Ehumbu: Diesel-Selective Hydrocracking of an Iron-Based Fischer-Tropsch Wax Fraction (C₁₅ – C₄₅) Using a MoO₃-Modified Noble Metal Catalyst. *Energy Fuels* 20 (2006), 2330–2336.
- [38] D. Leckel: Low-Pressure Hydrocracking of Coal-Derived Fischer-Tropsch Waxes to Diesel. *Energy Fuels* 21 (2007), 1425–1431.
- [39] D. Leckel: Hydrocracking of Iron-Catalyzed Fischer-Tropsch Waxes. *Energy Fuels* 19 (2005), 1795–1803.
- [40] Y. Liu, K. Murata, et al.: Selective Hydrocracking of Fischer-Tropsch Waxes to High-quality Diesel Fuel Over Pt-promoted Polyoxocation-pillared Montmorillonites. *Topics in Catalysis* 52 (2009), 597–608.
- [41] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Heidelberg, Springer, 1983.
- [42] I. V. Kozhevnikov: *Catalysis by polyoxometalates*. Catalysts for fine chemical synthesis - Vol. 2, Chichester, Wiley, 2002.
- [43] P. Putaj, F. Lefevre: Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms. *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011), 1642–1685.

- [44] J. F. Keggin: The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 144 (1934), 75–100.
- [45] H. T. Evans: The Crystal Structures of Ammonium and Potassium Molybdatellurates. *Journal of the American chemical society* 70 (1948), 1291–1292.
- [46] B. Dawson: The Structure of the 9(18)-Heteropoly Anion in Potassium 9(18)-Tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$. *Acta Crystallographica* 6 (1953), 113–126.
- [47] L. Pettersson, I. Andersson, et al.: Multicomponent Polyanions. 46. Characterization of the Isomeric Keggin Decamolybdodivanadophosphate Ions in Aqueous Solution by ^{31}P and ^{51}V NMR. *Inorganic Chemistry* 33 (1994), 982–993.
- [48] M. T. Pope, T. F. Scully: Geometrical isomerism arising from partial substitution of metal atoms in isopoly and heteropoly complexes. Possibilities for the Keggin structure. *Inorganic Chemistry* 14 (1975), 953–954.
- [49] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, et al.: Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. *Acta Crystallographica B* 33 (1977), 1038–1046.
- [50] I. V. Kozhevnikov, A. Sinnema, et al.: ^{17}O NMR determination of proton sites in solid heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$. ^{31}P , ^{29}Si and ^{17}O NMR, FT-IR and XRD study of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_4SiW_{12}O_{40}$ supported on carbon. *Catalytic Letters* 27 (1994), 187–197.
- [51] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono: Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds, in *Advances in Catalysis* 41, San Diego, Academic Press, 1996: 113–252.
- [52] M. Misono: Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications* 13 (2001), 1141–1152.
- [53] N. Mizuno, M. Misono: Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 98 (1998), 199–218.
- [54] T. Okuhara, H. Watanabe, et al.: Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis. *Chemistry of Materials* 12 (2000), 2230–2238.
- [55] E. Drechsel: Einfache Methode zur Darstellung einiger complexer anorganischer Säuren. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 20 (1887), 1452–1455.
- [56] I. P. Alimarin, V. I. Klitina, F. P. Sudakov: The Extraction of Heteropoly-compounds and its Application in Inorganic Analysis. *Russian Chemical Reviews* 34 (1965), 574.
- [57] N. Essayem, G. Coudurier, et al.: Acidic and catalytic properties of $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid compounds. *Catalytic Letters* 34 (1995), 223–235.
- [58] H.-J. Eom, D.-W. Lee, et al.: Hydrocracking of extra-heavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, $x=1-3$) catalysts. *Fuel* 126 (2014), 263–270.

- [59] E. F. Kozhevnikova, E. Rafiee, I. V. Kozhevnikov: Fries rearrangement of aryl esters catalysed by heteropoly acid: catalyst regeneration and reuse. *Applied Catalysis A: General* 260 (2004), 25–34.
- [60] Y. Liu, M. Misono: Hydroisomerization of n-Butane over Platinum-Promoted Cesium Hydrogen Salt of 12-Tungstophosphoric Acid, *Materials* 2 (2009), 2319–2336.
- [61] D. L. Manuale, G. C. Torres, et al.: Isomerization-cracking of n-octane on catalysts based on heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ and heteropolyacid supported on zirconia and promoted with Pt and Cs. *Química Nova* 36 (2013), 960–966.
- [62] Á. Molnár, T. Beregszászi, et al.: The Acidity and Catalytic Activity of Supported Acidic Cesium Dodecatungstophosphates Studied by MAS NMR, FTIR, and Catalytic Test Reactions. *Journal of Catalysis* 202 (2001), 379–386.
- [63] K. Na, T. Iizaki, et al.: Molecular design of solid acid catalysts. Isomerization of n-butane catalyzed by acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid combined with platinum. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115 (1997), 449–455.
- [64] K. Na, T. Okuhara, M. Misono: Isomerization of n-butane over bifunctional platinum-heteropoly compounds in the presence of hydrogen. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 18 (1993), 1422–1423.
- [65] K. Na, T. Okuhara, M. Misono: Skeletal isomerization of n-butane over caesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91 (1995), 367–373.
- [66] K. Na, T. Okuhara, M. Misono: Catalysis by Heteropoly Compounds. *Journal of Catalysis* 170 (1997), 96–107.
- [67] T. Okuhara, T. Nishimura, et al.: Insoluble heteropoly compounds as highly active catalysts for liquid-phase reactions. *Journal of Molecular Catalysis* 74 (1992), 247–256.
- [68] T. Saito, G. Koyano, et al.: Surface Acidity of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Characterized by Low-Temperature CO Adsorption. *Chemistry Letters* 27 (1998), 1075–1076
- [69] S. Tatematsu, T. Hibi, et al.: Preparation process and catalytic activity of $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, *Chemical Letters* 6 (1984), 865–868.
- [70] Y. Izumi, M. Ogawa, K. Urabe: Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids as solid acid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reactions. *Applied Catalysis A: General* 132 (1995), 127–140.
- [71] G. Luo, L. Kang, et al.: Highly active phosphotungstic acid immobilized on amino functionalized MCM-41 for the oxidesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology* 118 (2014), 20–27.

- [72] M. Misono, T. Okuhara: Solid Superacid Catalysts. *Chemtech* 23:11 (1993), 23.
- [73] I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev: Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review). *Applied Catalysis* 5 (1983), 135–150.
- [74] M. Misono, T. Okuhara: Heteropoly Compounds: Efficient Superacid Catalysts. *MRS Proceedings* 368 (1994), 215–221.
- [75] S. Soled, S. Miseo, et al.: Preparation of bulk and supported heteropolyacid salts. *Interaction of Industrial and Fundamental Research in Catalysis* 36 (1997), 441–450.
- [76] A. Auroux, J. Viedrine: Microcalorimetric Characterization Of Acidity And Basicity Of Various Metallic Oxides, in *Studies in Surface Science and Catalysis - Catalysis by Acids and Bases, Vol. 20*, Amsterdam, Elsevier, 1985: 311–318.
- [77] George A. Tsigdinos: Heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. *Topics in Current Chemistry* 76 (1978), 1–64.
- [78] K. Eguchi, N. Yamazoe, T. Seiyama: Thermal Behavior of 12-Molybdophosphates. *NIPPON KAGAKU KAISHI* 1981 (1981), 336–342.
- [79] B. Qiu, X. Yi, et al.: The hydrocracking of n-decane over bifunctional Ni-H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts. *Catalysis Today* 131 (2008), 464–471.
- [80] Y. Yoshinaga, T. Okuhara: Shape-selective oxidation catalysed by a Pt-promoted ultra-microporous heteropoly compound. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94 (1998), 2235–2240.
- [81] I. V. Kozhevnikov, S. Holmes, Siddiqui, M. R. H: Coking and regeneration of H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 214 (2001), 47–58.
- [82] Siddiqui, M. R. H., S. Holmes, et al.: Coking and regeneration of palladium-doped H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts. *Catalysis Letters* 66 (2000), 53–57.
- [83] I. V. Kozhevnikov: Sustainable Heterogeneous Acid Catalysis by Heteropoly Acids, in *Handbook of Green Chemistry Part 2*. Weinheim, Wiley-VCH, 2010: 153–174.
- [84] A. Corma: The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* 93 (1985), 30–37.
- [85] B. B. Bardin, R. J. Davis: Effect of water on silica-supported phosphotungstic acid catalysts for 1-butene double bond shift and alkane skeletal isomerization. *Applied Catalysis A: General* 200 (2000), 219–231.
- [86] A. Oulmekki, F. Lefevre: n-Hexane cracking over heteropoly acids. 1. Treatment of data and temperature dependence of the catalytic activity of H₃PW₁₂O₄₀. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 48 (1992), 593–600.

- [87] A. Oulmekki, F. Lefevre: n-Hexane cracking over heteropoly acids. 2. Catalytic activity and thermal stability of $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_6P_2W_{18}O_{62}$ and $H_6P_2W_{21}O_{71}(H_2O)_3$. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 48 (1992), 601 – 606.
- [88] A. Oulmekki, F. Lefevre: n-Hexane cracking over heteropoly acids. 3. Silica supported heteropoly acids. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 48 (1992), 607 – 612.
- [89] R. I. Maksimovskaya, L. I. Kuznetsova, O. A. Subocheva: Synthesis of phosphorovanadotungsten heteropolycomplexes $PV_nW_{12-n}O_{40}^{(3-n)}$ ($n=1-4$) monitored by ^{31}P and ^{51}V NMR. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* 36 (1987), 427–431.
- [90] R. I. Maksimovskaya, O. A. Subocheva, L. I. Kuznetsova: Isomer composition of the heteropolyacid $H_5PV_2W_{10}O_{40}$ according to ^{31}P and ^{51}V NMR data. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* 35 (1986), 1977–1981.
- [91] L. I. Kuznetsova, R. I. Maksimovskaya, K. I. Matveev: The mechanism of redox-conversions of tungstovanadophosphoric heteropolyanions. *Inorganica Chimica Acta* 121 (1986), 137–145.
- [92] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), 309–319.
- [93] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American chemical society* 73 (1951), 373–380.
- [94] B. C. Lippens, J. H. de Boer: Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis* 4 (1965), 319–323.
- [95] M. T. Pope, S. E. O'Donnell, R. A. Prados: Electron Exchange between Pairs of Vanadium Atoms in Novel Geometric Isomers of Heteropoly Tungstates, in *Inorganic compounds with unusual properties, Advances in chemistry series, Vol. 150*, Washington, American Chemical Society, 1976: 85–94.
- [96] M. A. Fedotov, R. I. Maksimovskaya: NMR structural aspects of the chemistry of V, Mo, W polyoxometalates. *Journal of Structural Chemistry* 47 (2006), 952–978.
- [97] P. J. Domaille, G. Watunya: Synthesis and ^{183}W NMR characterization of vanadium-substituted polyoxometalates based on B-type tungstophosphate $PW_9O_{34}^{9-}$ precursors. *Inorganic Chemistry* 25 (1986), 1239–1242.
- [98] R. I. Maksimovskaya, A. K. Il'yasova, et al.: Identification of mixed vanadium-tungsten polyoxocomplexes in aqueous solutions by ^{17}O and ^{51}V NMR. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* 33 (1984), 1977–1982.
- [99] S. H. Lee, D. R. Park, et al.: Direct preparation of dichloropropanol (DCP) from glycerol using heteropolyacid (HPA) catalysts. *Catalysis Communications* 9 (2008), 1920–1923.

- [100] X. Tong, N. Tian, et al.: Preparation and Electrochemical Performance of Tungstovanadophosphoric Heteropoly Acid and Its Hybrid Materials. *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), 3258–3263.
- [101] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, et al.: Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40} \cdot 13-14H_2O$ (M = Mo, W; x= 0-1). *Journal of Materials Chemistry* 2 (1992), 971–978.
- [102] D. R. Park, U. G. Hong, et al.: Acidity and acid catalysis of polyatom-substituted $H_nPW_{11}M_1O_{40}$ (M=V, Nb, Ta, and W) Keggin heteropolyacid catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010), 465–468.
- [103] M. Musawir, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov: Fries rearrangement of phenyl acetate catalysed by platinum-doped heteropoly salt: Catalyst regeneration and reuse. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262 (2007), 93–97.
- [104] T. Vardag, N. Karger, H.-D. Lüdemann: Temperature and Pressure Dependence of Self Diffusion in Long Liquid n-Alkanes. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 95 (1991), 859–865.