

## Über das Verhalten unterstöchiometrischer Übergangsmetalcarbide als Katalysatoren in Dehydrierungsprozessen\*

Von

H. Buehner, M.-A. Gutjahr, Karla Gross und K.-D. Beccu

Aus dem Battelle-Institut, Genf-Carouge, Schweiz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. April 1972)

### *The catalytic behaviour of substoichiometric transition metal carbides on dehydrogenation processes*

The catalytic activities of substoichiometric carbides of transition metals (group IV, V) on the dehydrogenation process of ethylbenzene to styrene are described. The results show the dependence of the dehydrogenation rate versus the concentration of carbon in the metal lattice and of the structure of the used carbides. Some technical applications are mentioned.

Messungen an unterstöchiometrischen Übergangsmetallcarbiden (Gruppe IV, V) im Hinblick auf deren Eignung als Katalysatoren für den Dehydrierungsprozeß Äthylbenzol → Styrol zeigen eine Abhängigkeit der Dehydrierungsrate von der Konzentration des Kohlenstoffs im Metallgitter und von der Struktur der Carbidphase. Einige technische Anwendungsmöglichkeiten werden angeführt.

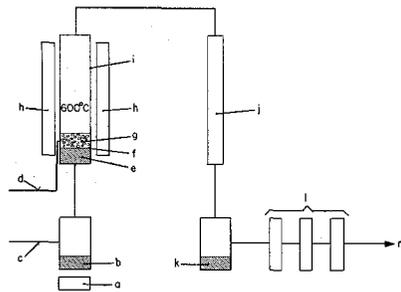
Samsonov et al.<sup>1</sup> berichten über die Möglichkeit, Äthylbenzol über stöchiometrischen oder nur gering unterstöchiometrischen Metallcarbidgekatalysatoren zu Styrol zu dehydrieren. Andererseits ist aus den Untersuchungen der ternären Systeme Übergangsmetall—Kohlenstoff—Wasserstoff<sup>2-5</sup> bekannt, daß auch stark unterstöchiometrische Carbide bemerkenswert große Wasserstoffmengen absorbieren können. Ein möglicher Zusammenhang zwischen Stöchiometrie (Kohlenstoffgehalt) und Dehydrierungsaktivität wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

### Experimenteller Teil

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der Carbide bezüglich der Dehydrierung von Äthylbenzol zu Styrol wurde eine Versuchsapparatur

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

gemäß Abb. 1 benutzt. In der Vorlage (b) wird Äthylbenzol verdampft und mittels eines Argon-Trägergasstroms in den Reaktionsraum (i) getrieben. Der Reaktionsraum und die in ihm befindliche Katalysatorschüttung werden durch den Ofen (h) auf 600 °C gehalten. Anschließend wird das heiße Gasgemisch abgekühlt (j) und das Kondensationsprodukt in einem Glasgefäß aufgefangen (k). Der Druckausgleich wird über die Waschflaschen (l) mit Sperrflüssigkeit geregelt. Für die Versuche wurden feinkörnige Carbidpulver, Korngrößen zwischen 10 und 20  $\mu$ , verwendet, deren BET-Oberflächen im Mittel etwa 0,5 m<sup>2</sup>/g betragen. Die auswechselbaren Ein-



- |                 |                               |
|-----------------|-------------------------------|
| a Heizung       | h Ofen                        |
| b Vorlage       | i Reaktionsraum aus Quarzglas |
| c Argonleitung  | j Kühlvorrichtung             |
| d Thermoelement | k Kondensationsprodukt        |
| e Quarzwolle    | l Waschflaschen               |
| f Nickelnetz    | m Abzug                       |
| g Katalysator   |                               |

Abb. 1. Schema der Versuchsanlage

sätze aus Nickelnetz und Quarzwolle schützen die Vorlage vor Verunreinigung durch herabfallende feinkörnige Katalysatorkörner. Für das Äthylbenzoldampf—Argon-Gemisch sind diese Träger jedoch genügend durchlässig und, wie im Blindversuch bewiesen, ohne Einfluß auf den Dehydrierungsprozeß. Vor jedem Versuch werden die zu untersuchenden Katalysatoren im Reaktionsraum 1 Stde. im Argonstrom bei 200 °C entgast. Sodann wird auf 600 °C aufgeheizt und die Dehydrierungsreaktion durch Verdampfen von Äthylbenzol eingeleitet. Die Temperaturregelung erfolgt mit Hilfe eines an der Außenseite des Reaktionsgefäßes angebrachten Thermoelementes, mit einer Genauigkeit von  $\pm 5$  °C. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches wird so geregelt, daß das Kondensationsprodukt (bei sämtlichen getesteten Katalysatoren) mit 80—90 Tropfen/min entsprechend 3 ml/min anfällt und dadurch die Kontaktzeit des Äthylbenzols mit dem Katalysator bei jedem Versuch etwa den gleichen Wert besitzt. Die Versuchsdauer betrug 30 Min.

Das Reaktionsprodukt wird anschließend gaschromatographisch, der Katalysator vor und nach der Reaktion röntgenographisch untersucht. Da die Hauptreaktion des Dehydrierungsprozesses, nämlich die Styrolbildung, katalysiert werden soll, ist die gaschromatographisch bestimmte Menge von Styrol im Kondensationsprodukt ein Maß für die katalytische

Aktivität der getesteten Carbide (Abb. 2). Diffraktometeraufnahmen vor und nach dem Dehydrierungsprozeß beweisen durch die Identität der Linienlagen, daß die Testsubstanzen unverändert aus dem Dehydrierungsprozeß hervorgehen (Abb. 3):

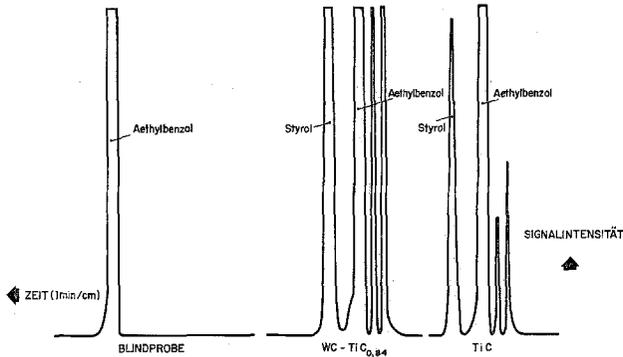


Abb. 2. Typische Gaschromatogramme

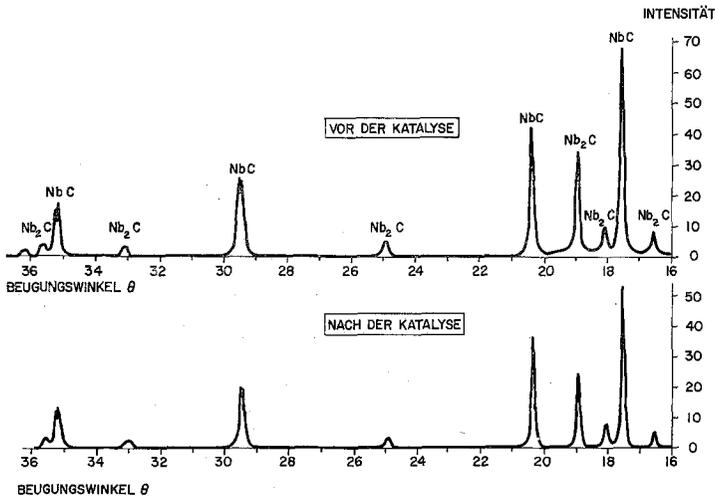


Abb. 3. Diffraktometerdiagramm des Katalysators

#### Die Systeme Ti—C, Zr—C (Abb. 4)

Die unterstöchiometrischen Titancarbid zeigen ein Maximum an katalytischer Aktivität im Bereich zwischen 38 und 40 At% Kohlenstoff, also etwa gegen die Mitte des Homogenitätsbereiches der Titancarbidphase. In diesem Bereich wurde von Goretzki et al.<sup>6</sup> die Bildung einer Ordnungsphase festgestellt. Damit könnte die gesteigerte Dehydrierungs-

aktivität auf diese Strukturänderung zurückgeführt werden. Bemerkenswert ist der steile Abfall der katalytischen Wirksamkeit zur kohlenstoffarmen Seite des Homogenitätsbereiches hin, während auf der kohlenstoffreichen Seite die gemessenen Werte des Styrolumsatzes etwa konstant werden und gut mit dem von *Samsonov*<sup>1</sup> berichteten Wert ( $\text{TiC}_{0,92}$ : 3,4% Styrolgewinn) übereinstimmen.

Mit dem unterstöchiometrischen Zirkoncarbide  $\text{ZrC}_{0,96}$  konnte mit 18,5% ein überraschend hoher Wert an Styrolausbeute erzielt werden.

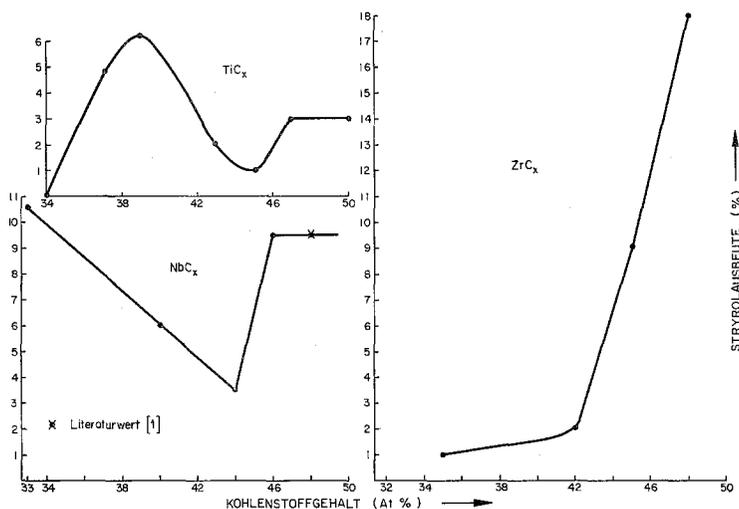


Abb. 4. Styrolgewinn in Abhängigkeit der Stöchiometrien einzelner Carbide

Im Vergleich dazu liegen die Ergebnisse von *Samsonov* und Mitarb.<sup>1</sup> bei nur etwa 3% Umsatz. Da sämtliche übrigen Messungen der Styrolausbeuten für die verschiedenen Stöchiometrien der Zirkoniumcarbide scharf gegen kleine Werte abfallen, werden gegenwärtig Untersuchungen zur Klärung des auffallend steilen Maximums im Bereich zwischen 45 und 50 At% C durchgeführt.

#### Die Systeme V—C, Nb—C, Ta—C (Abb. 4)

Die Carbide der Gruppe V unterscheiden sich in ihrer katalytischen Aktivität vor allem auf Grund der Existenz wenigstens zweier Carbidgephasen deutlich von denen der Gruppe IV. Der Homogenitätsbereich der kubisch-flächenzentrierten Vanadin-, Niob- bzw. Tantal-Carbidphasen ist bekanntlich beträchtlich schmaler als der von Titan- und Zirkoncarbide<sup>7</sup>. Für NbC erhält man daher einen scharfen Abfall an katalytischer Aktivität mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt. Gegen das kohlen-

stoffreiche Ende der Phase stellt sich wieder ein konstanter Wert für die Styrolausbeute ein.

Die hexagonale Carbidgephase  $Nb_2C$  besitzt für das Niob—Kohlenstoffsystem ein Maximum an katalytischer Aktivität in bezug auf den Styrolumsatz, womit auch hier ein Zusammenhang zwischen Struktur

Tabelle 1. Katalytische Aktivitäten der unterstöchiometrischen Übergangsmetallcarbide

Katalysator	Zusammensetzung der Dehydrierungsprodukte (Gewichtsprozent)				Literaturwerte <sup>1</sup> Styrolgewinn %
	Styrol	Benzol	Toluol	Äthylbenzol	
TiC <sub>0,68</sub>	0,1	0,04	0,04	99	
TiC <sub>0,74</sub>	4,8	1,0	0,7	93	
TiC <sub>0,77</sub>	6,0	1,2	0,9	92	
TiC <sub>0,78</sub>	6,2	1,2	1,0	91	
TiC <sub>0,86</sub>	2,0	0,7	0,3	97	
TiC <sub>0,90</sub>	1,0	0,2	0,1	98	
TiC <sub>0,94</sub>	3,2	0,6	0,5	95	TiC <sub>0,92</sub> : 3,4
TiC	3,2	0,5	0,4	95	
ZrC <sub>0,70</sub>	1,0	0,3	0,2	98	
ZrC <sub>0,84</sub>	2,1	0,4	0,2	97	
ZrC <sub>0,90</sub>	9,0	2,2	1,4	87	
ZrC <sub>0,96</sub>	18,5	4,8	5,5	50	
VC <sub>0,88</sub>	7,0	1,7	1,2	90	VC <sub>0,91</sub> : 11,4
Nb <sub>2</sub> C	10,6	2,6	1,7	85	
NbC <sub>0,80</sub>	6,0	1,5	1,0	91	
NbC <sub>0,88</sub>	3,5	0,8	0,5	95	
NbC <sub>0,92</sub>	9,5	2,3	1,6	86	NbC <sub>0,96</sub> : 9,4
Ta <sub>2</sub> C <sub>0,95</sub>	3,6	0,8	0,5	95	
TaC <sub>0,92</sub>	11,8	2,8	2,1	82	TaC: 7,4
(Zr <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> )C <sub>0,9</sub>	13,0	4,1	2,5	80	
(W <sub>70</sub> Ti <sub>30</sub> )C <sub>0,94</sub>	11,8	2,9	2,0	82	
Blindversuch	0,05	0,04	0,01	99,9	

und katalytischer Aktivität nachgewiesen werden konnte. Die Werte für VC<sub>0,88</sub>, Ta<sub>2</sub>C<sub>0,95</sub> und TaC<sub>0,92</sub> (Tab. 1) weisen darauf hin, daß auch diese Carbide für Dehydrierungsprozesse interessant sind. Es wird hier ein ähnlicher Verlauf des Styrolgewinns in Abhängigkeit der Kohlenstoffkonzentration vermutet, wie er im System Niob—Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte.

#### Mischcarbide

Die Versuchsergebnisse an zwei Mischcarbiden aus den Systemen Zirkon—Niob—Kohlenstoff bzw. Titan—Wolfram—Kohlenstoff (Tab. 1) zeigen, daß keine gegenseitige Beeinflussung der Einzelcarbide erfolgt.

Die Gesamtaktivität entspricht praktisch der Summe der Einzelaktivitäten.

Unsere Untersuchungen zeigen deutlich, daß eine Abhängigkeit der katalytischen Dehydrierungsaktivität der einzelnen Carbide vom Kohlenstoffgehalt besteht. Da besonders günstige Ergebnisse in den Bereichen auftreten, in denen Strukturänderungen beobachtet werden konnten, kann vermutet werden, daß der katalytische Effekt durch solche Änderungen besonders beeinflußt wird. Versuche zur Klärung dieses Verhaltens werden von uns gegenwärtig durchgeführt. Die vorliegenden Resultate lassen jedoch bereits vermuten, daß man unterstöchiometrische Carbide bestimmter Zusammensetzung mit Erfolg in verschiedenen technisch interessierenden Dehydrierungs- bzw. Hydrierungsprozessen einsetzen kann. Die Dehydrierung des Äthylbenzols zu Styrol wurde daher nur als Modell gewählt, weil es sich um einen herkömmlichen, allgemein bekannten Prozeß handelt<sup>8, 9</sup>, der es erlaubt, auf einfache Weise die Bedeutung der unterstöchiometrischen Zusammensetzung zu veranschaulichen. Da keine Optimierung der sonstigen Verfahrensparameter (Durchsatz, Gestaltung des Reaktionsraumes, Reaktionsbedingungen usw.) erfolgte, können die angegebenen Werte für die erzielten Styrolausbeuten lediglich richtungsgebend sein und keineswegs als die besten Resultate gelten, die mit diesen Katalysatoren erzielt werden können. So kann vor allem durch eine Erhöhung der *BET*-Oberflächen die katalytische Wirksamkeit wesentlich gesteigert werden. In welchem Maße Edelmetallkatalysatoren durch solche Carbide ersetzt werden können, ist Ziel unserer gegenwärtigen Arbeiten.

### Literatur

- <sup>1</sup> *G. V. Samsonov*, *Kinetika i Kataliz* **10**, 1057 (1969).
- <sup>2</sup> *G. V. Samsonov*, *M. M. Antonova* und *V. V. Morozov*, *Poroshk. Metallurg.* **88/66** (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 48 951 v.
- <sup>3</sup> *W. S. Fomenko*, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.* **8**, 315 (1971).
- <sup>4</sup> *G. V. Samsonov* und *V. V. Morozov*, *Mh. Chem.* **102**, 1667 (1971).
- <sup>5</sup> *H. Goretzki*, *H. Bittner* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **95**, 6 (1964).
- <sup>6</sup> *H. Goretzki*, *E. Ganglberger*, *H. Nowotny* und *H. Bittner*, *Mh. Chem.* **96**, 1563 (1965).
- <sup>7</sup> *Schwarzkopf-Kieffer*, *Hartstoffe*, S. 118—146. Wien: Springer. 1963.
- <sup>8</sup> *H. Ohlinger* und *S. Stadelmann*, *Chem. Ing. Techn.* **37**, 361 (1965).
- <sup>9</sup> *R. R. Wenner* und *E. C. Dybdal*, *Chem. Engng. Progr.* **44**, 275 (1948).