

Abschlussbericht über die Forschungsarbeit
"Zeolithe mit Achtringporen: Synthese, Charakterisierung und Anwendung
in der katalytischen Spaltung von n-Alkanen" (MBFSt-Kennziffer 2458)
für den Förderungszeitraum 01.07.2003-30.06.2005

1. Einleitung

Zeolithe besitzen große Bedeutung als Aktivkomponenten in Katalysatoren für das Cracken von hochsiedenden Rückständen der Rohöldestillation (Fluid Catalytic Cracking, FCC). Zur Deckung des zunehmenden Bedarfs an Propen für die Herstellung von Kunststoffen wird den Spalkatalysatoren des FCC-Verfahrens Zeolith ZSM-5 als Additiv zugesetzt (z.B. PetroFCC-Verfahren der UOP). Durch formselektives Spalten in den Poren dieses mittelporigen Zeoliths kann das Produktspektrum hin zu niederen Olefinen als Nebenprodukten der Benzinherstellung mittels FCC verschoben werden. An dieser Stelle setzte das Forschungsvorhaben an. Für die formselektive Spaltung von n-Alkanen wurden engporige Zeolithe verschiedener Struktur zunächst synthetisiert und charakterisiert. Im Anschluss daran wurden diese Katalysatoren in katalytischen Experimenten systematisch auf ihre Aktivität und Selektivität im Spalten von n-Alkanen erprobt.

Generell werden zwei fundamental verschiedene Mechanismen für das säurekatalysierte Spalten von Kohlenwasserstoffen diskutiert. Auf der einen Seite steht hierbei das klassische bimolekulare Cracken [1], auf der anderen Seite das sog. nichtklassische Haag/Dessau-Cracken [2], synonym auch monomolekulares Cracken genannt. Parameter, die monomolekulares Cracken begünstigen, sind hohe Reaktionstemperaturen, enge Katalysatorporen, geringe Partialdrücke der Kohlenwasserstoffe sowie geringe Umsätze [2]. Charakteristika des monomolekularen Haag/Dessau-Crackens sind hohe Selektivitäten zu Kohlenwasserstoffen im C₁-C₃-Bereich und niedrige Selektivitäten zu verzweigten Produkten.

2. Synthese und Charakterisierung

Die Achtringzeolithe Alpha (LTA) [3], Chabasit (CHA) [4], NU-3 (LEV) [5], Rho (RHO) [6], Sigma-1 (DDR) [7], ZK-5 (KFI) [8] und ZSM-58 (DDR) [9] wurden hydrothermal synthetisiert und durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Elementaranalyse (AES/ICP), ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie und Adsorption von n-Octan charakterisiert. Zur Untersuchung des Einflusses des Gerüstaluminiumgehalts wurde eine Serie von fünf Zeolithen (ZSM-58 und Sigma-1, jeweils mit DDR-Struktur) mit deutlich unterschiedlichen $n_{\text{Al}} / (n_{\text{Al}} + n_{\text{Si}})$ -Verhältnissen zwischen 5,25 % und 0,16 % synthetisiert. Dadurch wurde eine breite stoffliche Basis an Achtringzeolithen mit sowohl zweidimensionalen (DDR, LEV) als auch dreidimensionalen Porensystemen (CHA, KFI, LTA, RHO) geschaffen. Zu Vergleichszwecken wurden ein mittelporiger Zeolith ZSM-5 (MFI) [9] und ein weitporiger Zeolith Beta (*BEA) [10] hergestellt. ¹⁾

Mittels ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie wurde die Stabilität der Zeolithe in der H-Form untersucht. Hierbei erwiesen sich die Katalysatoren mit *BEA-, DDR-, KFI-, LEV-, MFI- und RHO-Struktur als stabil bezüglich einer Dealuminierung des Zeolithgerüsts. Lediglich Zeolithe mit CHA- und LTA-Struktur wiesen breite Signale im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum bei ca. 30 ppm auf, welche auf eine Dealuminierung dieser Katalysatoren hindeuten.

Durch Adsorptionsexperimente mit n-Octan als Adsorptiv wurde die Zugänglichkeit der Porensysteme der Achtringzeolithe sichergestellt. Hierbei wurde beobachtet, dass für Katalysatoren mit RHO-, KFI- und LTA-Struktur (alle diese Zeolithstrukturen enthalten α -Hohlräume, Zeolithe mit KFI-Struktur zusätzlich $[4^{12}8^6]$ -Käfige) bei vergleichbaren Aluminiumgehalten, Kristallitgrößen und NH_4^+ -Austauschgraden die Adsorptionskapazitäten für n-Octan mit den Abmessungen der Porenöffnungen korrelieren. So nimmt mit den Porendurchmessern (0,36 nm x 0,36 nm für RHO; 0,39 nm x 0,39 nm für KFI und 0,41 nm x 0,41 nm für LTA) die Adsorptionskapazität für n-Octan von 2,8 % für Zeolith RHO bis auf 15,7 % für LTA zu.

3. Katalytische Spaltung von n-Octan

3.1 Vergleiche zwischen Acht-, Zehn- und Zwölfringzeolithen

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse katalytischer Experimente zum Spalten von n-Octan bei einer Temperatur von 500 °C an den eng-, mittel- und weitporigen Zeolithen H-ZSM-58 (DDR), H-ZSM-5 (MFI) und H-Beta (*BEA) mit vergleichbaren Gerüstaluminiumgehalten, Kristallitgrößen und NH_4^+ -Austauschgraden. Die Produktverteilung bei vergleichbarem Umsatz verschiebt sich hierbei mit kleiner werdenden Porendimensionen der Zeolithkatalysatoren von längerkettigen ($\text{C}_4\text{-C}_6$) zu kürzerkettigen ($\text{C}_1\text{-C}_3$) Kohlenwasserstoffen. Während an dem Achtringzeolith DDR 78 % der Produkte im $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Bereich liegen, werden an dem Zehnringzeolith MFI nur 55 %, an dem Zwölfringzeolith *BEA gar nur 27 % $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Produkte detektiert. Anhand der C_1 -Selektivitäten, welche mit größer werdenden Porenabmessungen von 4,0 % für DDR bis auf 0,4 % für *BEA abnehmen, kann dieser Trend ebenfalls beobachtet werden.

Diese Befunde können durch die starke Zunahme des Anteils von monomolekularen Crackreaktionen von weit- zu engporigen Zeolithen erklärt werden. Als quantitatives Maß für die Bedeutung von mono- und bimolekularen Crackreaktionen kann z.B. das sog. Cracking Mechanism Ratio

$$CMR \equiv (Y(\text{C}_1) + Y(\text{C}_2)) / Y(\text{i-Bu})$$

verwendet werden [12]. Auch anhand des *CMR* zeigt sich die große Bedeutung des monomolekularen Crackens an engporigen Zeolithen, der Wert für DDR liegt ca. 500-mal höher als der für den Katalysator *BEA (siehe Tab. 1).

Für einige engporige Zeolithe wurden, besonders bei geringen Umsätzen, zwar geringe Mengen an Isobuten, aber nur Spuren an Isobutan bzw. überhaupt kein Isobutan detektiert. Aus diesem Grund wurde das sog. Modified Cracking Mechanism Ratio

$$CMR^* \equiv (Y(\text{C}_1) + Y(\text{C}_2)) / (Y(\text{i-Bu}) + Y(\text{i-Bu=}))$$

¹⁾ Die Katalysatorbezeichnungen sind in den Tabellen 1 und 2 erläutert.

für engporige Zeolithe als eine geeignete Meßgröße für den relativen Anteil an monomolekularem Cracken eingeführt. Wie ebenfalls aus Tab. 1 ersichtlich ist, weist CMR^* qualitativ denselben Trend auf wie CMR . Die Werte sowohl für CMR als auch für CMR^* sind für den engporigen Zeolith DDR deutlich größer als für die mittelporigen und weitporigen Katalysatoren MFI und *BEA, wobei diese Unterschiede für CMR^* ca. 50-mal geringer ausfallen.

Tabelle 1: Physikalisch-chemische Eigenschaften der eng-, mittel- und weitporigen Zeolithe und deren Selektivitäten beim katalytischen Cracken von n-Octan bei $T = 500\text{ °C}$ an Katalysatoren mit vergleichbaren Gerüstaluminiumgehalten, Kristallitgrößen und NH_4^+ -Austauschgraden.

Katalysator	DDR	MFI	*BEA
Zeolith	H-ZSM-58	H-ZSM-5	H-Beta
Porensystem ¹⁾	8 0,36 x 0,44**	10 0,51 x 0,55	12 0,66 x 0,67
Hohlräume	[4 ³ 5 ¹² 6 ¹ 8 ³]	-	-
$n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$	4,1	4,6	4,0
Kristallitgröße / μm	$\leq 0,5 \times 1,0 \times 1,0$	$1,0 \times 1,0 \times 1,0$	$1,0 \times 1,0 \times 1,0$
NH_4^+ -Austauschgrad / %	98	99	99
$m_{n\text{-Oc,ads}} / m_{\text{Katalysator}} / \%$	16,0	7,3	13,4
$WHSV / \text{h}^{-1}$	0,16	14,1	23,9
$X_{n\text{-Oc}} / \%$	13,4	11,9	10,2
$S(C_1) / \%$	4,0	1,8	0,4
$S(C_2) / \%$	32,0	17,2	3,8
$S(C_3) / \%$	41,6	35,7	22,5
$S(C_4) / \%$	18,9	29,6	51,5
$S(C_5) / \%$	3,1	14,8	21,3
$S(C_6) / \%$	0,3	0,8	0,5
CMR	205	62	0,4
CMR^*	9,2	2,0	0,2
$Y(C_2\text{-}C_4\text{-Olefine}) /$	5,4	2,8	1,4
$Y(C_1\text{-}C_4\text{-Paraffine})$			

¹⁾ Nach [11]. Die Werte für die Porenabmessungen wurden in nm umgerechnet.

Die starke Zunahme an olefinischen Produkten mit kleiner werdenden Porendurchmessern kann am Verhältnis $Y(C_2\text{-}C_4\text{-Olefine}) / Y(C_1\text{-}C_4\text{-Paraffine})$ abgelesen werden. Der deutlich höhere Wert für den Achtringzeolith DDR spiegelt die sterische Hinderung bimolekularer Wasserstoffübertragungsreaktionen im engen Porensystem von Katalysator DDR wider.

3.2 Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Aktivität und Selektivität von Achtringzeolithen beim Cracken von n-Octan zu untersuchen, wurden Zeolithe mit DDR-, KFI- und LTA-Struktur ausgewählt. Erwartungsgemäß wurde für alle diese Katalysatoren eine deutliche Umsatzzunahme bei Erhöhung der Temperatur beobachtet. Für den Katalysator DDR konnten bei Temperaturen von 300 °C und 400 °C nur sehr geringe Umsätze detektiert werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das klassische bimolekulare Cracken in den wesentlich engeren $[4^35^{12}6^{18}8^3]$ -Hohlräumen der DDR-Struktur im Vergleich zu den α -Hohlräumen ($[4^{12}6^88^6]$) der KFI- und LTA-Zeolithe deutlich erschwert ist. Da bimolekulare Spaltreaktionen bei niedrigen Temperaturen bevorzugt ablaufen, sind signifikante Umsätze an engporigen Zeolithen mit relativ voluminösen Hohlräumen leicht zu erklären. Das Desaktivierungsverhalten (deutlich schnellere Abnahme des Umsatzes mit der Laufzeit bei Achtringzeolithen mit großen Hohlräumen) sowie eine Analyse der $Y(\text{Olefine}) / Y(\text{Paraffine})$ -Verhältnisse belegen diese Interpretation. Das Modified Cracking Mechanism Ratio ist hier wiederum geeignet, den relativen Anteil an monomolekularen Crackreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur zu beurteilen: An Katalysator KFI steigt CMR^* z.B. von 1,4 bei 300 °C auf 5,9 bei 500 °C.

3.3 Einfluss des Gerüstaluminiumgehalts

In einer Serie von fünf Zeolithen mit DDR-Struktur und verschiedenen Gerüstaluminiumgehalten zwischen 0,16 % und 5,25 % wurden bei $T = 500$ °C und $WHSV = 0,32$ h⁻¹ signifikant unterschiedliche Umsätze beobachtet. Bei einer Laufzeit von 20 min wies der Zeolith des DDR-Typs mit $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 5,25$ % einen Umsatz an n-Octan von 10,0 % auf. Mit abnehmenden Gerüstaluminiumgehalten nahm der Umsatz zunehmend ab, der Zeolith H-ZSM-58 (DDR) mit $n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) = 0,16$ % wies lediglich noch einen Umsatz von 1,1 % auf. In dieser Reihe von Katalysatoren wurden mit abnehmendem Gerüstaluminiumgehalt höhere Werte für CMR^* bestimmt. Bei einer Verringerung des Gerüstaluminiumgehalts nimmt demzufolge der Anteil an monomolekularem Haag/Dessau-Cracken zu, wahrscheinlich aufgrund einer Zunahme der Säurestärke.

3.4 Achtringzeolithe mit unterschiedlichen Porensystemen

Bild 1 zeigt die Umsätze an n-Octan an den engporigen Zeolithen LTA, KFI, CHA, DDR, LEV und RHO bei $T = 500\text{ °C}$ und $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$. Bei Zeolithen mit vergleichbarer Porenarchitektur, aber unterschiedlichen Porenöffnungen nimmt der Umsatz an n-Octan mit größer werdenden Porendurchmessern stark zu: Katalysator RHO mit Porenöffnungen von $0,36\text{ nm} \times 0,36\text{ nm}$ wies für eine Laufzeit von 20 min einen Umsatz an n-Octan von 2,6 % auf, für LTA mit Porenöffnungen von $0,41\text{ nm} \times 0,41\text{ nm}$ betrug $X_{n\text{-Oc}}$ 70,7 %. Die Zunahme von $X_{n\text{-Oc}}$ verläuft in der Reihe RHO, CHA, KFI, LTA parallel zu den in Abschnitt 2 beschriebenen Adsorptionskapazitäten für n-Octan. Die starke Desaktivierung von Katalysator LTA erklärt sich durch die Dealuminierung des Zeolithgerüsts (siehe Abschnitt 2) sowie Koksdeposite in den α -Hohlräumen.

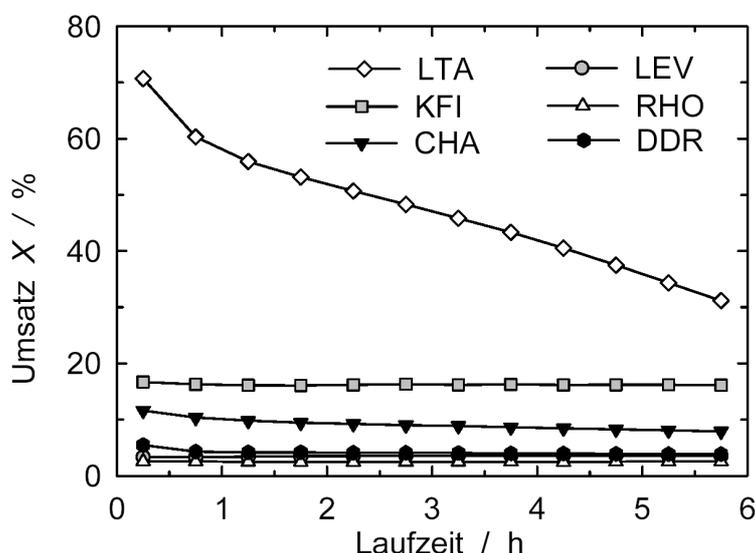


Bild 1: Umsätze von n-Octan an den engporigen Zeolithen LTA, KFI, CHA, DDR, LEV und RHO bei $T = 500\text{ °C}$ und $WHSV = 0,32\text{ h}^{-1}$.

Die Zeolithe mit DDR- und LEV-Struktur wiesen mit $X_{n\text{-Oc}} = 5,5\text{ %}$ bzw. $3,3\text{ %}$ für eine Laufzeit von 20 min deutlich geringere Umsätze auf als die Katalysatoren KFI und LTA. Dies kann wiederum anhand der Porengeometrien erklärt werden. Zeolithe mit DDR- und LEV-Struktur besitzen ein zweidimensionales Porensystem, keine großen Hohlräume und weisen elliptische Porenöffnungen auf (siehe Tabelle 2), Zeolithe mit LTA- und KFI-Struktur besitzen dreidimensionale Porensysteme und große Hohlräume. Die sterisch limitierten Porensysteme der Zeolithe DDR und LEV werden teilweise durch die Abmessungen der Porenöffnungen kompensiert, so dass diese Katalysatoren höhere Umsätze als RHO ($X_{n\text{-Oc}} = 2,6\text{ %}$ für eine Laufzeit von 20 min) aufweisen. Katalysator

CHA, welcher einerseits ein dreidimensionales Porensystem, andererseits jedoch relativ enge $[4^{12}6^28^6]$ -Hohlräume besitzt, nimmt eine Zwischenposition zwischen Zeolithen mit dreidimensionalem Porensystem und großen Hohlräumen sowie Zeolithen mit zweidimensionalem Porensystem und kleinen Hohlräumen ein.

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Eigenschaften der engporigen Zeolithe und deren katalytische Eigenschaften beim Cracken von n-Octan bei vergleichbaren Umsätzen, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Laufzeit von 0,25 h.

Katalysator	RHO	CHA	KFI	LTA	LEV	DDR
Zeolith	H-Rho	H,K,Na-Chabasit	H,Cs-ZK-5	H-Alpha	H-NU-3	H-ZSM-58
Porensystem ¹⁾	8 0,36 x 0,36***	8 0,38 x 0,38***	8 0,39 x 0,39***	8 0,41 x 0,41***	8 0,36 x 0,48**	8 0,36 x 0,44**
Hohlräume	$[4^{12}6^88^6]$	$[4^{12}6^28^6]$	$[4^{12}6^88^6]$, $[4^{12}8^6]$	$[4^{12}6^88^6]$	$[4^96^58^3]$	$[4^35^{12}6^{18}3]$
$n_{Al} / (n_{Al} + n_{Si}) / \%$	23,8	26,0	23,6	21,7	7,1	4,1
Kristallitgröße / μm	1,0 x 1,0 x 1,0	0,5 x 0,5 x 1,0	0,5 x 0,5 x 0,5	0,5 x 0,5 x 0,5	1,0 x 1,0 x 1,0 bis 5,0 x 5,0 x 5,0	$\leq 0,5$ x 1,0 x 1,0
NH_4^+ -Austauschgrad / %	100	93	96	100	99	98
$m_{n\text{-Oc,ads}} / m_{\text{Katalysator}} / \%$	2,8	7,2	9,4	15,7	7,6	16,0
$WHSV / \text{h}^{-1}$	0,05	0,32	0,32	3,87	0,06	0,16
$X_{n\text{-Oc}} / \%$	16,8	11,6	16,7	13,7	19,9	13,4
$S(\text{Me}) / \%$	3,8	3,4	3,0	2,6	3,3	4,0
$S(\text{Et}) / \%$	3,8	2,9	2,6	2,1	3,9	4,2
$S(\text{Et=}) / \%$	22,4	12,0	15,2	10,2	24,3	27,8
$S(\text{Pr}) / \%$	3,6	7,4	9,6	11,9	4,7	3,9
$S(\text{Pr=}) / \%$	28,2	39,4	31,2	25,6	35,9	37,7
$S(\text{i-Bu}) / \%$	2,7	< 0,1	0,1	< 0,1	0,3	0,2
$S(\text{n-Bu}) / \%$	2,2	6,6	6,5	10,4	3,7	2,8
$S(\text{trans-2-Bu=}) / \%$	4,8	7,6	7,3	7,7	5,0	5,2
$S(\text{1-Bu=}) / \%$	3,2	4,3	4,6	5,3	3,1	3,2
$S(\text{i-Bu=}) / \%$	8,8	2,3	5,5	2,0	7,4	3,8
$S(\text{cis-2-Bu=}) / \%$	3,8	5,5	5,4	6,2	3,8	3,8
$S(\text{C}_1) / \%$	3,8	3,4	3,0	2,6	3,3	4,0
$S(\text{C}_2) / \%$	26,2	14,9	17,8	12,2	28,2	32,0
$S(\text{C}_3) / \%$	31,8	46,8	40,9	37,5	40,6	41,6
$S(\text{C}_4) / \%$	25,5	26,4	29,5	31,7	23,4	18,9
$S(\text{C}_5) / \%$	12,2	5,2	7,5	14,9	4,5	3,1
$S(\text{C}_6) / \%$	0,4	3,3	1,4	1,0	< 0,1	0,3
CMR	11,1	> 183	148	> 148	93,2	205
CMR*	2,6	7,9	3,7	7,4	4,1	9,2
$Y(\text{C}_2\text{-C}_4 \text{ Olefine}) / Y(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ Paraffine})$	4,4	3,5	3,2	2,1	5,0	5,4

¹⁾ Nach [11]. Die Werte für die Porenabmessungen wurden in nm umgerechnet.

In Tabelle 2 findet sich ein Vergleich der Selektivitäten der engporigen Zeolithe beim Spalten von n-Octan, bestimmt bei vergleichbaren Umsätzen. Alle Achtringzeolithe zeigen hierbei Produktverteilungen, welche durch hohe Anteile an monomolekularem Cracken charakterisiert sind. Dies spiegelt sich in hohen Selektivitäten zu C₁-C₃-Kohlenwasserstoffen, niedrigen Selektivitäten zu verzweigten Produkten und deshalb hohen Werten für *CMR* und *CMR** wider. Ungesättigte Produkte dominieren das Produktspektrum, wobei Propen in allen Fällen das Hauptprodukt ist. Eine detaillierte Analyse der Selektivitätsdaten zeigt interessanterweise, dass die Selektivitäten zu C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffen (typische Produkte aus monomolekularem Haag/Dessau-Cracken) für Katalysatoren mit sterisch limitierten Porensystemen (LEV, DDR) auf der einen Seite und engen Porenöffnungen auf der anderen Seite (RHO) sehr ähnlich sind: Für die Katalysatoren RHO, LEV und DDR liegt ($S(C_1) + S(C_2)$) über 30 %, für CHA, KFI und LTA wurden ($S(C_1) + S(C_2)$)-Werte zwischen 15 % und 21 % beobachtet.

Abschließend lässt sich feststellen, dass engporige Zeolithe hervorragende Modellkatalysatoren für Untersuchungen zum Haag/Dessau-Cracken sind. Der Reaktand n-Octan wurde für die katalytischen Untersuchungen in dieser Forschungsarbeit deshalb ausgewählt, weil das n-Octan-Molekül der Kohlenwasserstoff ist, welcher gerade genug C-Atome besitzt, um (nach vorherigen Isomerisierungsschritten) alle verschiedenen Arten von β -Spaltungen zu ermöglichen [13]. Nicht nur Zeolithe mit großen Hohlräumen, wie etwa den α - Hohlräumen in RHO-, KFI- und LTA-Strukturen, sondern auch Katalysatoren mit engeren Käfigen liefern sogar bei 500 °C typische Produkte von bimolekularen Spaltreaktionen wie z.B. Isobutan oder Isobuten. Verzweigte Kohlenwasserstoffe können jedoch nicht nur durch bimolekulares Cracken (auf der äußeren oder inneren Zeolithoberfläche) gebildet werden, sondern auch durch monomolekulares Cracken und anschließende Isomerisierungsschritte. Anhand von *CMR* oder *CMR**-Daten können diese unterschiedlichen Reaktionspfade nicht unterschieden werden.

4. Literatur

- [1] B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2573.
- [2] W.O. Haag, R.M. Dessau, in: *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, Berlin, 2.-6. Juli 1984, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 305-316.
- [3] US Patent 3 375 205, 26. März 1968, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.L. Wadlinger, E.J. Rosinski, C.J. Plank).
- [4] US Patent 4 503 024, 5. März 1985, Compagnie Française de Raffinage (Erf.: M. Bourgogne, J.-L. Guth, R. Wey).
- [5] EP Patent 255 770, 10. Februar 1987, Imperial Chemical Industries PLC (Erf.: A. Stewart).
- [6] M.J. Edmondson, P.D. Barker, A. Porch, P.A. Anderson, P.B. Edwards, *Z. Phys. Chem.* 217 (2003) 939.
- [7] UK Patent 2 193 202, 3. Februar 1987, Imperial Chemical House (Erf.: A. Stewart).
- [8] US Patent 3 720 753, 13. März 1973, Esso Research and Engineering Company (Erf.: H.E. Robson).
- [9] S. Ernst, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* 63 (1991) 748.
- [10] J. Perez-Pariente, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Zeolites* 8 (1988) 46.
- [11] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 2001, 302 Seiten.
- [12] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- [13] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983) 123.