

# **Untersuchung zum katalytischen Cracken von *n*-Octan an mittelporigen Zeolithen zur Steigerung der Ausbeute an Propen**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Verleihung des akademischen Grades

**"Doktor der Naturwissenschaften"**

genehmigte

**Dissertation**

**(D 386)**

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Florian Lenz, geb. Bager**

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 06.07.2017

TU Kaiserslautern

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Professor Dr.-Ing. Stefan Ernst* für die interessante Themenstellung, seine freundliche Betreuung und die stete Bereitschaft zur kritischen Diskussion.

Herrn *Professor Dr. Werner Thiel* danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei Herrn *Professor Dr. Helmut Sitzmann* möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission bedanken.

Ich bedanke mich bei der BASF SE für die freundliche finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis Technische Chemie für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich dabei bei Sascha und Christian für den regen Ideenaustausch und die stete Bereitschaft zur Diskussion unserer Arbeiten bedanken.

Insbesondere möchte ich mich von Herzen bei meinen Eltern bedanken, die mich jederzeit unterstützt und mir meinen beruflichen Werdegang ermöglicht haben.

Von Herzen möchte ich mich bei meiner Frau Angelika für die Geduld, die unermüdliche Unterstützung und Motivation bedanken. Vielen Dank, dass du an meiner Seite stehst.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2010 bis Mai 2014 im Fachbereich  
Chemie der Universität Kaiserslautern

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Sitzmann

1. Berichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. W. Thiel

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>8</b>
3.1	Zeolithe: Definition, Eigenschaften und Präparation	8
3.2	Formselektive Eigenschaften von Zeolithen	11
3.3	Zeolithe in der industriellen Katalyse	14
3.4	Kurzkettige Olefine: Basischemikalien der chemischen Industrie	15
3.5	Verfahren zur Gewinnung kurzkettiger Olefine	17
3.5.1	Steamcracken	18
3.5.2	Fluid Catalytic Cracking	18
3.5.3	Weitere Verfahren: HS-FCC, DCC, Metathese, PDH, MTO	22
3.6	Reaktionsmechanismen beim katalytischen Cracken	24
3.7	Strukturen ausgewählter mittelporiger Zeolithe	28
3.8	Bekannte Modifikationen von Zeolithen und deren Einfluss auf die Selektivität für kurzkettige Olefine beim katalytischen Cracken	31
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>39</b>
4.1	Übersicht über die Herstellung der untersuchten Zeolithe	40
4.1.1	Synthese von Zeolith ZSM-5	40
4.1.2	Synthese von Zeolith ZSM-22	40
4.1.3	Synthese von Zeolith ZSM-23	41
4.1.4	Synthese von Zeolith EU-1	41
4.1.5	Synthese von Zeolith ZSM-57	41
4.1.6	Beeinflussung der Morphologie von Zeolith ZSM-22	42
4.1.7	Modifikation von HZSM-5 und HZSM-22 mit Phosphor	44
4.2	Charakterisierung der hergestellten Zeolithe	45
4.3	Katalytisches Cracken von <i>n</i> -Octan als Modellkohlenwasserstoff	47
4.4	Auswertung der katalytischen Experimente	49
<b>5</b>	<b>Einfluss der Porenarchitektur auf das katalytische Cracken</b>	<b>51</b>

5.1	Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren .....	51
5.2	Ergebnisse der katalytischen Experimente.....	58
5.2.1	Prüfung auf thermisches Cracken .....	58
5.2.2	Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C .....	59
5.2.3	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	70
5.3	Kapitelzusammenfassung .....	73
<b>6</b>	<b>Einfluss des <math>n_{Si}/n_{Al}</math>-Verhältnisses auf das katalytische Cracken.....</b>	<b>75</b>
6.1	Charakterisierung von Zeolith HZSM-5 .....	75
6.2	Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten .....	81
6.2.1	Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C .....	81
6.2.2	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	88
6.3	Charakterisierung von Zeolith HZSM-22 .....	90
6.4	Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-22 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten .....	96
6.4.1	Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C .....	96
6.4.2	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	102
6.5	Kapitelzusammenfassung .....	104
<b>7</b>	<b>Einfluss von Morphologie und Kristallitgröße.....</b>	<b>106</b>
7.1	Modifizierte Synthesen von Zeolith ZSM-22.....	107
7.2	Charakterisierung von Zeolith HZSM-22 mit $n_{Si}/n_{Al} \approx 30$ .....	112
7.3	Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-22 mit $n_{Si}/n_{Al} \approx 30$ .....	117
7.3.1	Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C .....	117
7.3.2	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	123
7.4	Charakterisierung von Zeolith HZSM-22 mit $n_{Si}/n_{Al} \approx 100$ .....	124
7.5	Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-22 mit $n_{Si}/n_{Al} \approx 100$ .....	129
7.5.1	Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C .....	129
7.5.2	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	133

---

7.6	Kapitelzusammenfassung .....	134
<b>8</b>	<b>Modifikation mit Phosphor .....</b>	<b>137</b>
8.1	Charakterisierung von Zeolith P-HZSM-5.....	138
8.2	Katalytische Ergebnisse für Zeolith P-HZSM-5 .....	147
8.2.1	Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C .....	147
8.2.2	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	153
8.3	Charakterisierung von Zeolith P-HZSM-22.....	155
8.4	Ergebnisse für Zeolith P-HZSM-22.....	162
8.4.1	Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C .....	162
8.4.2	Einfluss der Reaktionstemperatur .....	166
8.5	Kapitelzusammenfassung .....	167
<b>9</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>169</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>177</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
BBU	Grundbaueinheiten (engl. Basic Building Unit)
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CI	Constraint Index
CI*	modifizierter Constraint Index
DME	Dimethylether
E-Kat	Gleichgewichtskatalysator (engl. Equilibrium Catalyst / E-Cat.)
EU-1	Edinburgh University – number one
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
FCC	Fluid Catalytic Cracking
HC	Hydrocracken
HS-FCC	High-Severity Fluid Catalytic Cracking
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
Koks	Gemisch aus hochmolekularen, oft polycyclisch aromatischen oder langkettigen paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit einem $n_H/n_C$ -Verhältnis von 0,3 bis 1,0 (engl. coke)
MAS-NMR	engl. Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (Kern-Resonanz-Spektroskopie mit Probenrotation um den magischen Winkel)
MCM	Mobil Composition of Matter
MFC	Massendurchflussregler (engl. Mass Flow Controller)
MTG	Methanol-to-Gasoline
MTO	Methanol-to-Olefins
OCT	Olefins Conversion Technology / Trioolefinmetathese
P	Phosphor
PBU	Periodische Bildungseinheit (engl. Periodic Building Unit)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REUSY	Rare Earth exchanged Ultra Stable Zeolite Y
ROZ	Research Oktanzahl (engl. RON)
SBU	Sekundäre Baueinheit (engl. Secondary Building Unit)
SDA	Struktur-dirigierendes Agens / Templat (engl. Structure Directing Agent)
SI	Spaciousness Index

TEA	Triethanolamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOS	Time-on-stream (Laufzeit)
USY	Ultra Stable Zeolite Y
VGO	Vakuumgasöl
w.E.	willkürliche Einheit
WHSV	Weight Hourly Space Velocity, massenbezogene Raum-Zeit-Ausbeute
ZSM	Zeolite Socony Mobil

## Formelzeichen

$A_i$	Nicht-korrigierte Signalfäche aus dem Gaschromatographen / w.E.
$a_i$	Korrigierte Signalfäche aus dem Gaschromatographen / w.E.
$A_{\text{spez},\text{BET}}$	Spezifische Oberfläche nach BET / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$\delta$	Resonanzfrequenz / ppm
$f_i$	FID-Korrekturfaktor / w.E.
$m_i$	Masse an Komponente $i$ / g
$m_z$	Masse an Zeolith / g
$M_i$	Molare Masse von Komponente $i$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$n_i$	Stoffmenge an Komponente $i$ / mol
$\dot{n}_{i,\text{ein/aus}}$	Ein- / Ausgehender Stoffmengenstrom an Komponente $i$ / $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1}$
$S_i$	Selektivität der Komponente $i$ / %
$v_i$	Stöchiometrischer Faktor der Komponente $i$
$V_{\text{spez.}}$	Spezifisches Porenvolumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
$X_i$	Umsatz der Komponente $i$ / %
$Y_i$	Ausbeute an Komponente $i$ / %
$Z_i$	Anzahl an Kohlenstoffatomen in Komponente $i$



## 1 Zusammenfassung

Kurzkettige Olefine wie Ethen, Propen und Butene haben eine große Bedeutung als Basisbausteine der chemischen Industrie. Vor allem der Bedarf an Propen ist in den letzten Jahren deutlich gewachsen. Bislang wird Propen primär im Steamcracker (SC) und im "Fluid Catalytic Cracking" (FCC) gewonnen. Allerdings kann der zukünftige Bedarf durch diese beiden Prozesse alleine nicht gedeckt werden. Neue, sogenannte "on-Purpose"-Propen-Technologien müssen daher etabliert werden. Dabei werden unterschiedliche Möglichkeiten verfolgt, etwa der "Methanol-to-Olefins" (MTO) Prozess, die Propandehydrierung und die Metathese von Ethen und 2-Buten. Ein weiterer möglicher Ansatz ist die zusätzliche Steigerung der Ausbeute an leichten Olefinen im FCC-Prozess. Ein wichtiger Schritt auf diesem Wege war die kommerzielle Nutzung des mittelporigen Zeoliths ZSM-5 als Additiv zum Basiskatalysator ab 1983. Dieser ermöglicht eine deutlich gesteigerte Ausbeute an leichten Olefinen gegenüber dem bis dato genutzten unmodifizierten Crackkatalysator, welcher auf dem weitporigen Zeolith Y basiert.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung anderer mittelporiger Zeolithe hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität beim katalytischen Cracken von *n*-Octan, welches als Modellkohlenwasserstoff für Naphtha verwendet wurde. Dabei sollten drei wichtige Charakteristika der Zeolithe untersucht werden: Der Einfluss der Porenarchitektur, des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses sowie der Morphologie und der Kristallitgröße. Zuletzt wurde die Auswirkung einer Imprägnierung mit Phosphor untersucht, einer gängigen Methode zur Stabilisierung von Zeolith ZSM-5 gegen eine Dealuminierung im FCC-Prozess.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden fünf unterschiedliche mittelporige Zeolithe hergestellt und mittels Ionenaustausch in ihre Brønsted-saure Form überführt. Charakterisiert wurden die Katalysatoren mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, Stickstoff-Physisorption, Atomabsorptionsspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Gegenstand waren die drei eindimensionalen Porensysteme der Zeolithe ZSM-22 (TON), ZSM-23 (MTT) und EU-1 (EUO) sowie Zeolith ZSM-57 (MFS) mit einem zweidimensionalen Porensystem. Zeolith ZSM-5 (MFI), welcher ein dreidimensionales Porensystem aufweist, wurde als Referenzmaterial benutzt. Alle Zeolithe wurden zwecks guter Vergleichbarkeit mit ähnlichem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von circa 20 bis 30 hergestellt, mit Ausnahme von Zeolith HZSM-23 der im  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis 45 synthetisiert wurde. Es zeigte sich, dass die vergleichsweise engen eindimensionalen Porensysteme der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 einen höheren Anteil an monomolekularen Cracken

gegenüber bimolekularen Cracken aufweisen. Damit erbrachten sie eine gesteigerte Selektivität zu leichten Olefinen. Bei vergleichbaren Aktivitäten der beiden Katalysatoren mit denjenigen von Zeolith HZSM-5 wurde eine deutliche Steigerung der Ausbeute an Propen und Butenen beobachtet. Daneben ergaben beide Katalysatoren gegenüber Zeolith HZSM-5 deutlich geringere Ausbeuten an Aromaten. Diese entstehen zu großen Teilen durch Dehydrocyclisierung von Propen und Butenen. Daher kann eine niedrige Selektivität zu Aromaten die Selektivität zu Olefinen weiter erhöhen. Auch Zeolith HZSM-57 zeigte aufgrund seines zweidimensionalen 10 x 8-Porensystems eine Steigerung der Ausbeute an leichten Olefinen, wenngleich diese deutlich geringer ausfiel im Vergleich zu den Zeolithen HZSM-22 und HZSM-23. Im Falle des Zeoliths HEU-1 wurde im Gegensatz dazu eine Verringerung der Ausbeute an leichten Olefinen beobachtet. Die großen 12-Ring-Seitentaschen dieser Struktur bieten genug Raum für bimolekulare Reaktionen, unter anderem für die im bimolekularen Crackmechanismus nötigen Hydridtransfer-Reaktionen. Zudem wirken diese Seitentaschen als "trapping cages". Größere Produkte werden zwar gebildet, diese können den Zeolith durch die deutlich kleineren 10-Ring-Poren aber nicht mehr verlassen und verbleiben daher als Koksablagerung in den Seitentaschen. Letztendlich führte dies zu einer äußerst zügigen Desaktivierung des Katalysators bei den durchgeführten Laufzeitmessungen. Allgemein stellt die deutlich schneller fortschreitende Desaktivierung der eindimensionalen Porensysteme von Zeolith HZSM-22 und Zeolith HZSM-23 einen Nachteil dar gegenüber dem laufzeitstabileren Zeolith HZSM-5 mit seinem dreidimensionalen Porensystem. Dennoch konnte durch die engere Porenarchitektur der eindimensionalen Porensysteme letztendlich eine deutliche Steigerung der Ausbeute an leichten Olefinen bei einer vergleichbaren Aktivität beobachtet werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses untersucht und damit verbunden auch die Anzahl an aktiven Zentren im Zeolith. Dabei wurden Zeolith HZSM-22, welcher sich in der Untersuchung unterschiedlicher Porenarchitekturen als bester Katalysator herausstellte sowie Zeolith HZSM-5 als Referenz in unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 25 bis 100 synthetisiert. Es zeigte sich, dass die Aktivität für Zeolith HZSM-5 mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zwar leicht abnimmt, der Zeolith aber selbst mit niedrigerem Aluminiumgehalt noch eine hohe Aktivität aufweist. Zusätzlich stieg die Selektivität zu leichten Olefinen mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis kontinuierlich an, wohingegen die Selektivität zu Aromaten deutlich zurückging. Somit ergab sich ein Optimum im  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis für eine maximale Ausbeute an Propen. Im vorliegenden Fall befand sich dieses bei ca.  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 76$ . Im Falle von Zeolith HZSM-22 wurde ein stärkerer Rückgang der Aktivität mit sinkendem Aluminiumgehalt beobachtet. Dies führte zu einem deutlichen

Rückgang der Ausbeuten an Ethen und Propen. Im Gegensatz dazu blieb die Ausbeute an Butenen in einem gewissen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Bereich trotz des sinkenden Umsatzes annähernd konstant. Aufgrund des deutlichen Rückgangs der Aktivität mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis kann festgehalten werden, dass Zeolith HZSM-22 die höchste Ausbeute an leichten Olefinen mit den niedrigsten hier untersuchten  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 26 bzw. 35 erbrachte.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Variation der Kristallitgröße für Zeolith HZSM-22 untersucht sowie der Einfluss der sich daraus ergebenden unterschiedlichen Morphologie auf das katalytische Cracken. Durch Variation der Base (engl. "Mineralizer"), des eingesetzten Templates, der Kristallisationsbedingungen sowie durch die Verwendung von Triethanolamin als keimbildungshemmendem Additiv (engl. "nucleation suppressing agent") konnte Zeolith HZSM-22 in  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 30 und 100 mit unterschiedlichen Kristallitgrößen von  $<0,5 \mu\text{m}$  bis  $>10 \mu\text{m}$  synthetisiert werden. Die Charakterisierung ergab Hinweise darauf, dass die unterschiedlichen Modifikationen der Synthese Einfluss auf die relative Verteilung des Aluminiums auf die kristallographisch unterschiedlichen T-Positionen im Zeolith haben können. Eine möglicherweise ebenso vorliegende inhomogene Verteilung des Aluminiums im Zeolithkristallit (engl. "Zoning") konnte dabei ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Grundsätzlich zeigten die größeren Kristallite eine schnellere Desaktivierung des Katalysators gegenüber den kleineren Kristalliten. Hervorgerufen wird dies unter anderem durch die geringere spezifische äußere Oberfläche und damit verbunden der geringeren Anzahl an Poreneingängen pro Masse an Katalysator. Dadurch wirkte sich die Blockierung der Poreneingänge durch Ablagerungen an Koks deutlicher auf die Abnahme der Aktivität aus. Trotz teilweise unterschiedlicher Aktivität zeigten alle Katalysatoren eine vergleichbare Selektivität für die verschiedenen Produkte. Ein signifikanter Einfluss der Kristallitgröße auf die Produktverteilung konnte nicht beobachtet werden. Tendenziell schienen größere Kristallite aber eine höhere Selektivität für Aromaten aufzuweisen, was sich durch eine gestiegene Verweilzeit innerhalb des Zeoliths aufgrund der längeren Diffusionswege erklären lässt. Mögliche Folgereaktionen der gebildeten Olefine werden scheinbar durch die gestiegene Verweilzeit im Katalysator gefördert.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss einer Imprägnierung des Zeoliths mit Phosphor auf die Aktivität und Selektivität von HZSM-22 und HZSM-5 untersucht. Hierbei lag der Fokus auf der Auswirkung einer Imprägnierung mit Phosphor auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zu Beginn ihrer Verwendung, das heißt als frisch eingesetzter Katalysator. Für Zeolith HZSM-5 zeigte sich, dass bis zu einer gewissen Beladung mit Phosphor die Aktivität des Katalysators größtenteils erhalten blieb. Zeitgleich stieg die

Selektivität zu leichten Olefinen deutlich an, während die Selektivität zu Aromaten abnahm. Erst bei höheren Beladungen verringerte sich die Aktivität zusehends und damit auch die Ausbeute an leichten Olefinen. Grund hierfür ist die teilweise Dealuminierung des Zeoliths durch die eingebrachten Phosphatgruppen. Diese wurde insbesondere mittels  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie erfasst, welche die massive Abnahme tetraedrisch-kordinierten Aluminiums bei steigender Beladung mit Phosphor anzeigt. Es ist aus der Literatur bekannt, dass je nach gewähltem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ein Optimum an Aktivität und Selektivität bei einer bestimmten Beladung mit Phosphor zu erwarten ist. Im vorliegenden Fall mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$  lag dieses im Bereich von 2 Gew.-% Phosphor. Im Falle von Zeolith HZSM-22 zeigte die Charakterisierung, dass selbst bei einer relativ geringen Beladung mit 0,5 bzw. 1 Gew.-% Phosphor offenbar die Poreneingänge des Zeoliths durch die eingebrachten Phosphatgruppen bereits weitgehend blockiert bzw. stark verengt wurden. Dies ging insbesondere aus der durchgeführten Stickstoff-Physisorption (BET) hervor, welche deutlich gesunkene spezifische Oberflächen und spezifische Porenvolumina für die modifizierten Katalysatoren ergaben. Sowohl die Pulver-Röntgendiffraktogramme als auch die Analyse durch MAS-NMR-Spektroskopie zeigte, dass die modifizierten Katalysatoren Großteils in ihrer Struktur erhalten blieben. Jedoch verdeutlichten die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren auch hier eine zunehmende Dealuminierung des Zeoliths mit steigender Phosphorbeladung. Die Blockierung bzw. Verengung der Poreneingänge sorgte aufgrund des eindimensionalen Porensystemes für einen deutlichen Rückgang der Aktivität durch die P-Modifikation und damit verbunden auch der Ausbeute an leichten Olefinen. Für beide untersuchten Zeolithe HZSM-5 und HZSM-22 zeigte der Vergleich der Ergebnisse mit den jeweiligen Ergebnissen aus der Untersuchung verschiedener  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse, dass bei vergleichbaren Umsätzen die P-modifizierten und die nicht-modifizierten Katalysatoren ähnliche Produktverteilungen aufwiesen. Die veränderte Selektivität durch die Imprägnierung mit Phosphor scheint folglich zu einem gewissen Teil auch auf der niedrigeren Aktivität und der sinkenden Anzahl an Aluminium-T-Positionen bzw. aktiver Zentren zu basieren. Jedoch scheint auch die veränderte Säurestärke und die Verringerung des im Zeolith zur Verfügung stehenden Raumes durch die sperrigen Phosphatgruppen einen zusätzlichen Effekt auf die Produktverteilung zu haben.

## 2 Einleitung und Zielsetzung

Ethen und Propen zählen zu den bedeutendsten Grundbausteinen der chemischen Industrie. In den letzten Jahren konnte ein kontinuierlich anwachsender Bedarf beobachtet werden, angetrieben zum Beispiel durch den stetig steigenden Konsum an Polymeren [1]. Der Bedarf an Ethen wird dabei fast ausschließlich durch das Steamcracken von Kohlenwasserstoffen gedeckt. Propen wurde über lange Zeit nur als Nebenprodukt angesehen, bedingt auch dadurch, dass lange Zeit kein hoher Bedarf an Propen existierte. Es wurden Anfang der 1970iger auch Technologien etabliert, um den Überschuss an Propen nutzbar zu machen, so zum Beispiel in den Anfängen der Triolefinmetathese von Propen zu Ethen und Butenen. Daher wird ein großer Anteil an Propen nach wie vor als Nebenprodukt in zwei der größten industriellen Prozesse der Raffinerie und Petrochemie gewonnen [1]. Circa 60 % entfallen dabei auf das Steamcracken sowie rund 30 %, die im "Fluid Catalytic Cracking" (FCC) erhalten werden. Das Hauptprodukt beim Steamcracken ist Ethen, andere Olefine werden als Nebenprodukte erhalten. Allerdings ist auch das FCC-Verfahren ursprünglich nicht auf Olefine ausgelegt, sondern auf die Produktion von Kraftstoffen. Neue Technologien, die Propen als Hauptprodukt ergeben, müssen daher etabliert werden. Diese werden auch unter dem Begriff "on-purpose" Propen Technologien zusammengefasst [1].

Um den zukünftigen Bedarf an Propen decken zu können, werden vor allem bereits bekannte Prozesse modifiziert, sodass diese gesteigerte Ausbeuten an Propen und Butenen ermöglichen. Daneben werden neue Prozesse eingeführt, in denen Propen als Hauptprodukt gilt [1, 2]. Heute bereits etabliert sind der "Methanol-to-Olefins" Prozess (MTO) bzw. der speziell auf Propen ausgelegte "Methanol-to-Propylene" Prozess (MTP) [2]. Auch die Triolefinmetathese in umgekehrter Reaktionsrichtung, das heißt die Metathese von Ethen und 2-Buten zu Propen wird bereits zur Herstellung von "on-purpose" Propen eingesetzt [1]. Weiterhin zu nennen sind die Propandehydrierung, das Cracken von C<sub>4</sub>-Einsatzstoffen sowie neue Technologien beim katalytischen Cracken [1, 2].

Die Steigerung der Ausbeute an leichten Olefinen im FCC-Verfahren wurde bereits vor mehr als 30 Jahren begonnen. Großen Anteil daran hat dabei die Firma Mobil Oil [2]. Diese entwickelte und kommerzialisierte ein auf dem mittelporigen Zeolith ZSM-5 basierendes Additiv für die seit den 1960igern eingesetzten Crackkatalysatoren. Diese basierten bis dato primär auf dem weitporigen Zeolith Y. Es zeigte sich, dass Zeolith ZSM-5 durch sein engeres Porensystem eine deutliche Steigerung der Formselektivität ermöglicht und damit massiven Einfluss auf den Crackmechanismus und somit die Produktverteilung ausübt. Zum einen

ergibt sich eine deutliche Steigerung der Ausbeute an Propen und Butenen. Ferner werden dafür auch selektiv Bestandteile mit niedriger Research Oktanzahl (ROZ) aus dem Crackbenzin umgesetzt, vor allem unverzweigte lineare Kohlenwasserstoffe. Durch einen unterschiedlichen Beimischungsgrad an Zeolith ZSM-5 ist es möglich, die Produktverteilung im FCC-Verfahren zu beeinflussen. Eine Weiterentwicklung stellt das "Deep Catalytic Cracking" (DCC) dar. Dieses nutzt einen zu großen Teilen auf Zeolith ZSM-5 basierenden Crackkatalysator sowie schärfere Crackbedingungen um primär kurzkettige Olefine zu produzieren [1].

Ziel dieser Arbeit war die Erforschung neuer potenzieller Crackkatalysatoren mit hoher Selektivität für kurzkettige Olefine bei gleichzeitig guter Aktivität. Der besondere Fokus lag hierbei auf Propen als Zielprodukt. Aufgrund der Mechanismen des katalytischen Crackens wurden ausschließlich mittelporige 10-Ring-Zeolithe als Katalysatoren untersucht. Zwei unterschiedliche Mechanismen sind heute in der Literatur anerkannt. Ein bimolekularer Mechanismus, der gestiegene Selektivitäten für gesättigte sowie verzweigte Produkte aufweist sowie ein monomolekularer Mechanismus, der hohe Selektivitäten für ungesättigte lineare Produkte ermöglicht [2]. Das Verhältnis der beiden Mechanismen wird dabei auf der einen Seite durch die Reaktionsbedingungen wie Temperatur und den Partialdruck an Kohlenwasserstoffen bestimmt. Jedoch kann auch der Katalysator einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität haben. Durch Wahl eines Katalysators mit hoher Übergangszustandsselektivität können bimolekulare Reaktionen unterdrückt werden und damit die Selektivität für ungesättigte Verbindungen, die über weniger sperrige monomolekulare Zwischenstufen entstehen, gesteigert werden [2]. Dabei muss stets abgewogen werden zwischen einer möglichst hohen Selektivität und zeitgleich ausreichender Aktivität. Weitporige 12-Ring-Zeolithe ermöglichen einen besseren Stofftransport, da sie weniger durch Diffusionshinderung beeinflusst werden. Jedoch ergibt sich durch das weite Porensystem oft nur eine geringe Formselektivität für kurzkettige Olefine. Engporige 8-Ring-Zeolithe weisen durch das engere Porensystem einen ausgeprägten formselektiven Charakter auf. Jedoch ergeben sich oftmals Probleme durch den gehemmten Stofftransport aufgrund der niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit. Dies kann zu einer geringen Aktivität der Katalysatoren führen. Einen guten Mittelweg stellen die mittelporigen 10-Ring-Zeolithe dar. Diese weisen je nach Porenarchitektur gute Selektivitäten für kurzkettige Olefine bei gleichzeitig ausreichend schnellem Stofftransport innerhalb des Porensystems auf.

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluss verschiedener Charakteristika der eingesetzten Zeolithe auf das katalytische Cracken von *n*-Octan untersucht werden. *N*-Octan wurde dabei als ein Modellkohlenwasserstoff für Naphtha ausgewählt. Die Arbeit gliedert sich in insgesamt vier aufeinander basierende Kapitel. Untersucht wurden jeweils das Laufzeitverhalten sowie die Produktverteilung und der Einfluss unterschiedlicher Reaktionstemperaturen. Die eingesetzten Zeolithe wurden in Hydrothermalsynthesen selbst hergestellt und durch Ionenaustausch und anschließender Calcination in die Brønsted-saure Form überführt. Charakterisiert wurden die Katalysatoren im Anschluss daran durch Pulver-Röntgendiffraktometrie, Stickstoff-Physisorption, Atomabsorptionsspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie.

Zu Beginn sollte zunächst eine Studie verschiedener mittelporiger Zeolithe mit unterschiedlicher Porenarchitektur durchgeführt werden. Untersucht wurden dabei drei Zeolithe mit einem eindimensionalen Porensystem, nämlich die Zeolithe HZSM-22 (TON), HZSM-23 (MTT) und HEU-1 (EUO) sowie Zeolith HZSM-57 (MFS), als ein Zeolith mit einem zweidimensionalen Porensystem. Als Referenzkatalysator wurde Zeolith HZSM-5 (MFI) eingesetzt, welcher ein dreidimensionales Porensystem aufweist. Im daran anschließenden Teil der Arbeit wurden der Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses und damit verbunden auch der Anzahl an aktiven Zentren untersucht. Der Einfluss der Kristallitgröße auf die Laufzeitstabilität und die Selektivität der Zeolithe wurde im dritten Teil dieser Arbeit behandelt. Der abschließende Teil der Arbeit beschäftigte sich mit einer etablierten Möglichkeit zur Stabilisierung von Aluminium-T-Positionen in Zeolithen, der Modifikation mit Phosphor. Untersucht werden sollte die Auswirkung der Imprägnierung mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen auf die Aktivität und die Selektivität des frischen Katalysators. Insgesamt sollte in der vorliegenden Arbeit ein Optimum gefunden werden zwischen einer guten Selektivität und einer hohen Aktivität, sodass eine möglichst hohe Ausbeute an leichten Olefinen beim katalytischen Cracken der Modellverbindung *n*-Octan erreicht wird.

### 3 Literaturübersicht

#### 3.1 Zeolithe: Definition, Eigenschaften und Präparation

Gemäß der Definition nach IUPAC ("International Union of Pure and Applied Chemistry") [3, 4] werden poröse Materialien in drei Klassen unterteilt, abhängig von ihrem jeweiligen Porendurchmesser. Als mikroporös oder auch nanoporös werden Materialien mit einem Porendurchmesser von maximal 2,0 nm bezeichnet. Zu den bekannten Vertretern dieser Stoffklasse gehören die Zeolithe, Beispiele sind etwa Zeolith A, X, Y sowie Zeolith ZSM-5. Materialien aus dem Bereich von 2,0 nm bis einschließlich 50 nm werden als mesoporös bezeichnet, als Beispiele sind MCM-41 und SBA-15 zu nennen. Alle Poren größer als 50 nm schließlich gelten als Makroporen. Zu diesen zählen unter anderem auch Aktivkohlen [3]. Eine Übersicht mit einigen Beispielen ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

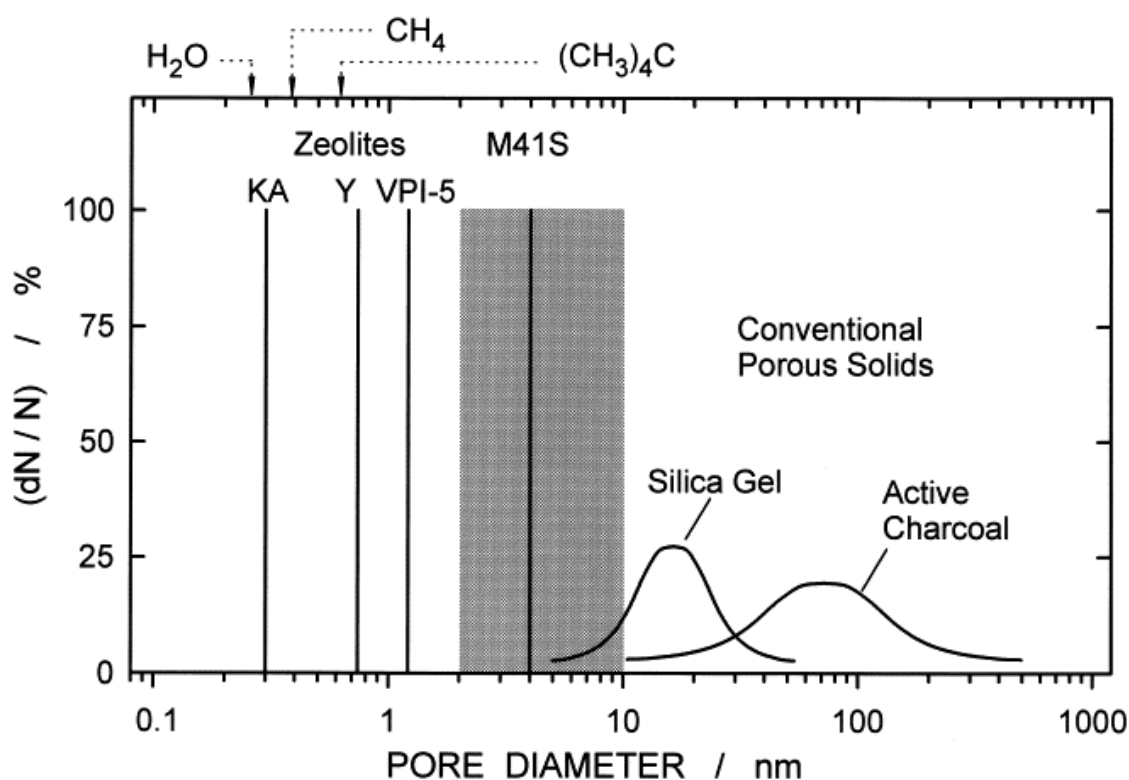
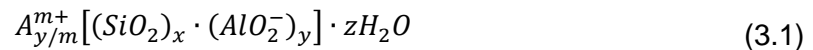


Abbildung 3.1: Beispiele der unterschiedlichen Porendurchmesser verschiedener poröser Materialien [3].

Zeolithe sind nanoporöse Aluminosilikate, die in ihren Grundbaueinheiten aus  $\text{SiO}_{4/2}$  und  $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraedern aufgebaut sind, den sogenannten "basic building units" (BBU) [5]. Diese sind über ein gemeinsames Sauerstoffatom untereinander verbrückt und formen die Baueinheiten der unterschiedlichen Zeolithstrukturen, welche auch als "secondary building



units" (SBU) bezeichnet werden [3, 5]. Die vierfache Sauerstoffbindung am Aluminium ruft eine negative Ladung am Gerüst hervor. Diese wird durch austauschbare Gegenkationen ausgeglichen. Eine allgemeine Summenformel für Zeolithe ist [3]:



Dabei ist  $A$  ein Kation mit der Ladung  $m$ . Die Summe aus  $x+y$  ist die Anzahl an Tetraedern pro Einheitszelle des Zeoliths. Das Verhältnis aus  $x$  und  $y$  entspricht dem Silizium zu Aluminium Verhältnis  $n_{Si}/n_{Al}$ . Gemäß der Löwenstein-Regel [6] können nie zwei Aluminium-Tetraeder über ein gemeinsam verbrückendes Sauerstoffatom in benachbarter Umgebung existieren, das heißt es gilt  $n_{Si}/n_{Al} \geq 1$ . Silizium- und Aluminium-Tetraeder-Positionen in einem Zeolith werden in der Literatur auch als T-Positionen bezeichnet [1, 3, 5]. Zeolithe zeichnen sich durch eine streng regelmäßige Porengeometrie und Porenabmessung aus. Daher können diese Materialien formselektiv wirken (siehe dazu Kapitel 3.2). Daneben bieten sie in der Regel eine hohe thermische Stabilität und oft eine ausreichende Stabilität gegenüber Säuren und Basen. Unter anderem aufgrund dieser Eigenschaften werden Zeolithe heute in einer Vielzahl von industriellen katalytischen Verfahren [2, 3, 7, 8] eingesetzt. Aber auch zur adsorptiven Speicherung von Stoffen oder zur Abtrennung bestimmter Komponenten aus einem Gasgemisch mittels Adsorption werden sie genutzt [9] (siehe auch Kapitel 3.3).

Abhängig von ihrer Topologie werden Zeolithe durch die "International Zeolite Association" (IZA) mit einem dreistelligen Buchstaben-Code gekennzeichnet [10, 11] (Etwa FAU für Faujasit bzw. die Zeolithe X und Y sowie LTA für Linde Typ A und MFI für Zeolith ZSM-5). Zur Zeit dieser Arbeit sind 213 Gerüsttypen bekannt, von denen 7 Strukturen, IFO, ITT, JSR, OKO, SEW, SFW und SVV erst am 04. Juli 2013 in die offizielle Liste aufgenommen wurden. 176 Strukturen sind in der 6. Auflage des "Atlas of Zeolite Framework Types" aufgelistet [10]. Charakterisiert wird eine Zeolith-Struktur durch die Anzahl der T-Positionen, die die Porenöffnungen ausmachen und die Anzahl an für Moleküle passierbare Poren in den drei Raumrichtungen. Abhängig ob zugängliche Poren in einer, zwei oder drei Raumrichtungen im Gerüst vorhanden sind, werden die Porensysteme entsprechend als eindimensional, zweidimensional oder dreidimensional bezeichnet. Eine Ausnahme hiervon stellen die sogenannten nulldimensionalen Porensysteme dar, von denen 18 Typen zurzeit im "Atlas of Zeolite Framework Types" gelistet sind, wie etwa Zeolith Sodalith (SOD) [10]. All diese Strukturen weisen als größte Porenöffnung 6-Ringe auf. Diese sind aufgrund ihres geringen Durchmessers (etwa 0,2 nm) zu klein, als dass die meisten Moleküle durch sie diffundieren

könnten [3]. Zeolithe werden entsprechend der Anzahl an T-Positionen bezeichnet, die die größte vorhandene Porenöffnung bilden, etwa Zeolith Y als sogenannter 12-Ring-Zeolith, oder Zeolith ZSM-5 als 10-Ring-Zeolith. Die meisten der bekannten Strukturen weisen 8-, 10- oder 12-Ring-Porenöffnungen auf. Daher werden diese auch als eng-, mittel- und weitporige Zeolithe bezeichnet. Daneben sind auch Strukturen mit 7-, 9- und 11-Ring-Poren und Porenöffnungen mit mehr als 12 T-Positionen (superweitporig) bekannt [10].

Typischerweise werden Zeolithe in einer Hydrothermal-Synthese hergestellt [12-15]. Hierzu werden in einer basischen, wässrigen Lösung bzw. Suspension eine Aluminiumquelle, eine Siliziumquelle und gegebenenfalls ein strukturdirektierendes Agens bzw. Templat (engl. "Structure Directing Agent", SDA) vermengt und bei Temperaturen zwischen 90 °C und 250 °C unter statischen Bedingungen oder passiver Durchmischung in einem Autoklaven über mehrere Stunden bis hin zu mehreren Tagen oder auch Wochen zur Kristallisation gebracht. Die dabei entstehende Zeolith-Struktur ist stark abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen, insbesondere vom gewählten Templat. Template sind zum Beispiel quartäre Ammoniumsalze, wie Tetrapropylammoniumbromid im Falle von Zeolith ZSM-5. Diese ordnen sich aufgrund ihrer Struktur in einer bestimmten Weise im wässrigen Medium an. Der Zeolith wächst dann während der Kristallisationsphase gewissermaßen um das Templat herum. Um den fertigen Zeolith zu erhalten, muss das Templat nach Abschluss der Kristallisation und Filtration des Rohproduktes in der Regel durch Kalzination im Luftstrom entfernt werden. Dadurch wird das nanoporöse Porensystem des Zeoliths freigelegt.

Um einen Zeolith als Katalysator nutzen zu können, sind verschiedene Modifikationen bekannt [18]. Dabei kann der Zeolith nur als Träger fungieren oder selbst ein aktives Zentrum aufweisen. Hierbei ist vor allem der Ionenaustausch zu nennen [2, 3, 18]. Durch die negative Ladung am Aluminium-Tetraeder müssen stets eine entsprechende Anzahl Gegenkationen im Zeolith vorhanden sein. Diese sind innerhalb der Struktur frei beweglich und können ausgetauscht werden. Eine häufig für katalytische Zwecke durchgeführte Modifikation ist der Austausch der Kationen durch Protonen bzw. Brønsted-saure Zentren. Dadurch wird der Zeolith zur festen Säure und kann in entsprechenden säurekatalysierten Reaktionen als Katalysator genutzt werden [2, 3, 7, 16, 17]. Viele Beispiele hierfür sind in der Raffinerietechnik und der petrochemischen Industrie zu finden [7, 16, 17], wie zum Beispiel das katalytische Cracken [2, 7, 17], die Isomerisierung von Leichtbenzin zur Steigerung der Research Oktanzahl [2, 7, 17], das Hydrocracken [2, 7, 17], die Alkylierung von Benzol mit Ethen oder Propen zur Herstellung von Ethylbenzol (der Vorstufe von Styrol) oder von Cumol [2, 7] sowie die Herstellung von Xylolen bzw. deren Isomerisierung [7]. Als

Trägerkatalysatoren können Zeolithe genutzt werden, indem Aktivkomponenten wie Platin oder Palladium durch Auffällung oder Imprägnierung auf dem Zeolith bzw. im Porensystem immobilisiert werden. Diese Katalysatoren können dann zum Beispiel für Hydrier- / Dehydrierreaktionen oder Hydroformylierungen eingesetzt werden [2]. Auch kann ein Zeolith bifunktionell modifiziert werden. Hierzu wird zunächst durch Ionenaustausch das gewünschte Metall als Metallsalz eingebracht. Durch eine anschließende Reduktion im Wasserstoffstrom wird das reine Metall generiert. Gleichzeitig entsteht dabei ein Brønsted-saures Zentrum in Verbindung mit der Aluminium-T-Position. Anwendungsgebiete für bifunktionelle Zeolithe sind zum Beispiel Isomerisierungsreaktionen von Alkanen [2, 7].

### 3.2 Formselektive Eigenschaften von Zeolithen

Der Begriff der formselektiven Katalyse wurde zuerst geprägt durch die Arbeiten von Weisz und Frilette (ca. 1960 [19]). Sie konnten u.a. zeigen, dass in Calcium-ausgetauschtem Zeolith A bei 260 °C nur 1-Butanol dehydriert wird, jedoch nicht das ebenfalls eingesetzte *iso*-Butanol [19]. Formselektivität kann allgemein beschrieben werden als das selektive Wirken eines festen Katalysators aufgrund sterischer Zwänge. Unterschieden werden drei Fälle von Formselektivität: Reaktand-Selektivität (engl. "Reactant Shape Selectivity"), Produkt-Selektivität (engl. "Product Shape Selectivity") und Übergangszustands-Selektivität (engl. "Restricted Transition State Shape Selectivity") [2, 20, 21].

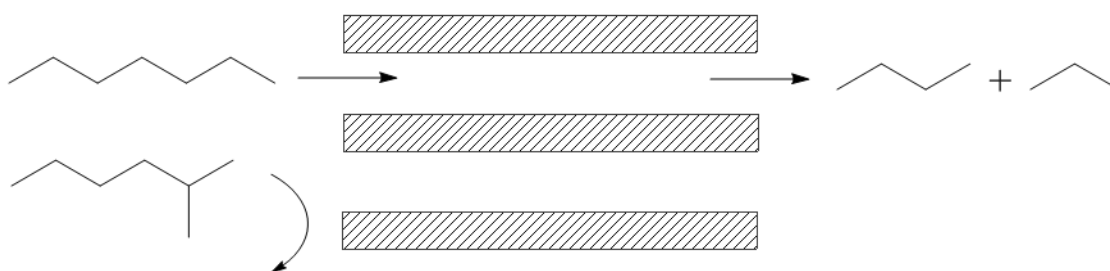


Abbildung 3.2: Reaktand-Selektivität am Beispiel des Crackens von *n*-Heptan und 2-Methylhexan [2].

Reaktand-Selektivität basiert auf der selektiven Umsetzung nur bestimmter Komponenten in einem Stoffgemisch. Dabei wirkt der Katalysator als Molekularsieb. Dieses verhindert, dass bestimmte Moleküle aufgrund ihrer Größe in die Poren diffundieren und damit auch nicht an den aktiven Zentren umgesetzt werden können. Ein Beispiel hierfür ist das selektive Cracken von *n*-Alkanen aus einem Gemisch aus linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen. Dabei sollen nur Erstere gecrackt werden. Ein bekanntes Beispiel sind *n*-Octan und 2,2,4-

Trimethylpentan. Dem selektiven Cracken dieses Stoffgemisches kommt eine wichtige Bedeutung beim katalytischen Reformieren zu [20]. Durch die Vielzahl unterschiedlicher Zeolithe und die damit verbundene Bandbreite an Porenarchitekturen verknüpft mit den Abmessungen der eingesetzten Reaktanden kann die Reaktand-Selektivität für viele unterschiedliche Gemische angepasst werden.

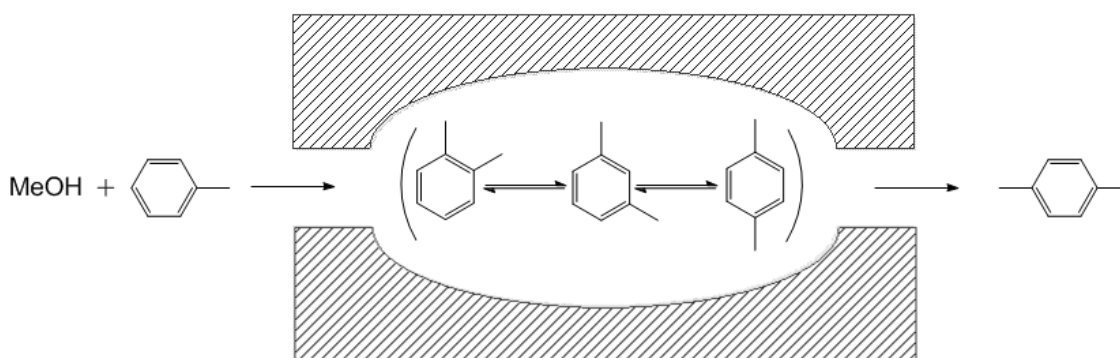


Abbildung 3.3: Produkt-Selektivität am Beispiel der Alkylierung von Methanol [2].

Produkt-Selektivität beschreibt den Effekt, dass innerhalb des porösen Katalysators verschieden große Produkte gebildet werden können. Dies geschieht vornehmlich an etwaigen Kreuzungspunkten oder größeren Hohlräumen in der Struktur. Es können aber nur kleinere Produkte den Katalysator durch die engeren Porenöffnungen wieder verlassen. Die größeren Produkte werden weiter umgesetzt oder verbleiben endgültig im Katalysator, z.B. als Koks. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Xylol aus Toluol und Methanol. Durch die Wahl eines geeigneten Zeoliths kann nur gebildetes *para*-Xylol aus dem Porensystem diffundieren nicht aber *ortho*- oder *meta*-Xylol. Ein weiteres Beispiel ist die Herstellung von *para*-Ethyltoluol aus Toluol und Ethen, einer Vorstufe zu *para*-Methylstyrol [20].

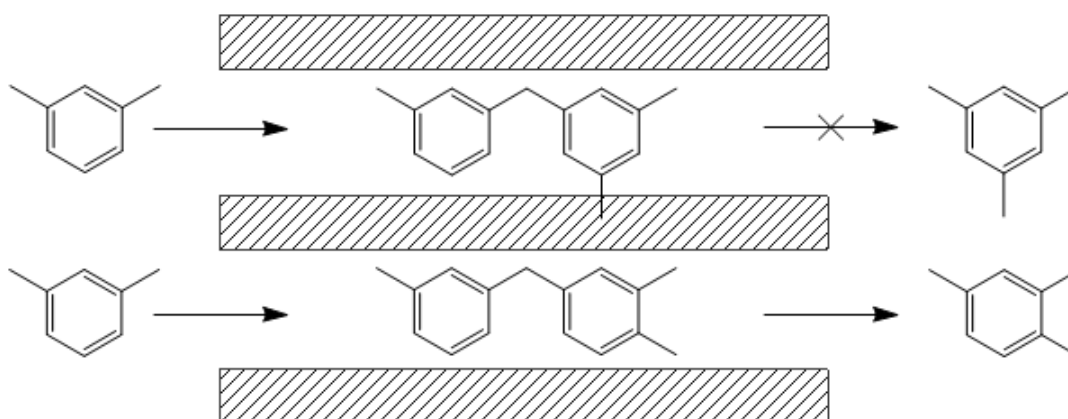


Abbildung 3.4: Übergangszustands-Selektivität am Beispiel der Disproportionierung von Xylole (hier *meta*-Xylol) [2].

Übergangszustands-Selektivität kann dann auftreten, wenn durch die sterischen Beschränkungen innerhalb eines porösen Katalysators nur bestimmte Übergangszustände ausgebildet werden können bzw. größere Übergangszustände innerhalb der Poren verhindert werden. Beispiele sind Disproportionierungsreaktionen, etwa von Xylolen oder Diethylbenzolen [20]. Einen wichtigen Einfluss hat die Übergangszustands-Selektivität auch auf die Mechanismen beim katalytischen Cracken, was insbesondere eine große Rolle hinsichtlich der Selektivität eines Katalysators für kurzkettige Olefine hat (siehe Kapitel 3.5.2 und 3.6).

Um verschiedene nanoporöse Katalysatoren mit unterschiedlichen Porenabmessungen und Porenarchitekturen hinsichtlich ihrer Formselektivität vergleichen zu können, wurden Standardtestreaktionen ausgearbeitet [21]. Für einen rein Brønsted-sauren Katalysator werden unter anderem die folgenden Reaktionen genutzt: Frilette *et al.* definierten den sogenannten "Constraint Index" (CI) [22]. Dieser stellt das relative Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{nH}/k_{3MP}$  für das konkurrierende katalytische Cracken eines äquimolaren Gemisches von *n*-Hexan (*nH*) und 3-Methylpentan (3MP) dar [21, 22]. Mit dieser Standardtestreaktion wird zum Beispiel die Übergangszustands-Selektivität eines Katalysators charakterisiert. Zur Charakterisierung der Produkt-Selektivität wird die Isomerisierung von *meta*-Xylol bzw. auch die Nebenreaktion der Transalkylierung zum Trimethylbenzol genutzt [21]. Gemäß Gnep *et al.* können drei unterschiedliche Kriterien aus der Reaktion herangezogen werden [23]. Zum einen kann das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von *ortho*- und *para*-Xylol ( $k_o/k_p$ ) genutzt werden: Dieses basiert auf der unterschiedlich schnellen Diffusion der beiden Produkte innerhalb des Porensystems. Weiterhin kann das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Transalkylierung und der Isomerisierung ( $k_{Dis.}/k_{Iso.}$ ) genutzt werden. Dieses wird stark durch den verfügbaren Raum um die aktiven Zentren herum beeinflusst. Im Falle der Isomerisierung handelt es sich um eine monomolekulare Reaktion, im Gegensatz zur Disproportionierung welche einen bimolekularen Übergangszustand benötigt. Zuletzt kann die Verteilung der Disproportionierungsprodukte genutzt werden. Diese wird unter anderem beeinflusst durch mögliche sterische Hinderungen bestimmter Übergangszustände als auch durch eine mögliche Diffusionshemmung bestimmter Trimethylbenzol-Isomere aus den Poren heraus. Ebenso Verwendung findet die Disproportionierung von Ethylbenzol zu Benzol und den drei Diethylbenzol-Isomeren [24].

Für bifunktionelle Katalysatoren, das heißt metallbeladene Brønsted-saure Katalysatoren, werden andere Standardtestreaktionen genutzt. Zu nennen wären hierbei basierend auf den

Arbeiten von Weitkamp *et al.* der modifizierte "Constraint Index" (CI\*) [25] für das Verhältnis der Ausbeute an 2-Methylnonan und 5-Methylnonan in der Isomerisierung von *n*-Dekan bei niedrigen Umsätzen < 5 %. Daneben wird gemäß den Arbeiten von Weitkamp, Ernst und Kumar [26, 27] der "Spaciousness Index" (SI) genutzt, welcher anhand des katalytischen Hydrocrackens von Butylcyclohexan ermittelt wird. SI ist definiert als das Verhältnis der Stoffmengenströme der beiden Crackprodukte *iso*-Butan und *n*-Butan, die aus einem C<sub>10</sub>-Naphthen (z.B. Butylcyclohexan) entstehen.

### 3.3 Zeolithe in der industriellen Katalyse

Zeolithe finden ein weites Einsatzspektrum in heterogen-katalysierten Gasphasenreaktionen. Eine gute Übersicht bietet der Review-Artikel von Stöcker [2]. Zu den bekanntesten Zeolithen gehört zum Beispiel Zeolith A (LTA), welcher aber vor allem als Detergenz und Adsorbens Verwendung finden. Von großer Bedeutung ist Zeolith Y (FAU) als Crackkatalysator. Daneben wird er aber auch beim Hydrocracken eingesetzt oder als Trägermaterial für metallkatalysierte Reaktionen. Zeolith Beta (\*BEA) kann als FCC-Additiv eingesetzt werden sowie als Katalysator in der Ethylbenzolherstellung. Weiterhin zu nennen sind Mordenit (MOR), MCM-22 (MWW), Erionit (ERI), SAPO-34 (CHA) und weitere. Einer der wichtigsten Katalysatoren nach wie vor ist Zeolith ZSM-5 (MFI), welcher in einer Vielzahl an industriellen Prozessen Verwendung findet, darunter im katalytischen Cracken, im katalytischen Reformieren, in der Herstellung von Ethylbenzol ("Mobil-Badger" Prozess), in der Isomerisierung von Xylolen und in der "Methanol-to-Gasoline bzw Methanol-to-Olefins" Prozess [2]. Zusätzlich wird Zeolith ZSM-5 (MFI) auch als Adsorbens eingesetzt.

Viele der Anwendungsbeispiele finden sich in der Raffinerietechnik und der petrochemischen Industrie. Drei bedeutende Verfahren in einer modernen Raffinerie sollen im Folgenden näher besprochen werden: Das "Fluid Catalytic Cracking" (FCC), das Hydrocracken (HC) und das katalytische Reformieren [2, 7, 17, 28, 30]. Auf das FCC-Verfahren und weitere großtechnische Prozesse zur Herstellung kurzkettiger Olefine wird in Kapitel 3.5.2 und 3.5.3 genauer eingegangen; zunächst sollen hier das Hydrocracken und das katalytische Reformieren kurz betrachtet werden.

Im Hydrocracken werden höhermolekulare Ölfractionen wie Vakuumgasöl (VGO) zu Produkten aus dem Mitteldestillat gecrackt und diese auch teilweise hydriert. Die Hauptprodukte dieses Verfahrens sind Diesel und Kerosin. In einem typischen Hydrocracker

findet die Reaktion an einem Festbett-Katalysator im sogenannten Riesel-Bett-Verfahren (engl. "Trickle-Bed") statt [28, 29]. Dabei wird der unter Reaktionsbedingungen (teilweise) flüssige Einsatzstoff mit gasförmigem Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Im Reaktor herrschen typischerweise Drücke von 80 bis 200 bar und Reaktionstemperaturen von 300 bis 450 °C. Als Katalysator kommen bifunktionelle Zeolithe zum Einsatz, vor allem Zeolith Y, meist in der ultra-stabilen Form (USY) und mit Übergangsmetallen wie Nickel, Wolfram und Molybdän beladen. Auch Edelmetalle wie Palladium werden als Metallkomponente verwendet [28].

Wasserstoff ist von großer Bedeutung, um den Einsatzstoff vieler Verfahren in einer Raffinerie vorzubehandeln. Vor allem der Entfernung von Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen aus den Einsatzstoffen kommt heute eine sehr hohe Bedeutung zu. Zu einem aufgrund gesetzlicher Vorgaben, was deren Gehalt in modernen Kraftstoffen betrifft. Zum anderen um die empfindlichen Katalysatoren in Folgeprozessen vor einer raschen Desaktivierung bzw. Änderung ihrer Aktivität und Selektivität zu bewahren. Dieser Wasserstoff wird in einer modernen Raffinerie zu großen Teilen durch katalytisches Reformieren und Dampfreformieren (engl. "steam reforming") gewonnen [30, 31]. Hauptaufgabe des katalytischen Reformierens ist nach wie vor die Herstellung von Benzin mit hoher Oktanzahl aus niedrig-oktanigen Destillationsschnitten der Erdölrektifikation. Daneben werden große Teile des weltweiten Bedarfs an BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) durch das katalytische Reformieren gewonnen [30, 31]. Als Katalysator werden sowohl Brønsted-Säurezentren benötigt als auch Metallzentren. Das kommerziell am häufigsten eingesetzte Metall ist Platin, als feste Säure kann zum Beispiel chloriertes Aluminiumoxid eingesetzt werden, aber auch Zeolithe werden verwendet [31, 32]. Der erste im kommerziellen Maßstab eingesetzte Zeolith war Erionit im sogenannten "Selectoforming" (Mobil) [30]. Im neueren "M-Forming" Prozess (Mobil) hingegen wird zum Beispiel der Zeolith ZSM-5 als Katalysator verwendet [30, 33].

### **3.4 Kurzkettige Olefine: Basischemikalien der chemischen Industrie**

Ein großer Teil der heute genutzten Stoffströme in der chemischen Industrie lässt sich auf einige wenige grundlegende Chemikalien zurückführen, den sogenannten Basischemikalien. Zu ihnen werden Alkane, Olefine, Alkine, Aromaten und Synthesegas gezählt [34]. Viele dieser Basischemikalien entstammen fossilen Quellen, vornehmlich Erdöl, Erdgas oder auch Kohle [34]. Eine wichtige Rolle kommt den leichten Olefinen zu, angefangen bei Ethen, über

Propen bis hin zu *n*-Butenen, *iso*-Buten und Butadien. Viele der Folgeprodukte dieser Olefine finden sich im Bereich von Polymeren oder Lösungsmitteln. Einen besseren Überblick ermöglichen Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6. Im Falle von Ethen wird deutlich über die Hälfte der weltweiten Produktion zu Hoch- und Niederdruckpolyethen umgesetzt. Daneben machen 1,2-Dichlorethan und Ethylenoxid einen großen Teil aus (Stand 2001) [34]. Ebenso wird über die Hälfte an Propen zu Polypropen weiterverarbeitet. Vor allem die weitreichende Nutzung von Polymeren ist die Triebfeder für den ständig wachsenden Bedarf an leichten Olefinen [1, 35, 36]. Dabei wurde um 2010 der jährliche weltweite Bedarf an Ethen mit 120 Millionen Tonnen beziffert, für Propen mit 70 Millionen Tonnen pro Jahr. Die Wachstumsrate für Ethen wird mit 4 % vorausgesagt, für Propen sind es 5 % [35, 37, 38]. Dieser stark steigende Bedarf an Propen übt enormen Druck auf die bisherigen petrochemischen Verfahren zur Herstellung kurzkettiger Olefine aus. Propen wurde lange Zeit als Nebenprodukt betrachtet, wodurch in vielen großtechnischen Prozessen wie im Steamcracken und im "Fluid Catalytic Cracking" die Ausbeute an Propen direkt an andere Produkte gekoppelt ist [1, 38]. Es wird zukünftig nötig sein, die Ausbeute an Propen weiter zu steigern. Dabei werden verschiedene Möglichkeiten untersucht, unter anderem neue Katalysatoren für den FCC Prozess sowie sogenannte "on-purpose" Technologien zur direkten Synthese von Propen (siehe dazu auch Kapitel 3.5).

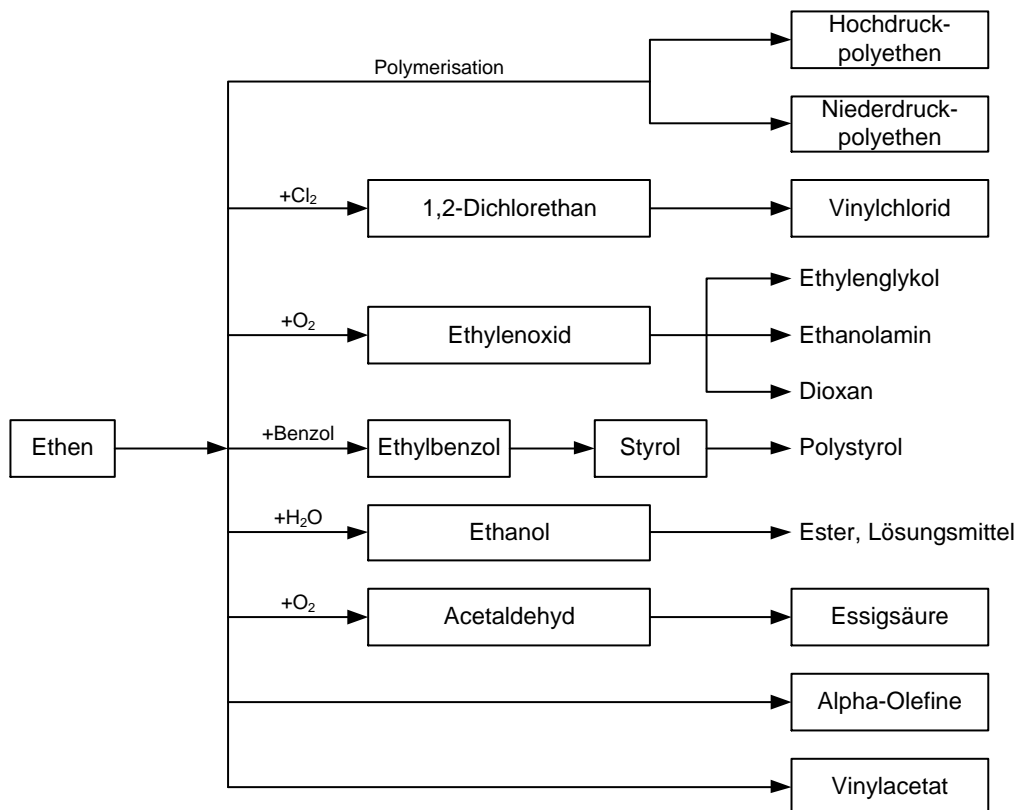


Abbildung 3.5: Folgeprodukte aus Ethen [34].



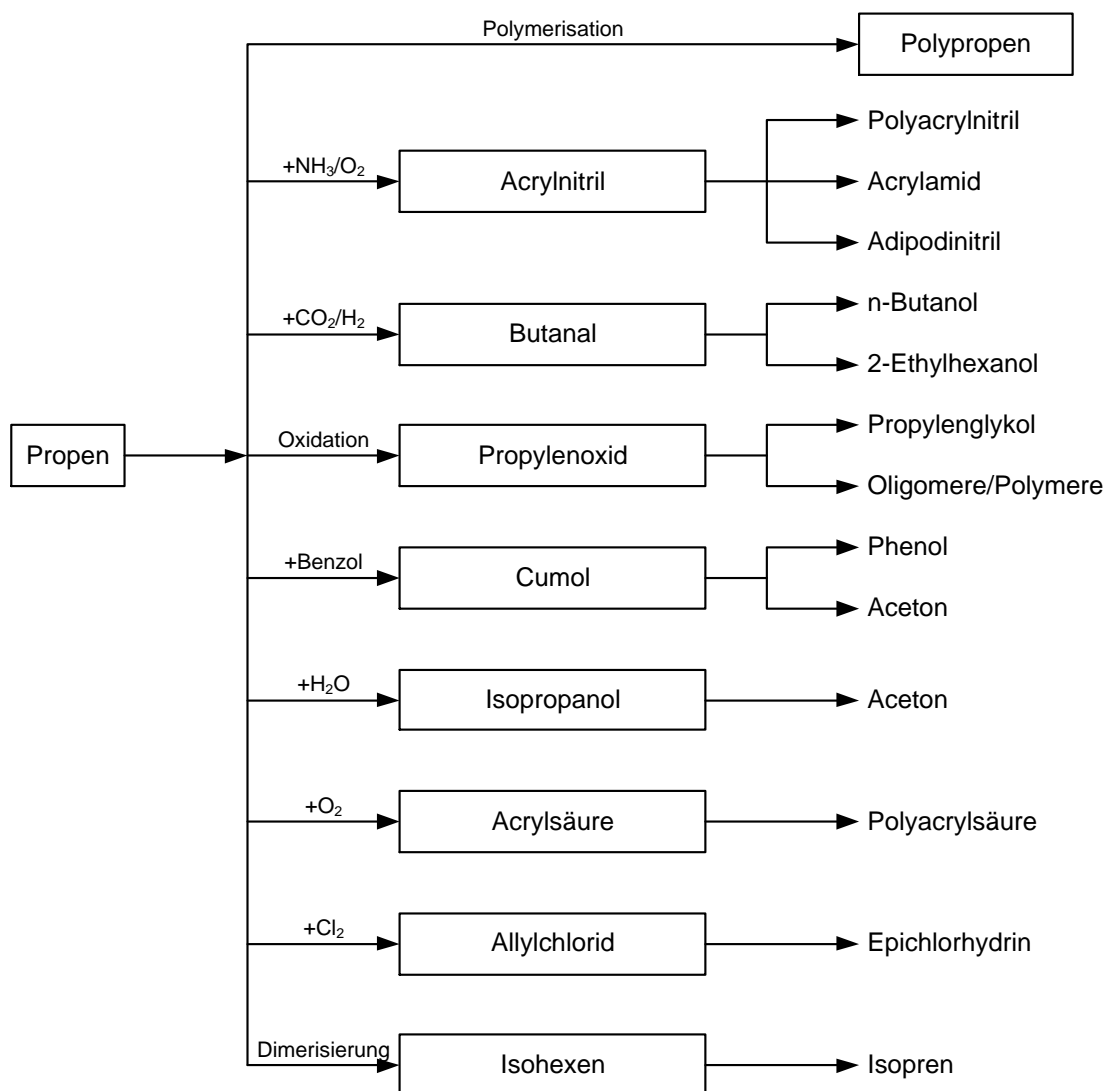


Abbildung 3.6: Folgeprodukte aus Propen [34].

### 3.5 Verfahren zur Gewinnung kurzkettiger Olefine

Jährlich werden große Mengen an leichten Olefinen benötigt (vgl. Kapitel 3.4). Ein großer Anteil wird in verschiedenen petrochemischen Verfahren, wie dem Steamcracken, erhalten und aus Raffinerieverfahren, wie dem "Fluid Catalytic Cracking" (FCC). Im Folgenden sollen diese beiden Prozesse näher beschrieben werden, insbesondere liegt dabei der Fokus auf dem FCC-Verfahren. Im Anschluss werden weitere Verfahren zur Herstellung von Propen diskutiert, die sogenannten "on-purpose" Technologien.

### 3.5.1 Steamcracken

Steamcracken deckt einen großen Teil des weltweiten Bedarfs an Ethen. Zeitgleich werden auch circa 60 % des Bedarfs an Propen in diesem Verfahren gewonnen. Der Einsatzstoff, zum Beispiel Naphtha, wird zunächst aufgeheizt und anschließend mit überhitztem Wasserdampf vermischt. Dieses Gemisch wird im Crackofen in senkrechten Röhren thermisch gecrackt. Durch den eingesetzten Wasserdampf wird die Bildung von Teer und Koksablagerungen im Reaktor gehemmt. Die erhaltenen Crackprodukte werden anschließend möglichst rasch in Wärmeüberträgern und durch Quenchöl gekühlt, um ein weiteres Cracken zu verhindern. Zuletzt erfolgen die Abtrennung des Quenchöls sowie die Auftrennung in gasförmige und flüssige Crackprodukte. Dabei hängt das erhaltene Produktgemisch stark von der Temperatur und der Verweilzeit im Crackofen ab (typischerweise um 800 °C und 0,5 s) [34]. Auch der Einsatzstoff hat einen starken Einfluss auf das Produktbild. Mit steigender Kohlenstoffkettenlänge der Reaktanden steigt das Verhältnis von Propen zu Ethen im Produktstrom an. So werden beim Einsatz von Ethan nur rund 0,019 Tonnen Propen pro Tonne Ethen erhalten, beim Einsatz von Naphtha kann bereits ein Verhältnis von 1 zu 2 von Propen zu Ethen erhalten werden [1]. Dennoch ist die erhaltene Menge an Propen stets direkt an die erhaltene Menge Ethen gekoppelt [1].

### 3.5.2 Fluid Catalytic Cracking

Katalytisches Cracken zählt heutzutage zu einem der größten Prozesse innerhalb der Raffinerietechnik und der Petrochemie [7, 28, 34, 39, 40]. Im FCC-Verfahren werden hochsiedende Fraktionen der Erdölrektifikation zu leichteren Produkten gecrackt. Vornehmlich sind dies Ottokraftstoffe sowie als Nebenprodukt verschiedene kurzkettige Olefine. Daneben werden nicht unerhebliche Mengen an Mitteldestillat (Kerosin, Diesel) und höhersiedende Fraktionen wie "Heavy Cycle Oil" erhalten [39].

Seit dem ersten Einsatz im industriellen Maßstab unterlief das FCC-Verfahren einigen entscheidenden Verbesserungen hinsichtlich des Reaktors, der Reaktionsführung und des eingesetzten Katalysators. Die ersten Katalysatoren nutzten amorphe Alumosilikate als Aktivkomponente. In den 1960igern konnte durch die Verwendung von Zeolith Y in der Brønsted-sauren Form eine immense Steigerung der Ausbeute an Crackbenzin erreicht werden [41]. Daher wird auch heute nach wie vor der Zeolith Y in der ultrastabilen Form (engl. "Ultra stable Zeolite Y"; USY) als die Hauptaktivkomponente in modernen Crackkatalysatoren eingesetzt. Zumeist liegt er dabei in der Brønsted-sauren Form oder als

Lanthanid-ausgetauschter Zeolith (engl. "Rare earth", REUSY) vor [28, 39, 40]. Zeolith Y ist ein 12-Ring-Zeolith mit einem dreidimensionalen Porensystem, aufgebaut aus Sodalithkäfigen, die über ihre 6-Ring-Fenster untereinander verknüpft sind. Die Sodalithkäfige sind dabei angeordnet wie die Kohlenstoffatome in einem Diamantgitter. Dadurch weist Zeolith Y Porenöffnungen von 0,72 nm auf und besitzt große sogenannte Superkäfige in seinem Porensystem. Die eingebrachten Lanthanide schützen den Katalysator vornehmlich vor einer raschen Dealuminierung durch Steamen im Reaktor und vor allem im Regenerator. Die Verwendung von Lanthanid-ausgetauschten Zeolithen beim katalytischen Cracken wurde zuerst von Plank und Rosinski (Socony Mobil Oil) 1964 beschrieben [42, 43]. Durch die massive Preissteigerung für Lanthanide in den letzten Jahren (von circa 7.000 – 8.000 US-\$ pro Tonne 2007 auf 86.000 – 110.000 US-\$ pro Tonne in 2011 [44, 45]) wird zunehmend aber auch nach Alternativen gesucht, wie etwa die sogenannte REpLaCeR® Technologie der Firma Grace Davison [46-49].

Durch den kontinuierlich ansteigenden Bedarf an leichten Olefinen wurde es nötig, die Selektivität des Crackkatalysators zu beeinflussen. Der Durchbruch gelang durch den Einsatz von Zeolith ZSM-5 als Additiv. Entwickelt wurde dieses Additiv maßgeblich bei der Firma Mobil Oil und es wurde 1983 erstmals im industriellen Maßstab eingesetzt [50]. Durch die im Vergleich zu Zeolith Y kleineren Porenabmessung von 0,54 bis 0,56 nm ermöglicht der 10-Ring-Zeolith ZSM-5 eine deutliche Steigerung der Reaktand-Selektivität und der Übergangszustand-Selektivität (siehe auch Kapitel 3.2) [7, 28, 39, 50]. Dies hat einen starken Einfluss auf den Crackmechanismus, welcher in Kapitel 3.6 erläutert wird. Durch den Einsatz von Zeolith ZSM-5 wird die Selektivität zu leichten Olefinen deutlich gesteigert, allerdings auf Kosten der Ausbeute an Crackbenzin [39]. Jedoch werden durch die gute Reaktand-Selektivität vor allem die Komponenten mit niedrigen Oktanzahlen im Crackbenzin, wie unverzweigte Alkane, deutlich schneller in Zeolith ZSM-5 gecrackt als die Bestandteile mit hoher Oktanzahl. Somit weist das erhaltene Crackbenzin durch den Einsatz von Zeolith ZSM-5 eine durchschnittlich höhere Research Oktanzahl (ROZ) auf, als es bei einem reinen Zeolith Y basierenden Crackkatalysator der Fall ist [39, 51].

Neben den genannten Aktivkomponenten Zeolith Y und Zeolith ZSM-5 besteht ein moderner Crackkatalysator aus einer Vielzahl weiterer Komponenten. Zu nennen wären eine katalytisch aktive Matrix, Kaolin, ein Binder sowie diverse weitere Additive [7, 28, 39]. Die katalytisch aktive Matrix besteht häufig aus saurem Aluminiumoxid und führt ein erstes unselektives Cracken des Feeds durch, um die Diffusion in den Zeolith Y zu verbessern [7, 39]. Wichtige Additive sind zum Beispiel Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstofffänger sowie

Metallfänger, vornehmlich für Nickel und Vanadium. Nickel als starker Hydrier-/Dehydrierkatalysator hat einen starken Einfluss auf die Selektivität des Crackkatalysators und führt zu einer deutlichen Steigerung der Koksbildung. Vanadium hingegen führt zur raschen Zerstörung der Zeolithe durch Dealuminierung [7, 39, 54]. Um eine generelle Vorstellung von den Prozessen in einem Crackkatalysator zu bekommen, kann Abbildung 3.7 genutzt werden [52]. In den Makro- und Mesoporen der katalytisch aktiven Matrix findet zunächst das unselektive Cracken hin zu einem Gasöl entsprechenden Gemisch statt. In der Matrix befinden sich auch die Metallfänger, die vor allem Nickel und Vanadium aus dem Feed entfernen. Dadurch werden die eigentlichen Hauptaktivkomponenten, die Zeolith-Katalysatoren geschützt. Das Gemisch wird anschließend vor allem im Zeolith Y zu Crackbenzin umgesetzt. Aus diesem werden dann bestimmte Bestandteile, vornehmlich lineare Kohlenwasserstoffe, in zeolithischen Additiven wie dem Zeolith ZSM-5 zu leichten Crackgasen, der LPG-Fraktion, umgesetzt [39].

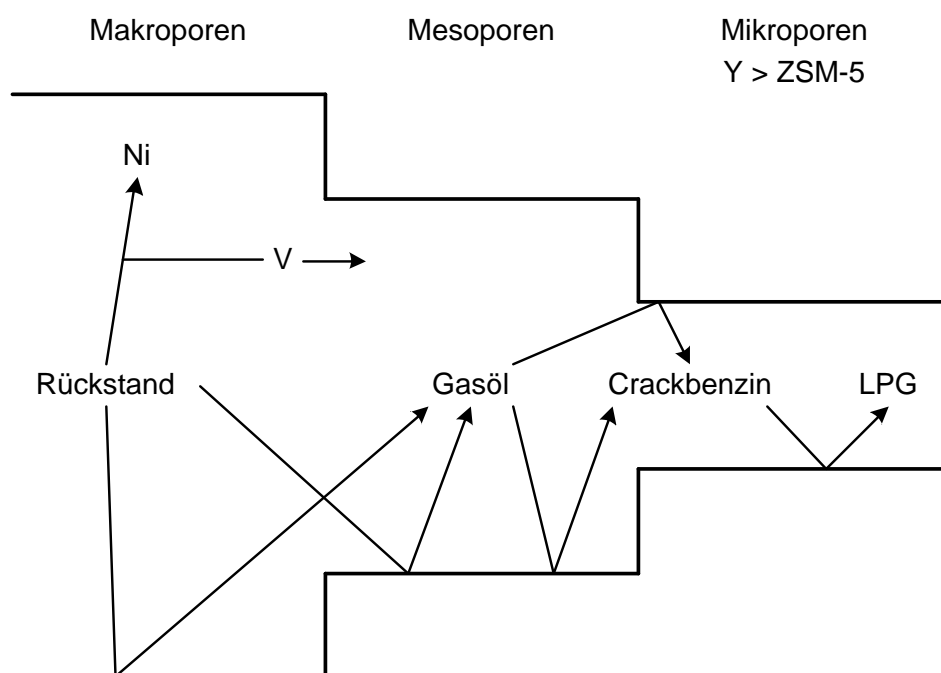


Abbildung 3.7: Vereinfachtes Schema der Reaktionsschritte beim katalytischen Cracken in einem kommerziellen Crackkatalysator [2, 52, 53].

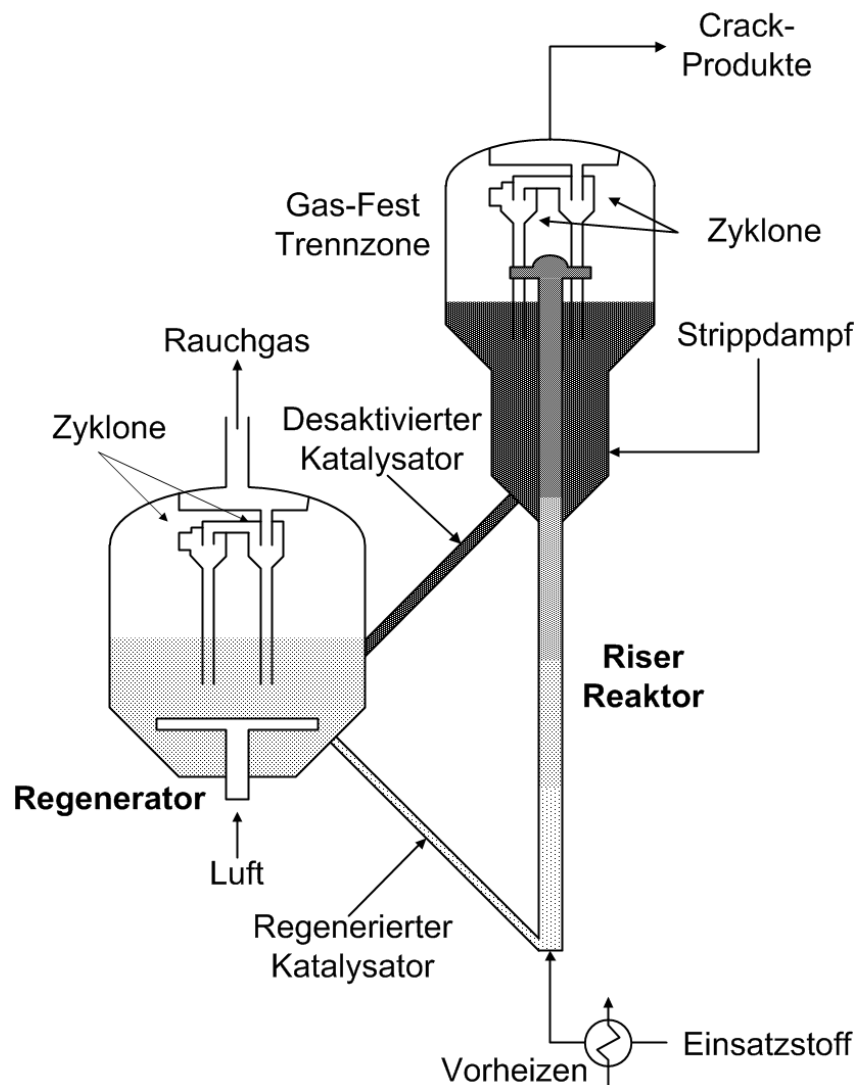


Abbildung 3.8: Verfahrensschema des "Fluid Catalytic Cracking" (FCC) [28, 34, 39].

In Abbildung 3.8 ist das Schema eines typischen FCC-Verfahrens dargestellt. Der Einsatzstoff (engl. "Feed") wird zunächst auf etwa 200 – 300 °C aufgeheizt. Anschließend wird er mit dem über 700 °C heißen Katalysator vermischt. Durch den starken Temperaturgradienten verdampft der Einsatzstoff schlagartig und das Gemisch aus Einsatzstoff und Katalysator strömt den Riser-Reaktor empör. Innerhalb weniger Sekunden (ca. 2 bis 3 Sekunden) findet der Hauptteil des Crackens statt. Am Kopf des Riser-Reaktors erfolgt die Abtrennung der Crackprodukte vom festen Katalysator mittels mehrerer Zyklone und durch Strippen mit Dampf [39]. Eine für katalytisches Cracken typische Nebenreaktion ist die Bildung von Koksablagerungen auf den Katalysatorpartikeln [54]. Diese desaktivieren den Katalysator indem aktive Zentren oder Porenöffnungen blockiert werden [54]. Um den Katalysator wieder nutzbar zu machen, wird dieser kontinuierlich in den Regenerator überführt. In diesem Wirbelbettreaktor wird der Koks bei über 700 °C unter Einströmen von

Luft abgebrannt. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt und dieser gleichzeitig auf die für das Cracken nötige Temperatur aufgeheizt. Anschließend kann der Katalysator direkt wieder verwendet werden [39]. Durch die hohen thermischen und mechanischen Belastungen, Vergiftung durch Stickstoffverbindungen und Metalle im Feed sowie die irreversible Beschädigung des Zeoliths durch Dealuminierung muss dem Prozess kontinuierlich frischer Katalysator zugeführt werden [28, 39]. Dadurch ist das FCC-Verfahren eines der weltweit größten Anwendungsgebiete für Zeolithe (rund 100.000 Tonnen Zeolith pro Jahr weltweit [7]). Der zu einer bestimmten Zeit im Riser genutzte Katalysator ist daher stets eine Mischung aus frischem und teilweise bzw. stark desaktiviertem Katalysator. Dieses Gemisch wird daher auch als Gleichgewichtskatalysator oder E-Kat (engl. "Equilibrium Catalyst", E-Cat) bezeichnet [35].

### **3.5.3 Weitere Verfahren: HS-FCC, DCC, Metathese, PDH, MTO**

Die Menge an Propen, die nicht alleine mittels der klassischen Verfahren Steamcracken und "Fluid Catalytic Cracking" erhalten werden kann, wird auch als Propen-Lücke (engl. "propylene gap") bezeichnet [36, 38]. Es wurde daher nötig neue Verfahren zu etablieren, in denen Propen als Hauptprodukt angesehen wird und die dieses "auf Bedarf" produzieren, daher auch die Bezeichnung als "on-purpose propylene technology". Zu diesen Verfahren zählen unter anderem das "High-Severity Fluid Catalytic Cracking" (HS-FCC) [55], das "Deep Catalytic Cracking" (DCC), die Olefin-Metathese, die Dehydrierung von Propan (PDH) sowie der "Methanol-to-Olefins" Prozess (MTO) [1].

Das "High-Severity Fluid Catalytic Cracking" (HS-FCC) stellt eine modifizierte Variante des klassischen FCC-Prozesses dar. Mit diesem Prozess ist es möglich, die für FCC üblichen 5 bis 8 Gew.-% Ausbeute an Propen auf bis zu 25 Gew.-% und darüber zu steigern [55]. Entwickelt wurde dieses Verfahren Mitte der 1990iger, um den stetig wachsenden Bedarf an Propen decken zu können. Dazu wurden grundlegende Veränderungen am FCC-Prozess vorgenommen. Der typische Riser-Reaktor wurde durch einen Downer ersetzt, um höhere Katalysator-zu-Öl-Verhältnisse von 15 bis 25 t/t zu ermöglichen. Zudem wurde die Reaktionstemperatur erhöht, um die Crackschärfe zu steigern sowie die Kontaktzeit auf unter eine halbe Sekunde limitiert, um unerwünschte Nebenreaktionen, wie Wasserstofftransfer-Reaktionen und ein Nachcracken zu Crackgas, zu unterdrücken. Weiterhin wurden Änderungen am eingesetzten Katalysator vorgenommen.

Das "Deep-Catalytic Cracking" (DCC) kann als eine Weiterentwicklung des FCC-Verfahrens angesehen werden. Entwickelt wurde dieser Prozess vom Research Institute of Petroleum Processing, Stone & Webster und Sinopec International [1, 35, 56-58]. Dabei nutzt das DCC-Verfahren eine größere Menge an Katalysator (massenbezogenes Katalysator-zu-Öl-Verhältnis  $> 10$ ) sowie anstatt den Zeolith Y einen auf Zeolith ZSM-5 basierenden Katalysator [35]. Weiterhin werden zwei Typen des DCC unterschieden, abhängig vom eingesetzten Katalysator, dem Reaktortyp und den Prozessbedingungen. Der Typ I maximiert die Ausbeute an Propen, wohingegen Typ II den Fokus auf den C<sub>4</sub>-Schnitt wie etwa *iso*-Buten legt [35].

Die Olefin-Metathese nutzt Ethen und 2-Buten und setzt beide zu gleichen Teilen zu zwei Propen in einer Metathese-Reaktion um [1]. Der erste kommerzielle Prozess, der diese Reaktion nutzte war der Philips Triolefin Prozess (Philips Petroleum Co., heute ConocoPhillips, USA), auch als "olefins conversion technology" (OCT) bekannt [59]. Dieser wurde in den Jahren von 1966 bis 1972 vor dem Hintergrund entwickelt überschüssiges Propen zu Ethen und 2-Buten umzuwandeln, da zu dieser Zeit noch nur ein geringes Interesse an Propen bestand [59, 60]. Durch den sich über die Zeit wandelnden Bedarf hin zu Propen wurde die Technologie umgekehrt, um aus Ethen und 2-Buten zusätzliches Propen zu gewinnen. Dieser Prozess wird heute als ABB Lummus Prozess in Lizenz vertrieben (ABB Lummus Global, Houston, USA). Im Prozess wird ein Festbettreaktor mit einem Katalysatormisch aus Wolframoxid auf einem Siliziumdioxidträgermaterial und Magnesiumoxid bei über 260 °C Reaktionstemperatur und einem Druck von 30 bis 35 bar genutzt [59]. Eine Weiterentwicklung des Prozesses stellt die Möglichkeit dar, 2-Buten in-situ zu generieren, indem Ethen zu 2-Buten dimerisiert wird und anschließend mit weiterem Ethen zu Propen umgesetzt wird. Dies kann zum Beispiel mittels eines homogenen Nickel-Katalysators geschehen zum Beispiel im "Shell higher olefins process" (SHOP) [59].

Zurzeit sind mehrere kommerzielle Verfahren zur Propandehydrierung (PDH) verfügbar, darunter das Oleflex-Verfahren von UOP [61, 63], Catofin von ABB Lummus [61, 64], der STAR-Prozess von Uhde [61, 62, 65] bzw. Philips Petroleum Company (heute ConocoPhillips) [66] und der Linde/BASF PDH-Prozess [61, 62]. Diese unterscheiden sich durch den eingesetzten Katalysator, das Reaktordesign und die Betriebsbedingungen. Das UOP Oleflex-Verfahren nutzt einen Wirbelschicht-Reaktor und eine kontinuierliche Regeneration des Katalysators. Dabei beträgt die Standzeit des Katalysators 5 bis 10 Tage pro Zyklus. Sowohl Catofin von ABB Lummus, als auch der STAR-Prozess von Uhde und der Linde/BASF PDH Prozess verwenden hingegen Festbettreaktoren mit einer

diskontinuierlichen Regeneration. Als Katalysator werden dabei zum Beispiel geträgerte Metallkatalysatoren eingesetzt. Häufig ist die Aktivkomponente Platin-Zinn oder Chrom. Als Träger können verschiedene poröse Materialien verwendet werden, zum Beispiel Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Magnesiumoxid [61].

Der "Methanol-to-Olefins" Prozess (MTO) basiert auf dem "Methanol-to-Gasoline"-Prozess (MTG), durch den ermöglicht werden sollte, Kraftstoffe aus Kohle zu gewinnen [67]. Durch Erweiterung dieses Konzeptes wurde es möglich, viele petrochemische Produkte aus Kohle, Erdgas oder aus Biomasse zu gewinnen [67-69]. Dabei werden die Einsatzstoffe zunächst zu Synthesegas umgesetzt, in diesem das richtige Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid (2 zu 1) eingestellt und anschließend aus dem Synthesegas Methanol bzw. Dimethylether (DME) hergestellt. Aus diesem können dann je nach Katalysator und Prozessbedingungen viele weitere Produkte gewonnen werden, darunter wie eingangs erwähnt Ottokraftstoff (MTG), kurzkettige Olefine (MTO) oder Aromaten (MTA) [67-69]. Für den MTO-Prozess sind vor allem formselektive Katalysatoren entscheidend. Dabei werden hauptsächlich der mittelporige Zeolith ZSM-5 (MFI) und der engporige SAPO-34 (CHA) als Katalysatoren eingesetzt [67, 68]. Bekannte Prozesse sind der UOP/Hydro MTO-Prozess und der MTO-Prozess von ExxonMobil [69]. Eine Weiterentwicklung stellt das sogenannte "Methanol-to-Propylene" Verfahren dar. Hierbei werden die synthetisierten C<sub>2</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe recycelt und in den MTO-Prozess wieder zurückgeführt [68].

### 3.6 Reaktionsmechanismen beim katalytischen Cracken

Die möglichen Mechanismen des katalytischen Crackens waren über lange Zeit Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen und Diskussionen. Der bis 1984 anerkannte Mechanismus stammt aus der Arbeit von Greensfelder *et al.* [70-72] und basierte auf den Carbeniumionen-Mechanismen von Whitmore und Church [73] (siehe Abbildung 3.9 links). Dies ist der sogenannte "Klassische Crack-Mechanismus" oder auch bimolekulares bzw. Carbeniumion Cracken. Gemäß dem bimolekularen Cracken abstrahiert ein bereits vorhandenes Carbeniumion  $R_1^+$  ein Hydrid eines weiteren Alkans  $RH$ . Dadurch wird Ersteres selbst zum Alkan  $R_1H$  und das vorherige Alkan zum neuen Carbeniumion  $R^+$ . Dieses neue Carbeniumion  $R^+$  durchläuft eine Beta-Spaltung, wobei ein Alken sowie ein weiteres zunächst primäres Carbeniumion  $R_1^+$  gebildet werden. Der bimolekulare Mechanismus ist auch heute noch anerkannt. Er konnte jedoch nicht alleine die beim katalytischen Cracken ablaufenden Reaktionen in Gänze erklären [70, 71]. Bekannt war, dass beim katalytischen



Cracken zeitgleich C-C-Bindungsknüpfungen über Alkylierungen und Bindungsbrüche über Beta-Spaltungen sowie Isomerisierungen von Alkylgruppen auftreten [74]. Die Herkunft des ersten Carbeniumions wurde ebenfalls lange Zeit diskutiert. Auch konnte die Bildung von Wasserstoff, Methan und Ethan als Produkte nicht erklärt werden, da die Bildung der dafür nötigen primären Carbeniumionen viel zu langsam wäre. Erst 1984 konnte die Arbeit von Haag und Dessau diese Fragen zufriedenstellend beantworten [70, 71, 75]. Haag und Dessau untersuchten unter anderem das katalytische Cracken von 3-Methylpentan und *n*-Hexan an verschiedenen sauren Katalysatoren, wie Zeolith ZSM-5 und Zeolith Y [75]. Sie postulierten, dass die feste Brønsted-Säure  $\text{H}^+$  ein eingesetztes Alkan  $\text{RH}$  protoniert. Dieses Carboniumion  $\text{RH}_2^+$  zerfällt dann in die Crackprodukte  $\text{R}_1\text{H}$  und  $\text{R}_2^+$ . Dabei können auch kleinere Produkte wie Wasserstoff, Methan und Ethan gebildet werden. Dies ist am Beispiel des 3-Methylpentans in Abbildung 3.10 dargestellt [70]. Das dabei ebenfalls gebildete Carbeniumion  $\text{R}_2^+$  wird anschließend über eine Deprotonierung zum Alken umgesetzt und dabei auch das aktive Zentrum am Katalysator wieder gebildet (siehe Abbildung 3.9 rechts). Dieser von Haag und Dessau aufgeklärte Mechanismus wird als monomolekulares oder protolytisches Cracken bezeichnet. Allgemein gilt, dass die Beta-Spaltung stets in Richtung des stabileren der möglichen neugebildeten Carbeniumionen verläuft. Einen genauen Überblick über die somit möglichen Beta-Spaltungen bietet Abbildung 3.11. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von Typ D hin zu Typ A entsprechend zu [76].

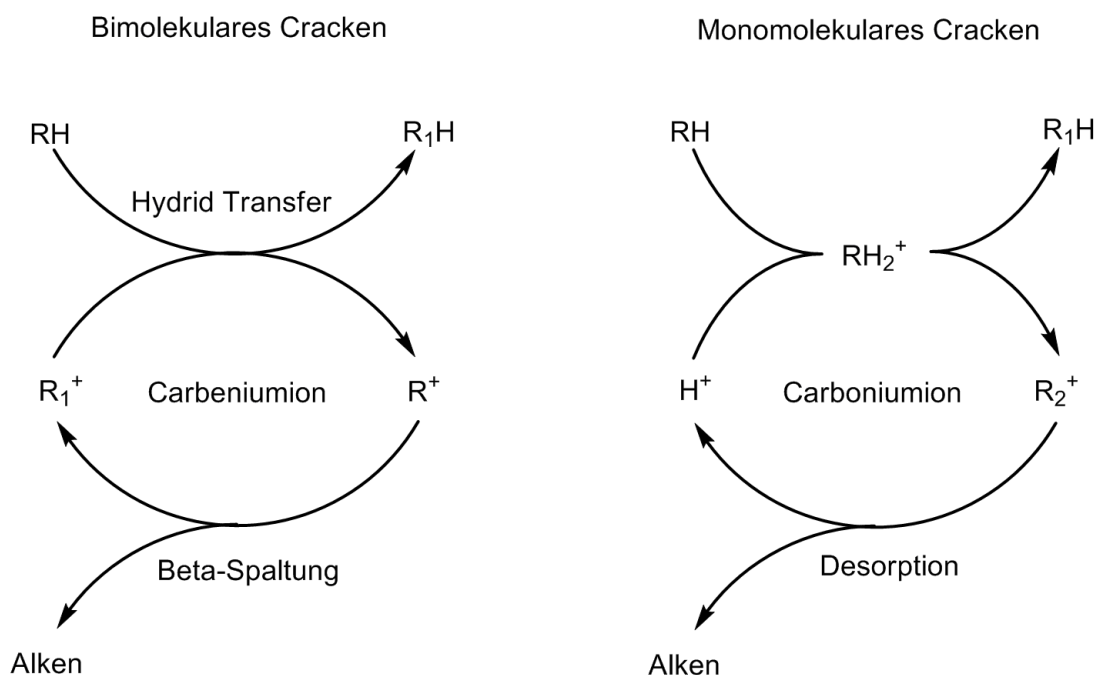


Abbildung 3.9: Mechanismen beim katalytischen Cracken, bimolekular (links) nach Greensfelder *et al.* [72] und monomolekular (rechts) nach Haag und Dessau rechts [70, 75].

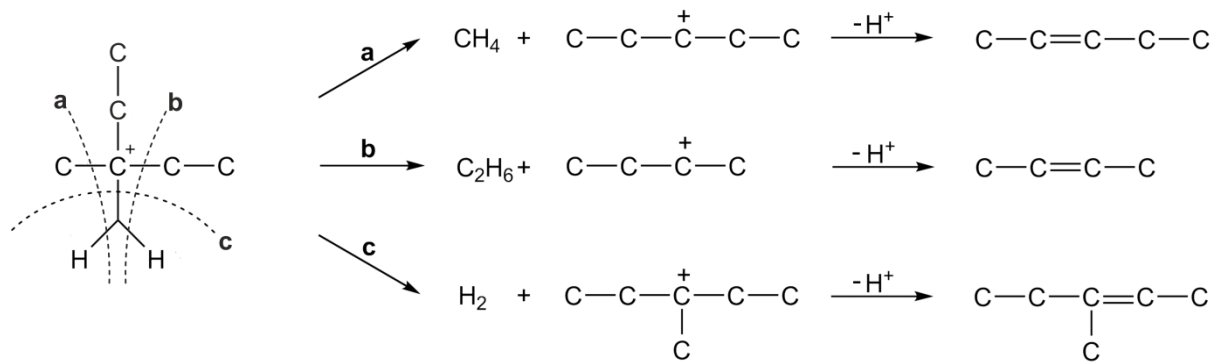


Abbildung 3.10: Spaltung eines Carboniumions unter Bildung von Wasserstoff, Methan oder Ethan nach Haug und Dessau [70, 75].

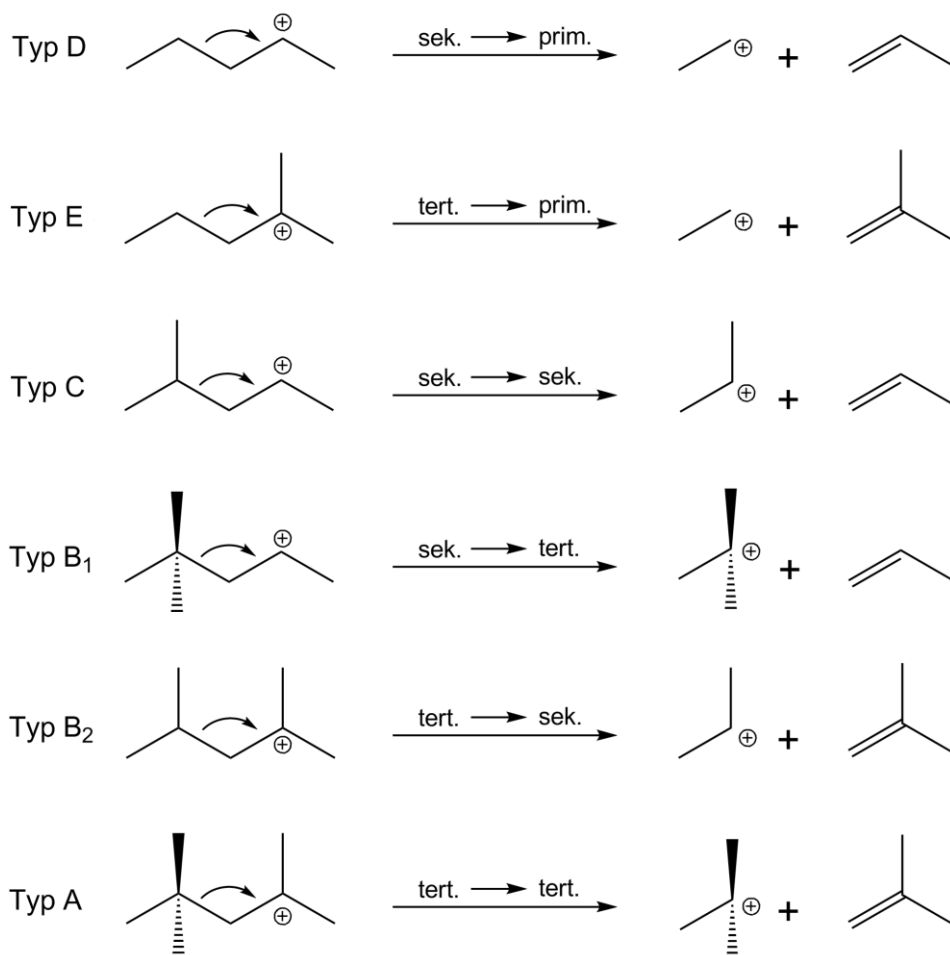


Abbildung 3.11: Unterschiedliche Typen der Beta-Spaltung geordnet von oben nach unten nach der Reaktionsgeschwindigkeit [76].

Die Produktverteilung beim katalytischen Cracken wird durch das Verhältnis von bimolekularem zu monomolekularem Cracken deutlich beeinflusst. Dabei ist eine gesteigerte Selektivität zu Olefinen und nicht-verzweigten Produkten typisch für das monomolekulare

Cracken. Das Verhältnis der beiden Mechanismen wird stark durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst [70, 71, 75]. Aufgrund der im Vergleich zum bimolekularen Cracken höheren Aktivierungsenergie des monomolekularen Crackens wird dieses durch eine höhere Reaktionstemperatur gefördert [71, 75]. Auch ein niedrigerer Partialdruck an Kohlenwasserstoffen und ein niedriger Umsatz sorgen für eine gesteigerte Bedeutung dieses Mechanismus [71, 75]. Daneben hat die formselektive Wirkung des eingesetzten Katalysators einen starken Einfluss. Das bimolekulare Cracken benötigt einen großen Übergangszustand für die Hydridtransfer-Reaktion. Daher kann durch die Wahl eines geeigneten Katalysators, etwa von mittelporigen Zeolithen [50, 75], der Hydridtransfer zwischen Carbeniumionen und Alkanen unterbunden oder doch zumindest stark unterdrückt werden [71, 75]. Ein Carbeniumion am aktiven Zentrum des Katalysators kann damit nicht oder nur erschwert zum Alkan umgesetzt werden. Somit kann es nur durch eine Abspaltung von  $H^+$  zum Alken umgesetzt werden, oder in einer weiteren Beta-Spaltung reagieren, sofern die Kohlenstoffkette dafür lang genug ist. Aber auch eine Isomerisierung ist möglich, allerdings ist diese durch die kleineren Porenabmessungen ebenso wie der Hydridtransfer gehemmt. Ein vereinfachter Überblick über die möglichen Folgereaktionen von Carbeniumionen beim katalytischen Cracken zeigt Abbildung 3.12. Links sind die sterisch weniger aufwändigen Reaktionen gezeigt, die Beta-Spaltung und die Dehydrierung zum Olefin. Rechts befinden sich die sterisch aufwändigeren Reaktionen, zum Beispiel die Isomerisierung und bimolekulare Reaktionen wie die Oligomerisierung und die Hydridtransfer-Reaktionen. Diese Reaktionen können durch einen Katalysator mit der entsprechenden Übergangszustand-Selektivität gehemmt werden.

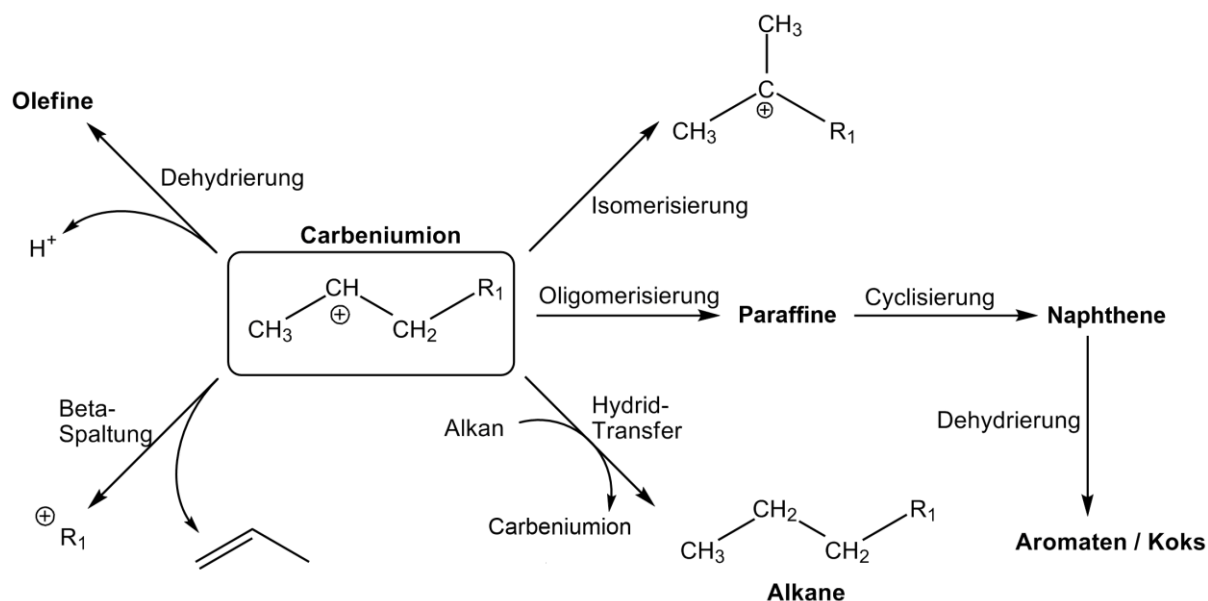


Abbildung 3.12: Mögliche Folgereaktionen von Carbeniumionen beim katalytischen Cracken.

### 3.7 Strukturen ausgewählter mittelporiger Zeolithe

Für die vorliegende Arbeit wurde zunächst eine Untersuchung verschiedener mittelporiger Zeolithe mit unterschiedlicher Porenarchitektur durchgeführt. Die "International Zeolite Association" (IZA) listet aktuell 46 verschiedene Strukturcodes für mittelporige Zeolithe auf [11]. Gegenstand dieser Arbeit sind fünf dieser Strukturen. Untersucht wurden die Zeolithe ZSM-22 (TON), ZSM-23 (MTT), EU-1 (EUO), ZSM-57 (MFS) sowie als Referenzmaterial Zeolith ZSM-5 (MFI). Im Folgenden sollen die Strukturen dieser Materialien kurz erläutert werden. Die schematischen Darstellungen wurden von Herrn Dipl.-Ing. Christian Wilhelm mit den Freeware-Programmen "Jmol" und "POV-Ray" generiert und freundlicherweise für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt. Alle Angaben zum Aufbau der Porensysteme und Strukturen sind dem "Atlas of Zeolite Framework Types (sixth revised edition, 2007)" entnommen (siehe auch Anhang Abbildung 10.1) [10].

Zeolith ZSM-22 ist der Strukturcode TON zugewiesen. Dieser Zeolith weist ein eindimensionales Porensystem auf und wird aus 10-, 6- und 5-Ringen aufgebaut. Charakteristisch sind die ovalen 10-Ring-Poren mit Abmessungen von 0,46 nm x 0,57 nm. Dieser Zeolith besitzt ein lineares Porensystem, welches keine intrakristallinen Hohlräume, Seitentaschen oder ähnliches aufweist [77, 78]. Die Struktur wird aus der SBU 5-1 sowie vier Überstrukturen *jbw*, *mtt*, *bik* und *ton* aufgebaut (vgl. auch Zeolith ZSM-23, MTT).

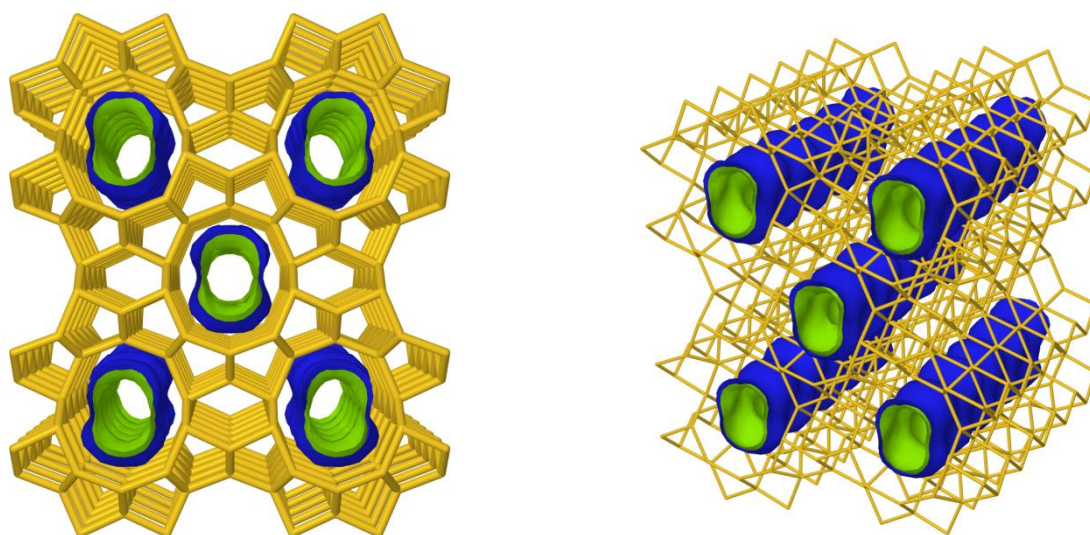


Abbildung 3.13: Struktur und Porensystem von Zeolith ZSM-22 (TON).

Auch Zeolith ZSM-23 besitzt ein eindimensionales Porensystem, das aus 10-, 6-, und 5-Ringen aufgebaut ist. Sein Strukturcode ist MTT. Charakteristisch für Zeolith ZSM-23 sind die tropfenförmigen Poren, welche eine Abmessung von 0,45 nm x 0,52 nm besitzen. Auch dieser Zeolith weist in seiner Struktur weder intrakristalline Hohlräume noch Seitentaschen auf [79, 80]. Die Porenstrukturen von Zeolith ZSM-22 und ZSM-23 bauen sich aus der gleichen SBU 5-1 – Baueinheit und den gleichen Überstrukturen *jbw*, *mtt*, *bik* und *ton* auf. Die SBU 5-1 wird zu einer langen periodischen Baueinheiten (engl. "periodic building unit") in zwei Raumrichtungen verknüpft. Im Falle von Zeolith ZSM-22 sind die in der dritten Raumrichtung benachbarten periodischen Baueinheiten gleich zueinander angeordnet, während in Zeolith ZSM-23 diese jeweils um 180 ° zueinander gedreht sind.

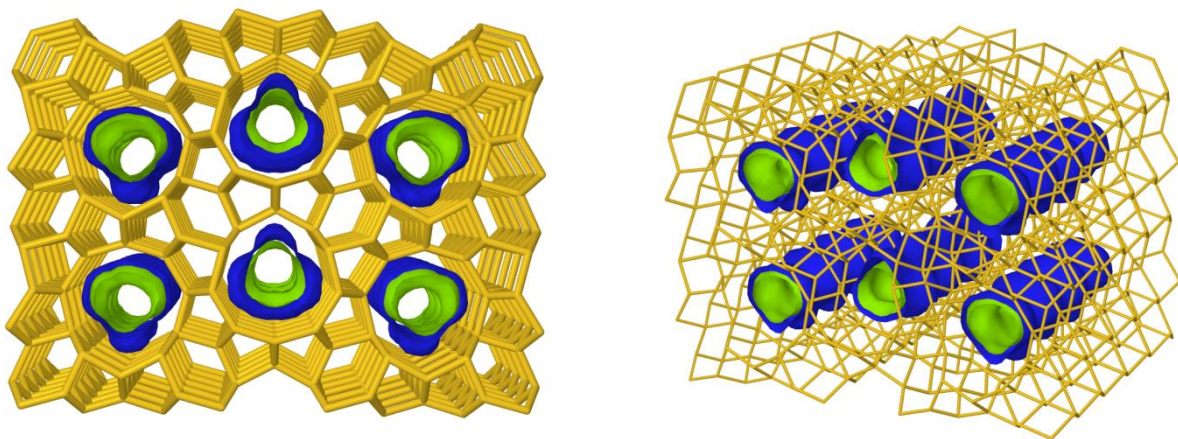


Abbildung 3.14: Struktur und Porensystem von Zeolith ZSM-23 (MTT).

Zeolith EU-1 zählt ebenfalls zu den 10-Ring-Zeolithen mit einem linearen eindimensionalen Porensystem, weist aber in seiner Struktur im Gegensatz zu Zeolith ZSM-22 und Zeolith ZSM-23 zusätzlich große 12-Ring-Seitentaschen auf, die abwechselnd in einer Raumachse nach oben und unten von den 10-Ring-Kanälen abgehen. Dadurch bietet Zeolith EU-1 im Vergleich prinzipiell mehr Raum innerhalb seines Porensystems. Die 10-Ring-Poren haben einen Durchmesser von 0,41 nm x 0,54 nm. Die Seitentaschen wiederum weisen einen Durchmesser von 0,68 nm x 0,57 nm auf sowie eine Tiefe von 0,81 nm [81, 82].



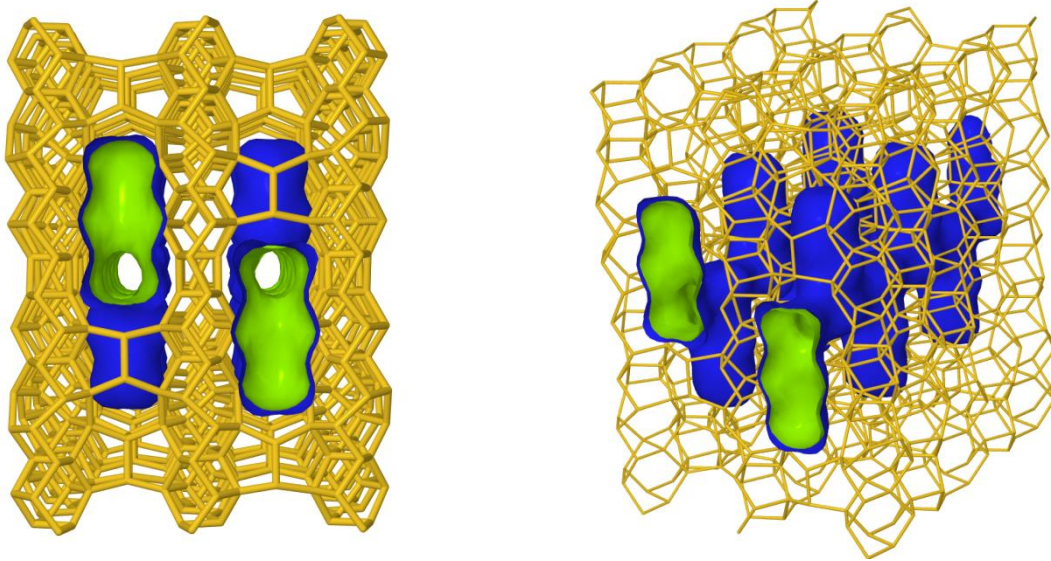


Abbildung 3.15: Struktur und Porensystem von Zeolith EU-1 (EUO).

Zeolith ZSM-57 (MFS) besitzt ein linear verlaufendes zweidimensionales Porensystem, aufgebaut aus 10-Ring-Poren mit einem Durchmesser von 0,51 nm x 0,54 nm. Diese werden wiederum von 8-Ring-Poren in einer Raumrichtung gekreuzt. An den Kreuzungspunkten bietet die Porenstruktur etwas mehr Raum als in den 10-Ring-Poren. Die 8-Ring-Poren sind leicht oval geformt, mit einem Durchmesser von 0,48 nm x 0,33 nm und weisen zudem eine leichte Zickzackkonfiguration auf [83].

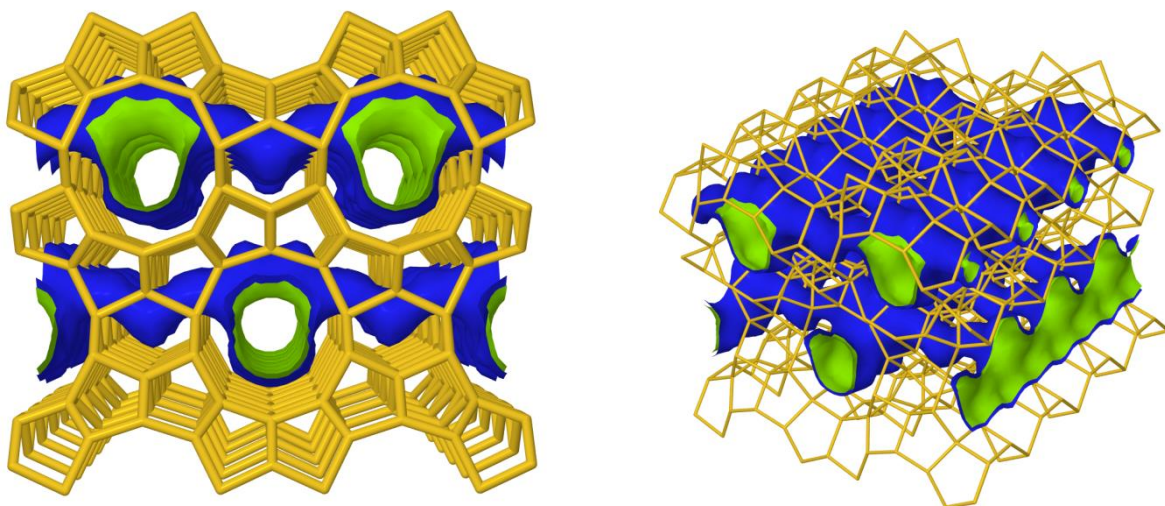


Abbildung 3.16: Struktur und Porensystem von Zeolith ZSM-57 (MFS).

Als Referenz wurde Zeolith ZSM-5 verwendet. Dieser weist ein dreidimensionales Porensystem auf, aufgebaut aus linearen 10-Ring-Porenkanälen in einer Raumrichtung mit einem annähernd kreisförmigen Porendurchmesser von 0,51 nm x 0,55 nm. Dieses Porensystem wird von einem zweiten 10-Ring-Porensystem in Zickzackform gekreuzt, welches einen Porendurchmesser von 0,53 nm x 0,56 nm aufweist. Dadurch wird die dreidimensionale Porenstruktur aufgebaut [84, 85]. Eine wichtige Baueinheit dieses Zeoliths ist die Pentasil-Einheit. Diese ist ebenfalls ein wichtiger Bestandteil des dem Zeolith ZSM-5 strukturverwandten Zeoliths ZSM-11 (MEL).

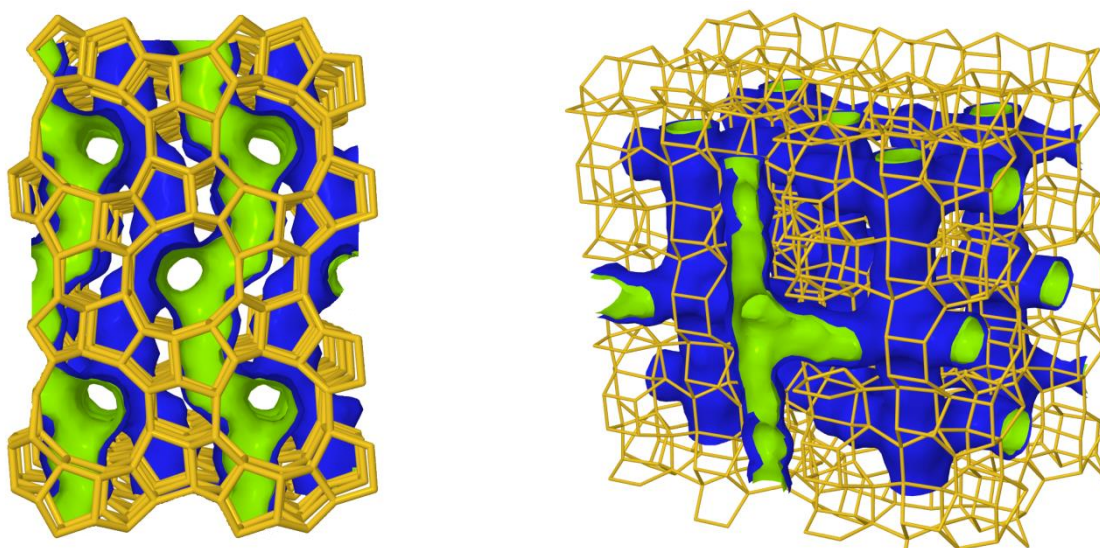


Abbildung 3.17: Porensystem von Zeolith ZSM-5 (MFI).

### 3.8 Bekannte Modifikationen von Zeolithen und deren Einfluss auf die Selektivität für kurzkettige Olefine beim katalytischen Cracken

Zeolith ZSM-5 ist einer der am häufigsten untersuchten Zeolithe für das katalytische Cracken. Verschiedene Einsatzstoffe sind bereits untersucht worden, zum Beispiel C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffe aus Naphtha-Fractionen. Aber auch höhersiedende Einsatzstoffe wurden bereits in Studien untersucht [86]. Für diese Arbeit wurden verschiedene Einflüsse des Katalysators auf die Aktivität und Selektivität hinsichtlich des katalytischen Crackens von *n*-Octan als ein Modellkohlenwasserstoff für Naphtha erforscht. Zunächst wurde die Porenarchitektur untersucht, gefolgt vom Einfluss des  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisses und damit verbunden der Zahl aktiver Zentren im Katalysator. Anschließend wurde der Einfluss der Kristallitgröße und Morphologie studiert. Zuletzt wurden die Katalysatoren mit Phosphor modifiziert, einer bekannten Methode zur Stabilisierung der

Aluminium-T-Positionen gegen Dealuminierung. Im Folgenden soll die bekannte Literatur zu den einzelnen Teilen dieser Arbeit vorgestellt werden. Der Fokus liegt dabei auf Arbeiten, die Bestandteile aus dem Naphtha-Schnitt (Kohlenwasserstoffe aus Rohöl im Siedebereich von 35 °C bis 210 °C) bzw. Naphtha selbst als Einsatzstoff nutzen. Eine Vielzahl an Publikationen beschäftigt sich auch mit Modifikationen zur Verbesserung der Selektivität im Bereich des Crackens von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen; diese werden hier aber nicht näher besprochen. Informationen hierzu sind zum Beispiel dem Review-Artikel von Rahimi und Karimzadeh zu entnehmen [86].

Zunächst soll auf unterschiedliche Porenarchitekturen eingegangen werden. Abrevaya [87] (UOP Research) vergleicht in seinem Artikel verschiedene mittelporige und zwei ausgewählte weitporige Zeolithe beim katalytischen Cracken von Naphtha bei 650 °C in einem gepulsten Betriebsmodus (Mikroaktivitätstest, ASTM D-3907 [88]). Der Fokus der Arbeit lag auf Ferrierit (FER), als Referenzen wurden die Zeolithe Y (FAU), Beta (\*BEA), ZSM-22 (TON), ZSM-23 (MTT), ZSM-35 (FER) und EU-1 (EUO) herangezogen. Dabei zeigten die mittelporigen Zeolithe erwartungsgemäß eine hohe Selektivität für kurzkettige Olefine. Ferrierit zeigte die höchste Selektivität für Ethen und Propen, in der Summe mit 59 % Selektivität, gefolgt von Zeolith ZSM-22 (TON) und Zeolith ZSM-23 (MTT) mit ca. 53 % Selektivität. Für den Zeolith EU-1 (EUO) wurde hingegen eine gestiegene Selektivität zu Propan beobachtet. Erklärt wurde dies mit einer stärkeren Bedeutung von Hydridtransfer-Reaktionen bedingt durch die Struktur dieses Zeoliths mit den großen intrakristallinen Hohlräumen.

Eine aktuelle Studie zu Ferrierit (FER) als Katalysator beim katalytischen Cracken für hohe Ausbeuten an Olefinen stammt von Bastiani *et al.* [89]. Sie testeten Ferrierit (FER) in purer Form beim Cracken von *n*-Hexan. Auch nutzten sie Ferrierit (FER) als Additiv für einen kommerziellen Gleichgewichtskatalysator (E-Kat) beim Cracken von brasilianischem Gasöl. Es zeigte sich, dass Ferrierit (FER) eine deutlich höhere Selektivität für Propen und Butene aufweist, als es für ein ZSM-5-Additiv (MFI) der Fall war. Letzteres zeigte allerdings eine höhere Selektivität für Ethen. Demgegenüber ergab pur eingesetzter H-Ferrierit eine niedrigere Ausbeute an Ethen und Propen im Vergleich zu einem in reiner Form eingesetzten HZSM-5-Katalysator. Wenn beide Katalysatoren als Gemisch eingesetzt wurden, konnte die Gesamtausbeute an leichten Olefinen im Vergleich zum reinen ZSM-5-basierten Katalysator noch einmal gesteigert werden. Die Autoren führen diesen Effekt auf den in Ferrierit (FER) möglicherweise gehinderten Wasserstofftransfer zurück [89].



Jung *et al.* [90] untersuchten einige kommerziell erhältliche Zeolithe wie Faujasit (FAU), Beta (\*BEA), Mordenit (MOR), MCM-22 (MWW), ZSM-5 (MFI) und Ferrierit (FER) beim katalytischen Cracken von *n*-Octan. Für Zeolith ZSM-5 (MFI) wurden dabei zusätzlich drei verschiedene  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisse mit 25, 75 und 100 verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Desaktivierung der Katalysatoren nach einer und nach fünf Stunden Laufzeit stark von der Porenarchitektur beeinflusst wurde. Der Umsatz an *n*-Octan war hingegen vor allem von der Anzahl starker saurer Zentren abhängig.

Zeolith MCM-22 (MWW) war Gegenstand einer Studie von Corma *et al.* [91] und wurde von Corma und Martínez-Triguero in einer zweiten Arbeit weiter untersucht [92]. Zunächst verglichen sie Zeolith MCM-22 (MWW) mit Zeolith ZSM-5 (MFI) und Zeolith Beta (\*BEA) beim katalytischen Cracken von *n*-Heptan [91]. Es zeigte sich, dass Zeolith MCM-22 (MWW) durch die großen 12-Ring-Hohlräume in seiner Struktur und seine 10-Ring-Porenkanäle sowohl Charakteristika der Produktverteilung mit Zeolith ZSM-5 (MFI) als Katalysator, also auch mit weitporigen Strukturen zeigte. Corma *et al.* folgerten daraus das Potential von Zeolith MCM-22 (MWW) als "FCC octane booster additive" zur Herstellung von Kraftstoff mit hoher Oktanzahl (ROZ) [91]. In einer darauf aufbauenden Studie nutzen Corma und Martínez-Triguero Zeolith MCM-22 (MWW) als Additiv beim katalytischen Cracken eines realen Einsatzstoffes für den FCC-Prozess [92]. Zunächst zeigte sich nur eine geringe Aktivität von reinem MCM-22-Katalysator beim Cracken höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, wie sie im Vakuumgasöl vorkommen. Indem Zeolith MCM-22 (MWW) aber als Additiv zu einem üblichen USY-basierenden Crackkatalysator eingesetzt wurde, konnten Ergebnisse erzielt werden, die sich gut mit den Ergebnissen von Zeolith ZSM-5 (MFI) als Additiv vergleichen ließen [92]. Es zeigte sich dabei, dass Zeolith MCM-22 (MWW) geringere Mengen an Crackgasen produziert und damit insgesamt mehr Kraftstoff entstanden, als es mit einem ZSM-5-Additiv (MFI) der Fall war. Zudem ermöglichte Zeolith MCM-22 (MWW) auch höhere Verhältnisse von Propen zu Propan sowie von Butenen zu Butanen. Dennoch zeigte sich auch, dass Zeolith ZSM-5 (MFI) eine deutlich höhere Aktivität bei nur geringer Beimischung (rund 3 Gew.-% [92]) erreichte. Um einen positiven Effekt von Zeolith MCM-22 (MWW) auf die Produktverteilung zu erreichen, waren höhere Beimischungen im Bereich von 13 Gew.-% nötig [92].

Des Weiteren untersuchten Corma *et al.* den Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität des Porensystems verschiedener Zeolithe beim katalytischen Cracken von *n*-Heptan [93]. Sie verwendeten weit- und mittelporige Zeolithe mit einer unterschiedlicher Dimensionalität und Architektur der Poren, darunter die Zeolithe Beta (\*BEA), Mordenit (MOR), ZSM-5 (MFI),

Ferrierit (FER), CIT-1 (CON), NU-87 (NES), NU-86 und MCM-22 (MWW). Dabei stellten die Autoren fest, dass für eine maximale Ausbeute an verzweigten Produkten vor allem 12- und 11-Ring-Zeolithe geeignet waren, zur Maximierung der Ausbeute an Propen jedoch bevorzugt 9- und 10-Ring-Zeolithe eingesetzt werden sollten. Als Ergebnis schlussfolgerten sie, dass zur Maximierung der Gesamtmenge an Olefinen im LPG am besten Zeolithe mit "10- und/oder 11-Ring-Porenöffnungen" geeignet sind [93].

Die Arbeit von Lee *et al.* ist eine der wenigen Publikationen in der aktuellen Literatur, die Zeolith ZSM-57 (MFS) hinsichtlich seiner Eignung als Katalysator in der Petrochemie untersuchten [94]. Zum einen testeten sie Zeolith ZSM-57 (MFS) als Katalysator zur Isomerisierung von 1-Buten zu *iso*-Buten, zum anderen als Katalysator beim katalytischen Cracken von *n*-Octan. Im direkten Vergleich mit Zeolith ZSM-5 (MFI) konnte dabei eine ähnlich hohe Aktivität von Zeolith ZSM-57 (MFS) beobachtet werden. Allerdings zeigte sich aufgrund des kleineren 10 x 8 Porensystems ein gesteigertes Einfluss von Koksablagerungen, was im Vergleich zu Zeolith ZSM-5 (MFI) zu einer schnelleren Desaktivierung von Zeolith ZSM-57 (MFS) führte.

Altwater *et al.* [95] untersuchten verschiedene 8-Ring-Zeolithe wie Zeolith Alpha (LTA), Chabasit (CHA), NU-3 (LEV), Rho (RHO), Sigma-1 (DDR), ZK-5 (KFI) und ZSM-58 (DDR). Als Referenz dienten Zeolith ZSM-5 (MFI) und Zeolith Beta (\*BEA). Dabei konnte bei vergleichbaren Umsätzen an *n*-Octan eine gesteigerte Bedeutung von monomolekularem Cracken an 8-Ring-Zeolithen beobachtet werden, im Vergleich zu den untersuchten 10- und 12-Ring-Zeolithen. Es zeigte sich anhand der Produktverteilung, dass auch in engporigen Zeolithen stets sowohl monomolekulares als auch bimolekulares Cracken stattfindet. Allerdings wurde durch die wesentlich kleineren 8-Ring-Poren auch ein deutliches Diffusionsproblem anhand der generell nur niedrigen Umsätze an *n*-Octan beobachtet.

Eine Aussage über die Zahl aktiver Zentren für säurekatalysierte Reaktionen wird direkt über das im Zeolith vorhandene  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis vorgegeben. Die negative Ladung am tetraedisch koordinierten Aluminium-Zentrum ist Voraussetzung für Brønsted-saure Zentren im Gerüst [1, 2, 96]. Daher nimmt erwartungsgemäß mit sinkendem Aluminiumgehalt bzw. steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis die mögliche Zahl an Brønsted-sauren Zentren ab. Daneben spielt auch die Säurestärke der aktiven Zentren eine bedeutende Rolle. Diese wird vor allem durch die Wechselwirkung zwischen Proton und Aluminiumzentrum vorgegeben. Wichtig ist dabei vor allem die Koordinationsumgebung der Aluminium-T-Position, das heißt der Bindungswinkel zwischen dem Aluminium, dem Sauerstoff und dem benachbarten Silizium

[96, 97]. Der Einfluss des  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisses von Zeolith ZSM-5 (MFI) wurde wie oben bereits erwähnt von Jung *et al.* untersucht [90]. Sie zeigten, dass der Umsatz an *n*-Octan direkt zusammenhängt mit der Anzahl an aktiven Zentren und damit auch abhängig vom  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bereits von Nayak und Moffat aufgezeigt [98]. Sie untersuchten das katalytische Cracken verschiedener Einsatzstoffe im Bereich von  $C_6$ - bis  $C_8$ -Kohlenwasserstoffen an Zeolith ZSM-5 (MFI) in Abhängigkeit des zur Synthese verwendeten Templates sowie des Aluminiumgehaltes. Auch hier zeigte sich der direkte Zusammenhang von Aktivität beim katalytischen Cracken und dem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis [98]. In einer Arbeit von Konno *et al.* konnte ebenfalls eine deutliche Abnahme der Aktivität beim katalytischen Cracken von *n*-Hexan an Zeolith ZSM-5 (MFI) mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis beobachtet werden [99].

Der Einfluss der Kristallitgröße wurde unter anderem von Bonetto *et al.* untersucht. Sie optimierten Zeolith Beta (\*BEA) unter anderem in Bezug auf die Morphologie. Dabei stellten sie ein Optimum hinsichtlich Stabilität, Aktivität und Selektivität bei einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 0,40  $\mu m$  fest [100]. Es zeigte sich, dass der optimierte Zeolith Beta (\*BEA) vor allem eine gesteigerte Ausbeute an Olefinen der LPG-Fraktion ergab sowie eine relativ hohe Ausbeute an *iso*-Buten.

Kinetische Untersuchungen beim Cracken von *n*-Hexan an Zeolith ZSM-5 (MFI) wurden von Konno *et al.* durchgeführt [101]. Dabei legten sie besonderes Augenmerk auf den Einfluss der Kristallitgröße, auf den Porennutzungsgrad und die Katalysatorlebensdauer. Es zeigte sich, dass bei den gewählten Bedingungen (650 °C,  $W/F_{n-Hx} = 0,125$  h und  $p_{n-Hx} = 22,1$  kPa) ZSM-5-Kristallite im Größenbereich von 90 nm eine deutlich verbesserte Laufzeitstabilität aufwiesen, als dies für Kristallite mit 2500 nm der Fall war. Trotzdem wurde für die kleinen Kristallite ein deutlich gesteigener Koksgehalt festgestellt. Konno *et al.* führten dies darauf zurück, dass die Verkokung primär an der äußeren Kristallitoberfläche stattfindet. Sie schlussfolgerten, dass durch die höhere spezifische äußere Oberfläche kleinere Zeolithkristallite deutlich weniger durch die Verkokung an Aktivität einbüßen, als es für größere Kristallite der Fall ist [101]. Weiterhin wurde gefolgert, dass durch kleinere Kristallite die beobachtete Kinetik ausschließlich durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird und Transportlimitierungen durch die kurzen Diffusionswege praktisch nicht auftreten [101]. Bei größeren Kristalliten würde die Kinetik sowohl durch die Reaktion selbst als auch durch Diffusionslimitierungen beeinflusst werden.

Den Einfluss der Kristallitgröße auf das katalytische Cracken von *n*-Hexan an Zeolith ZSM-5 (MFI) wurde ebenso von Rownaghi *et al.* untersucht, allerdings bei mildereren Reaktionsbedingungen als von Konno *et al.* (370 bis 470 °C  $WHSV = 3 \text{ h}^{-1}$ ) [102]. Auch sie beobachteten einen positiven Effekt von kleineren Zeolithkristalliten hinsichtlich der Selektivität für kurzkettige Olefine und der Desaktivierung durch Verkokung. Im Gegensatz zu Konno *et al.* stellten Rownaghi *et al.* bei den gewählten Reaktionsbedingungen eine sinkende Beladung an Koks mit abnehmender Größe der Kristallite fest. Sie zogen den Schluss, dass durch den schnelleren Massentransport in kleineren Kristalliten aufgrund der kürzeren Diffusionswege die Produkte deutlich schneller den Katalysator verlassen und damit die Bildung von Koks verringert wird [102]. Zudem schlossen sie, dass durch die geringere Größe der Zeolithkristallite und der daraus resultierenden steigenden spezifischen äußeren Oberfläche auch mehr Porenöffnungen zur Verfügung stehen, wodurch der Massentransport weiter verbessert wird.

Mochizuki *et al.* untersuchten ebenfalls das katalytische Cracken von *n*-Hexan an Zeolith ZSM-5 (MFI) mit unterschiedlicher Morphologie [103]. Es zeigte sich, dass die Kristallitgröße keinen signifikanten Einfluss auf die anfängliche Aktivität der Katalysatoren hatte, jedoch deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung. Der Zeolith mit einer geringeren Kristallitgröße wurde weniger durch die Koksablagerungen beeinflusst und zeigte eine deutlich langsamere Desaktivierung. Mochizuki *et al.* deuteten die Ergebnisse ähnlich wie Rownaghi *et al.* [102]. Auch sie gehen davon aus, dass durch die kleineren Kristallite die gebildeten Produkte schneller aus den Poren diffundieren können und damit die Bildung von Koks an der äußeren Kristallitoberfläche eher verhindert wird [103]. Des Weiteren schloss Mochizuki *et al.*, dass bei einer gleichen Beladung mit Koks kleinere Kristallite weniger an Aktivität verlieren müssten, da sie im Vergleich zu größeren Kristalliten eine höhere Anzahl an Porenöffnungen pro Masseneinheit an Katalysator aufweisen [103].

In einer aktuellen Studie untersuchten Konno *et al.* das katalytische Cracken von *n*-Hexan, Cyclohexan sowie Methylcyclohexan an Zeolith ZSM-5 (MFI) mit unterschiedlichen Kristallitgrößen [104]. Es zeigte sich, dass mit allen Einsatzstoffen die kleineren Kristallite stets eine deutlich bessere Laufzeitstabilität ermöglichten. Begründet wurde dies mit der größeren Anzahl an Porenöffnungen und der gestiegenen spezifischen äußeren Oberfläche eines Zeoliths mit kleinerer Kristallitgröße. Hierdurch würde dieser weniger durch die Bildung von Koksablagerungen in seiner Aktivität beeinflusst werden.

Eine bekannte Möglichkeit zur Stabilisierung von Aluminium-T-Positionen in mittelporigen Zeolithen für den FCC-Prozess ist die Modifikation mit Phosphor [50, 105-109]. Mitarbeiter von Mobil gehörten zu einer der ersten Arbeitsgruppen, die diesen stabilisierenden Effekt beobachtet hatten [50]. Eine Herausforderung des "Fluid Catalytic Cracking" ist es, die aktiven Zentren bzw. die Aluminium-T-Positionen der Zeolithe im Katalysator gegen Dealuminierung, etwa durch Steaming, effektiv zu schützen. Dies betrifft insbesondere die Bedingungen beim Abbrennen der Koksablagerung im Regenerator. Die typischen 700 °C und der dort vorhandene Wasserdampf können zu einer schnellen Dealuminierung führen. Die Hauptaktivkomponente eines Crackkatalysators, der weitporige Zeolith Y (FAU), wird zum Beispiel durch eingebrachte Lanthanide stabilisiert [39, 110]. Die Nutzung von lanthanid-ausgetauschtem Zeolith Y wurde zuerst von Plank und Rosinski (Socony Mobil Oil, Inc.) in den 1960ern beschrieben [43]. Lanthanide sind aufgrund ihrer Größe aber ungeeignet für den Einsatz im mittelporigen Zeolith ZSM-5 (MFI). Weiterhin unterliegen sie deutlichen Schwankungen im Preis. Daher wird der Zeolith ZSM-5 (MFI) auch mittels Phosphor bzw. Phosphaten stabilisiert, zum Beispiel durch eine Imprägnierung mit Phosphorsäure oder Ammoniumhydrogenphosphaten [105, 106].

Caeiro *et al.* [105] untersuchen diesen stabilisierenden Effekt für Zeolith ZSM-5 (MFI) gegenüber Steaming bei 800 °C unter dampfgesättigter Luft für 5 bzw. 20 Stunden. Dabei zeigte sich durch die Imprägnierung mit Phosphorsäure zum einen eine signifikante Verringerung der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens. Dies deutete auf eine teilweise Blockierung bzw. Verengung der Poren durch die Phosphatgruppen hin. Zeitgleich wurde durch <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektroskopie festgestellt, dass es zu einer gewissen Dealuminierung des Zeoliths gekommen war. Der Grad der Dealuminierung stieg dabei direkt mit der Menge an eingebrachtem Phosphor an. Die verbleibenden tetraedrisch koordinierten Aluminium-T-Positionen wurden allerdings durch den Phosphor gegen ein weiteres Dealuminieren durch Steaming besser geschützt, als es für den Zeolith ohne die Imprägnierung mit Phosphor der Fall war.

Weiterhin setzten Caeiro *et al.* die modifizierten ZSM-5-Katalysatoren (MFI) beim katalytischen Cracken von *n*-Hexan und Vakuumgasöl ein. Dabei wurden stets 5 Gew.-% an Zeolith ZSM-5 (MFI) mit 95 Gew.-% an industriellem E-Kat (Gleichgewichtskatalysator, engl. "equilibrium catalyst") vermengt. Es zeigte sich, dass bei vergleichbaren Umsätzen die mit Phosphor behandelten Materialien deutlich höhere Selektivitäten für Ethen, Propen als auch für Butene aufwiesen als die unbehandelten Katalysatoren.

Blasco *et al.* [106] untersuchten ebenfalls die Stabilisierung von Zeolith ZSM-5 (MFI) gegen Steaming sowie die Auswirkung auf das katalytische Cracken von *n*-Dekan. Auch sie stellten eine Dealuminierung durch die Imprägnierung mit Phosphor fest. Zeitgleich wurde jedoch auch hier wiederum eine Stabilisierung des verbleibenden tetraedrisch koordinierten Aluminiums nach dem Steamen bei 750 °C für 5 Stunden festgestellt. Beim Cracken von *n*-Dekan wurde beobachtet, dass die phosphorimprägnierten und anschließend gesteamten ZSM-5-Materialien gesteigerte Selektivitäten für Propen und Butene im Vergleich zu den unbehandelten und gesteamten Proben aufwiesen.

In einer neueren Studie von Corma *et al.* [109] wurde der Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses und der Modifikation mit Phosphor auf die Desaktivierung durch Steamen von Zeolith ZSM-5 (MFI) beim katalytischen Cracken von  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  *n*-Alkanen untersucht. Dabei konnte durch das Einbringen von unterschiedlichen Mengen an Phosphor die Desaktivierung durch Steamen gehemmt werden. Corma *et al.* diskutierten, dass die optimale Menge an Phosphor dabei vom Aluminiumgehalt abhängt und dass sie mit steigendem Gehalt zunimmt. Auch konnten die Autoren zeigen, dass im untersuchten Beladungsbereich mit Phosphor die Selektivität zu Ethen und Propen nicht negativ durch den eingebrachten Phosphor beeinflusst wird.

## 4 Experimenteller Teil

Die für die vorliegende Arbeit eingesetzten Chemikalien sind mit Hersteller und Reinheit in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller, Reinheit / Zusammensetzung</b>
Aluminiumnitrat Nonahydrat	Sigma-Aldrich, $\geq 98$ %
Aluminiumsulfat Octadecahydrat	Sigma-Aldrich, $\geq 98$ %
Ammoniumnitrat	Sigma-Aldrich
1,6-Diaminohexan	Merck, $\geq 99$ %
Diammoniumhydrogenphosphat	Merck
1,5-Dibrompentan	Sigma-Aldrich, $\geq 98$ %
1-Ethylpyridiniumbromid	Alfa Aesar, 99 %
Hexamethoniumbromid	Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid	J.T. Baker, $> 85$ %
Lithiumhydroxid Monohydrat	Sigma-Aldrich, $\geq 98,5$ %
Ludox – AS40	Sigma-Aldrich, 40 Gew.-% $\text{SiO}_2$ in wässriger Suspension, ammoniumstabilisiert
Ludox – HS40	Sigma-Aldrich, 40 Gew.-% $\text{SiO}_2$ in wässriger Suspension, natriumstabilisiert
Natriumaluminat	Riedel-de Haen, 40-45 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O}$ , 50-56 Gew.-% $\text{Al}_2\text{O}_3$
Natriumhydroxid	Sigma Aldrich, $\geq 98$ %
Natronwasserglas	Merck, 7,5-8,5 Gew.-& $\text{Na}_2\text{O}$ , 25,5-28,5 Gew.-% $\text{SiO}_2$
<i>n</i> -Octan	Sigma-Aldrich, $\geq 99$ %
Pyrrolidin	Sigma-Aldrich, $\geq 99$ %
Schwefelsäure	J.T. Baker, 95-97 %
Siliziumdioxid (engl. " fumed silica ")	Sigma-Aldrich, Pulver 0,007 $\mu\text{m}$ , 0,014 $\mu\text{m}$ und 200-300 nm

---

Tetra- <i>n</i> -propylammoniumbromid	Alfa Aesar, ≥98 %
Triethanolamin	Sigma-Aldrich, ≥99 %
Triethylamin	J.T. Baker

---

#### 4.1 Übersicht über die Herstellung der untersuchten Zeolithe

Alle in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe wurden über literaturbekannte hydrothermale Synthesen hergestellt [1, 11-14, 111]. Sofern es nicht anders angegeben wird, wurden alle Synthesen in 250 ml Edelstahlautoklaven mit einer 120 ml Teflonhülse durchgeführt. Zur Entfernung des Templates wurden die "as-synthesized" (AS) Formen der Zeolithe kalziniert. Hierzu wurden die Materialien in einem Muffelofen zunächst bei 120 °C für 4 Stunden getrocknet, anschließend wurde die Temperatur innerhalb von 8 Stunden auf die jeweilige Endtemperatur erhöht und diese für die angegebene Zeit gehalten. Die genaue Endtemperatur und die Zeitdauer sind abhängig vom Material und werden in der jeweiligen Synthesevorschrift genannt. Zur Herstellung der Brønsted-sauren Form wurde für jeden Zeolith ein dreifacher Ionenaustausch mit einer 1-molaren Ammoniumnitrat-Lösung im 50-fachen Überschuss durchgeführt. Durch anschließende Kalzination bei 560 °C für 8 Stunden, wurde der jeweilige Zeolith von der Ammoniumform in die Brønsted-saure Form überführt.

##### 4.1.1 Synthese von Zeolith ZSM-5

Die Herstellung von Zeolith ZSM-5 erfolgte nach einer modifizierten Synthese basierend auf der Originalvorschrift von Argauer und Landolt [112, 113]. In 65 ml deionisiertem Wasser wurden 2,0 g Natriumhydroxid, 0,72 g Natriumaluminat und 3,2 g Tetra-*n*-propylammoniumbromid vorgelegt. Unter starkem Rühren wurden 35 g Ludox HS-40 zugegeben und das Synthesegel für 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Kristallisation erfolgte bei 160 °C innerhalb von 4 Tagen unter kontinuierlichem Mischen. Hierzu wurde der Autoklav im Syntheseofen in ein Drehgestell gespannt und mit circa 30 Umdrehungen pro Minute rotiert. Durch Variation der zugegebenen Menge an Natriumaluminat wurden  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse zwischen 25 und 100 im Synthesegel eingestellt. Die Kalzination erfolgte bei 560 °C für 24 Stunden im Luftstrom.

##### 4.1.2 Synthese von Zeolith ZSM-22

Zeolith ZSM-22 wurde nach einer modifizierten Synthese von Valyocsik hergestellt [111, 114]. Zur Synthese wurden 2,0 g Kaliumhydroxid, 1,3 g Aluminiumsulfat-



Octadecahydrat und 4,5 g 1,6-Diaminohexan in 78 ml deionisiertem Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurden 18,0 g Ludox AS-40 zugegeben und das Synthesegel für 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Kristallisation erfolgte bei 160 °C innerhalb von 4 Tagen unter kontinuierlichem Mischen (vgl. 4.1.1 Zeolith ZSM-5). Durch Variation der zugebenen Menge an Aluminiumsulfat-Octadecahydrat wurden  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von 30 bis 100 im Synthesegel eingestellt. Die Kalzination erfolgte bei 600 °C für 24 Stunden im Luftstrom.

#### 4.1.3 Synthese von Zeolith ZSM-23

Zeolith ZSM-23 wurde nach der Methode von Ernst *et al.* hergestellt [111, 115]. Zur Synthese wurden 2,2 g Natriumhydroxid, 1,1 g Aluminiumsulfat-Octadecahydrat und 4,5 g Pyrrolidin in 110 ml deionisiertem Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurden 8,3 g Siliziumdioxid mit einer Partikelgröße von 7 nm zugegeben und das Synthesegel für 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Zuletzt wurden 2,25 g konzentrierte Schwefelsäure langsam zugetropft. Die Kristallisation erfolgte bei 180 °C innerhalb von 48 Stunden unter kontinuierlichem Mischen (vgl. 4.1.1 Zeolith ZSM-5). Die Kalzination erfolgte bei 560 °C für 24 Stunden im Luftstrom.

#### 4.1.4 Synthese von Zeolith EU-1

Die Synthese von Zeolith EU-1 erfolgte nach einer in der Arbeitsgruppe ausgearbeiteten Synthesevorschrift, die auf der Originalvorschrift von Casci *et al.* basiert [116]. In 68 ml deionisiertem Wasser wurden 0,9 g Natriumhydroxid, 0,64 g Natriumaluminat und 5,1 g Hexamethoniumbromid vorgelegt. Unter Rühren wurden 13,7 g Ludox HS-40 zugegeben und das Synthesegel für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Kristallisation erfolgte bei 190 °C innerhalb von 4 Tagen unter kontinuierlichem Mischen (vgl. 4.1.1 Zeolith ZSM-5). Die Kalzination wurde bei 560 °C für 12 Stunden im Luftstrom durchgeführt.

#### 4.1.5 Synthese von Zeolith ZSM-57

Nach einer Vorschrift von Lee *et al.* wurde *N,N,N,N',N',N'*-Hexaethylpentandiammoniumdibromid hergestellt, indem 1,5-Dibrompentan mit einem doppelten Überschuss an Triethylamin (vierfache molare Menge) in Ethanol als Lösungsmittel unter Rückfluss für 6 Stunden gekocht wurde. Durch anschließende Zugabe von Diethylether wurde das Produkt als weißer Feststoff ausgefällt und mittels Umkristallisation in Methanol/Diethylether (50:50) aufgereinigt [94]. Die Synthesevorschrift von Zeolith ZSM-57 selbst entstammt der Veröffentlichung von Ernst und Weitkamp sowie der Originalsynthesevorschrift [117, 118].

Zur Synthese von Zeolith ZSM-57 wurden in 68 ml deionisiertem Wasser 2,9 g Natriumhydroxid, 1,8 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat und 12,7 g *N,N,N,N',N',N'*-Hexaethylpentandiammoniumdibromid vorgelegt. Unter Rühren wurden 22,0 g Ludox HS-40 zugegeben und das resultierende Synthesegel für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Kristallisation erfolgte bei 160 °C innerhalb von 7 Tagen unter kontinuierlichem Mischen (vgl. 4.1.1 Zeolith ZSM-5). Die Kalzination erfolgte bei 560 °C für 24 Stunden im Luftstrom.

#### 4.1.6 Beeinflussung der Morphologie von Zeolith ZSM-22

In der Literatur sind verschiedene Methoden beschrieben, mit denen die Morphologie (d.h. Form und Größe) von Zeolithkristalliten beeinflusst werden kann [119-121]. Genannt werden dabei der Einsatz unterschiedlicher Basen sowie die Verwendung eines keimbildungshemmenden Additivs und von schwerlöslichen Silizium- bzw. Aluminiumquellen. Des Weiteren können die Synthesebedingungen (Temperatur, Kristallisationsdauer und Durchmischung) einen Einfluss haben sowie die eingesetzten Template und die Art der im Gel vorhandene Alkali-Kationen.

Die meisten Zeolithsynthesen erfolgen im basischen Medium. Eine bekannte Alternative hierzu ist die sogenannte Fluorid-Route, also die Verwendung von Fluorid-Anionen anstatt der sonst üblichen Hydroxid-Anionen. Dadurch können deutlich größere Zeolithkristallite hergestellt werden. Allerdings eignet sich diese Methode nur für "all-silica" Materialien, also aluminiumfreie Zeolithe. Daher war diese Methode keine Option für die vorliegende Arbeit.

Eine weitere Methode ist die Verwendung eines keimbildungshemmenden Additivs, zum Beispiel eines tertiären Alkanolamins wie Triethanolamin [119-122]. Der Effekt von Triethanolamin auf die Kristallitgröße der Zeolithe LTA und FAU wurde zuerst von Charnell *et al.* 1971 beschrieben [124]. Thompson und Sacco zeigten durch <sup>13</sup>C- und <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektroskopie, dass Triethanolamin das eingesetzte Aluminium chelatisiert bzw. mit dem Aluminium einen Komplex bildet. Dadurch wird Aluminium in der Synthese nur langsam zur Verfügung gestellt, es ergibt sich eine Depotwirkung während der Synthese. Die Keimbildungsphase (engl. "nucleation phase") wird gehindert und im Vergleich zur Standardsynthese werden weniger Kristallisationskeime ausgebildet. Dies führt beim Kristallitwachstum letztendlich dazu, dass größere Zeolithkristallite erhalten werden können [122, 123].

Hinsichtlich der Synthesebedingungen kann zum Beispiel die Kristallisationstemperatur und die Dauer der Kristallisation beeinflusst werden [120]. Auch die Durchmischungs-

bedingungen können einen Einfluss haben. Smith *et al.* beschreiben die Synthese größerer Kristallite, indem das Synthesegel unter kontinuierlichem Mischen, z.B. mechanischem Rühren, auf die benötigte Temperatur für die Keimbildungsphase gebracht und anschließend die Kristallisation selbst unter statischen Bedingungen weitergeführt wird [125].

Im Folgenden sind die Synthesebedingungen und hier genutzten Modifikationen der bekannten Synthese von Zeolith ZSM-22 dargelegt. Die Diskussion der Syntheseergebnisse erfolgt in Kapitel 7.1. Um den Effekt eines keimbildungshemmenden Additivs zu nutzen, wurden in einer Standardsynthese für Zeolith ZSM-22 bis zu zwei Drittel des eingesetzten deionisierten Wassers durch Triethanolamin ersetzt. Die Kristallisation wurde stets bei 160 °C durchgeführt und die Kristallisationsdauer auf bis zu 7 Tage erweitert. Dadurch konnte die durchschnittliche Kristallitgröße von ca. 1 µm auf ca. 5 µm gesteigert werden. Auch wurden Synthesen mit Triethanolamin unter teilweise statischen Bedingungen gemäß Smith *et al.* durchgeführt [125]. Hierzu wurde das Synthesegel von Zeolith ZSM-22 im Edelstahlautoklaven für 24 Stunden bei 160 °C unter permanenter Rotation durchmischt (vgl. 4.1.1). Anschließend wurde die Kristallisation unter statischen Bedingungen weitergeführt. Auch hierbei wurden größere Kristallite erhalten, zum Teil mit Größen über 5 µm. Allerdings entstand auch ein gewisser Anteil an Zeolith ZSM-5 als Verunreinigung, wodurch diese Chargen nicht für die Katalyse eingesetzt werden konnten. Als schwerlösliche Siliziumquelle wurde Siliziumdioxid mit einer Partikelgröße von 200-300 nm eingesetzt. Dies allein führte allerdings nicht zu einer signifikanten Steigerung der Kristallitgröße. Durch Anwendung der Methode von Smith *et al.* [125] konnte auch hier eine Steigerung der durchschnittlichen Kristallitgröße auf ca. 2 bis 3 µm erreicht werden. Weiterhin wurde zur Synthese von Zeolith ZSM-22 auch 1-Ethylpyridiniumbromid als Templat eingesetzt. Bei einem im Synthesegel eingestellten  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 konnte kein Einfluss auf die Morphologie festgestellt werden. Allerdings wurden bei einem niedrigen Aluminiumgehalt um  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 100$  deutlich größere Kristallite mit einer Länge von über 10 µm erhalten. Diese wiesen auch nicht die für Zeolith ZSM-22 typische Nadelform auf, sondern eine ovale ineinander verwachsene Plättchenform. Bei der Synthese mit 1,6-Diaminohexan und gleichem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis im Gel wurden hingegen die typischen nadelförmigen Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von 1 bis 4 µm erhalten. Indem nun zusätzlich Kaliumhydroxid als Base durch die gleiche Stoffmenge an Lithiumhydroxid ersetzt wurde, konnten auch mit 1-Ethylpyridiniumbromid und einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis um 100 kleinere circa 1 bis 2 µm große plättchenartige Kristallite erhalten werden.

#### 4.1.7 Modifikation von HZSM-5 und HZSM-22 mit Phosphor

Für die vorliegende Arbeit wurden Zeolith ZSM-5 als Referenz sowie Zeolith ZSM-22, jeweils in der Brønsted-sauren Form, mit unterschiedlichen Mengen an Phosphor imprägniert, charakterisiert und anschließend als Katalysator beim katalytischen Cracken von *n*-Octan getestet. Die beiden Katalysatoren wurden dabei gemäß der in Kapitel 4.1.1 bzw. 4.1.2 angegebenen Synthesevorschriften mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 im Gel hergestellt und nach der Kalzination durch einen Ionenaustausch in die Brønsted-saure Form überführt. Die Imprägnierung mit Phosphor basiert auf der Arbeit von Corma *et al.* [109] und erfolgte in abgewandelter Form stets nach demselben Schema. Je 1 g Zeolith wurde in 30 ml deionisiertem Wasser suspendiert. Anschließend wurde die gewünschte Menge an Phosphor in Form von Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) in 30 ml deionisiertem Wasser gelöst und über vier Stunden bei 55 °C unter permanentem Rühren langsam zugetropft. Die erhaltene Suspension wurde bei Raumtemperatur über Nacht weiter gerührt. Am Folgetag wurde das Wasser mittels Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Im Anschluss daran erfolgte der abschließende Einbau der Phosphate in den Zeolith durch Kalzination des Materials bei 500 °C über 4 h im Luftstrom. Durch diese Vorgehensweise wurden fünf unterschiedliche Phosphorbeladungen von Zeolith ZSM-5 sowie zwei unterschiedliche P-Beladungen von Zeolith ZSM-22 hergestellt. Diese sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Einwaage DAHP pro Masse Zeolith und entsprechend resultierende Phosphorbeladung sowie Bezeichnung der erhaltenen Katalysatoren.

Zeolith ZSM-5			Zeolith ZSM-22		
Bezeichnung	$m_{\text{P}}/m_{\text{Zeolith}} /$ Gew.-%	$m_{\text{DAHP}}/m_{\text{Zeolith}} /$ o.E.	Bezeichnung	$m_{\text{P}}/m_{\text{Zeolith}} /$ Gew.-%	$m_{\text{DAHP}}/m_{\text{Zeolith}} /$ o.E.
P-HZSM-5 (B)	1,0	42,6	P-HZSM-22 (B)	0,5	21,3
P-HZSM-5 (C)	2,0	85,3	P-HZSM-22 (C)	1,0	42,6
P-HZSM-5 (D)	3,0	127,9			
P-HZSM-5 (E)	4,0	170,6			
P-HZSM-5 (F)	5,0	213,2			

## 4.2 Charakterisierung der hergestellten Zeolithe

### Pulver-Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung der synthetisierten Zeolithe und zur Prüfung auf Phasenreinheit wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme mit einem Siemens D5005 Diffraktometer mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ ) aufgenommen. Die Röntgenröhre wurde dabei mit 40 kV betrieben. Aufgenommen wurde ein Winkelbereich von  $0,6 < 2\theta < 50$ , mit einer Schrittweite von  $0,04^\circ$  und einer Messdauer von 10 s.

### Stickstoff-Physisorption

Mittels Stickstoff-Physisorption wurde die spezifische Oberfläche sowie das spezifische Porenvolumen der Katalysatoren bestimmt. Hierzu wurden 100 bis 200 mg an Material über mindestens 24 Stunden bei  $240^\circ\text{C}$  im Vakuum ( $p < 10^{-5} \text{ mbar}$ ) aktiviert. Die Stickstoff-Physisorption wurde mit einem Quantachrom Autosorb-1 Analyzer bei 77 K durchgeführt. Gemäß der Arbeit von Brunauer, Emmett und Teller gilt die folgende BET-Gleichung [126]:

$$\frac{p_0}{(p - p_0)} \cdot \frac{1}{V} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4.1)$$

Mit	$p$	Gleichgewichtsdruck.
	$p_0$	Sättigungsdruck.
	$V$	Volumen an adsorbiertem Gas.
	$V_m$	Volumen der monomolekularen Schicht.
	$C$	BET-Konstante ( $C > 0$ ).

Durch eine lineare Auftragung von  $p_0/[(p-p_0) \cdot V]$  gegen  $p/p_0$  wird die spezifische Oberfläche bestimmt. Dabei wurde für  $p/p_0$  stets ein Bereich zwischen 0,01 und 0,04 gewählt, sofern für die Konstante  $C$  hier ein positiver Wert ermittelt wurde. Ansonsten wurde der Datenbereich entsprechend angepasst.

Das spezifische Porenvolumen wurde am Sättigungspunkt der Adsorptionsisotherme ermittelt. Dabei mussten Kapillarkondensationseffekte durch das Zwischenkornvolumen der Zeolithkristallite ausgeschlossen werden. In der Regel wurde  $p/p_0 \approx 0,9$  gewählt.

### Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalyse

Die Morphologie (d.h. Größe und Form) der hergestellten Materialien wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6490LA ermittelt. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden die Proben mit einer 10 nm Goldschicht bedampft. Als Elektronenquelle im REM wurde eine LaB6-Kathode bei 15 kV Betriebsspannung genutzt. Zusätzlich konnte mit der am Gerät integrierten energiedispersiven Röntgenspektroskopie die elementare Zusammensetzung der Materialien ermittelt werden.

### Thermogravimetrische Analyse

Simultane thermogravimetrische Analysen / Differential-Thermo-Analysen (TGA-DTA) wurden mit einem SETSYS 16/18 der Firma Setaram durchgeführt. Dabei wurden 20 bis 40 mg Probe im Luftstrom mit einer Heizrate von  $7,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Für ungenutzte (frische) Katalysatoren wurde die adsorbierte Menge an Wasser in den Katalysatoren zur Korrektur der eingewogenen Masse für katalytische Untersuchungen bestimmt. Weiterhin wurde für die in den Laufzeitmessungen eingesetzten Katalysatoren die Beladung an Koks bestimmt.

### Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (MAS-NMR)

Die Untersuchung zur Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie wurde an einem Bruker Ultrashield 500WB Plus mit einem Standardprobenkopf durchgeführt. Die Proben wurden hierzu in einem 4 mm-Zirkoniumoxid-Rotor auf 11000 Hz Rotationsgeschwindigkeit um eine um  $54,7^\circ$  gegen das Magnetfeld geneigte Achse rotiert (engl. "Magic Angle Spinning", MAS). In der Tabelle 4.3 sind die gewählten Einstellungen für  $^1\text{H}$ -,  $^{27}\text{Al}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie aufgelistet.

Tabelle 4.3: Einstellungen am Festkörper-MAS-NMR-Spektrometer.

Analyse	Anzahl Scans	Pulslänge / msec	Taktzeit / s
$^1\text{H}$ -MAS-NMR	1024	186	5
$^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR	12288	49,9	0,7
$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR	4096	25,8	30
$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR	2048	9,94	3

### Atomabsorptionsspektroskopie

Das Silizium zu Aluminium Verhältnis  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie an einem Perkin Elmer AAnalyst 400 bestimmt. Hierzu wurden 100 mg Probe in circa 0,5 bis 1 g Flusssäure gelöst und mit deionisiertem Wasser auf 30 g aufgefüllt. Mit dieser Probe wurde die enthaltene Menge an Aluminium bestimmt. Zur Bestimmung der Menge an Silizium wurde die hergestellte Probe noch einmal um den Faktor 30 bis 50 verdünnt, je nach im Gel eingestelltem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Alle Proben wurden mit Pipetten und Gefäßen aus Polypropylen vorbereitet.

### 4.3 Katalytisches Cracken von *n*-Octan als Modellkohlenwasserstoff

Die katalytischen Experimente wurden in einer kontinuierlich-betriebenen Normaldruck-Strömungsapparatur mit einem Festbettreaktor aus Quarzglas und einem thermostatisierten Einkomponentensättiger durchgeführt. Die Analytik des Produktstroms erfolgte per Online-Kapillar-Gaschromatographie über ein automatisch gesteuertes Sechswegeventil (siehe Abbildung 4.1). Die gaschromatographischen Analysebedingungen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

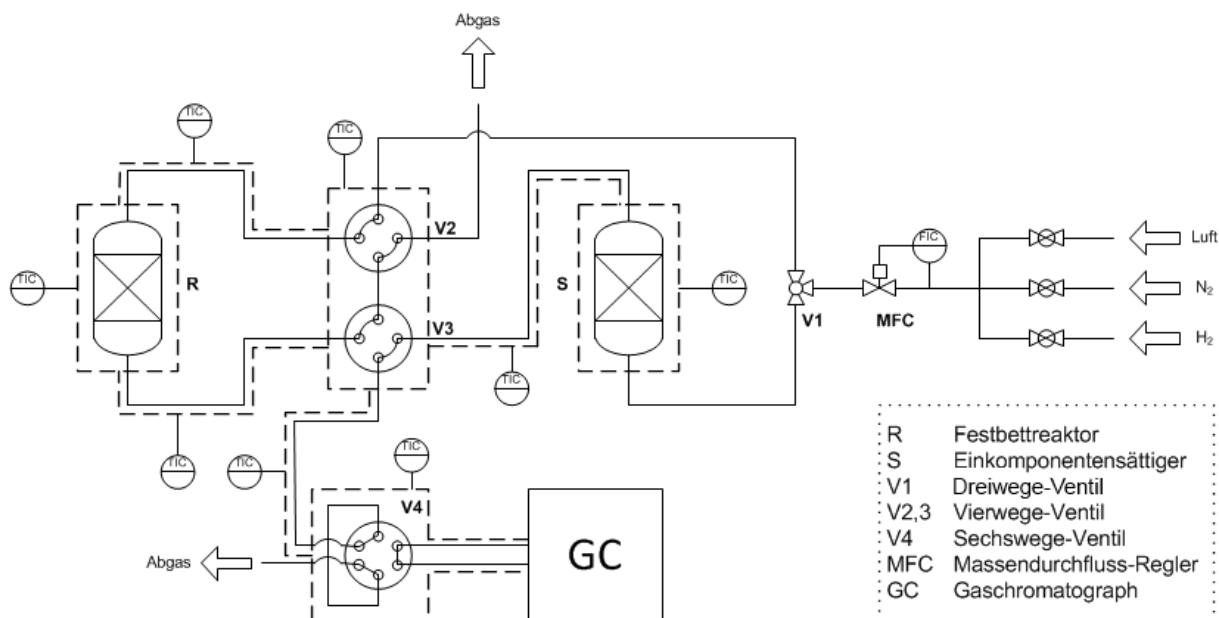


Abbildung 4.1: Schema der Versuchsanapparatur.

Untersucht wurde in der vorliegenden Arbeit das katalytische Cracken von *n*-Octan in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur im Bereich von 300 °C bis 500 °C sowie das Laufzeitverhalten der Katalysatoren bei 500 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden. In allen

Messungen betrug der Volumenstrom von Stickstoff (Trägergas)  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Das Trägergas wurde mit dem eingesetzte *n*-Octan in einem thermostatisierten Einkomponentensättiger bei  $30 \text{ °C}$  beladen ( $p_{n\text{-Octan}} = 2,4 \text{ kPa}$ ). In allen durchgeführten Experimenten wurden  $200 \text{ mg}$  Trockenmasse an pelletiertem Katalysator mit einer Korngröße von  $250$  bis  $350 \text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt. Dafür wurde der Katalysator zuvor gepresst, gemörsert und ausgesiebt. Der Katalysator wurde stets in reiner Form genutzt und nicht mit Seesand, Binder oder anderem vermengt. Somit betrug die massenbezogene Raumgeschwindigkeit (*WHSV*, "*weight hourly space velocity*") in allen Messungen  $0,33 \text{ h}^{-1}$ . Als Einsatzstoff wurde *n*-Octan als ein Modellkohlenwasserstoff für Naphtha ausgewählt. Naphtha bezeichnet den Rohölsiedeschnitt zwischen  $35 \text{ °C}$  und  $210 \text{ °C}$ . Dessen Zusammensetzung ist stark vom eingesetzten Rohöl abhängig. Daher wurde *n*-Octan als Modellkohlenwasserstoff ausgewählt, um den Einfluss von möglichen Schwankungen in der Zusammensetzung des Einsatzstoffes auf die katalytischen Experimente auszuschließen.

Tabelle 4.4: Gaschromatographische Analysebedingungen für die Produkte der katalytischen Experimente.

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 6890 Serie
Trennsäule	HP-PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3$ "M"
Säulendimension (Länge, Innendurchmesser, Filmdicke)	$50 \text{ m} \times 0,53 \text{ mm} \times 15 \text{ }\mu\text{m}$
Trägergas	Stickstoff
Säulenvordruck (absolut) / kPa	180
Splitverhältnis	1:10
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Injektortemperatur / °C	200
Detektortemperatur / °C	230
Temperaturprogramm	3 min bei $120 \text{ °C}$ , mit $26,67 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $200 \text{ °C}$ , 20 min bei $200 \text{ °C}$ ,



#### 4.4 Auswertung der katalytischen Experimente

Die durch die Online-Kapillar-Gaschromatographie erhaltenen Ergebnisse wurden nach folgender Methode ausgewertet [127]: Die integrierte Signalfäche  $A_j$  eines Produktes  $j$  verhält sich direkt proportional zur Masse  $m_j$  an Produkt. Da der FID vor allem kohlenstoffsensitiv ist, muss die erhaltene Signalfäche massenkoriert werden. Hierzu wird der sogenannte FID-Faktor  $f_j$  genutzt. Der FID-Faktor ist eine Konstante, es gilt:

$$f_j \cdot \frac{Z_j}{M_j} = \textit{konstant} \quad (4.2)$$

Mit  $Z_j$  Anzahl an Kohlenstoffe im Molekül des Produkts  $j$ .  
 $M_j$  Molare Masse des Produkts  $j$ .

Durch die Wahl eines Standards, dessen FID-Faktor auf 1 definiert wird, können daraus alle weiteren Faktoren berechnet werden und somit die korrigierten Signalfächen  $a_j$ , bzw. die korrigierten Massen  $m_j$  erhalten werden. Für die Berechnungen wurde  $n$ -Octan als Standard definiert.

$$f_j = 1 \cdot \frac{Z_S \cdot M_j}{Z_j \cdot M_S} \quad (4.3)$$

$$m_j = f_j \cdot A_j = a_j \quad (4.4)$$

Mit  $Z_S$  Anzahl an Kohlenstoffatomen im Standard S.  
 $M_S$  Molare Masse des Standards S.

Der Umsatz  $X_i$  (Gleichung 4.5) eines Reaktanden  $i$  sowie die Ausbeuten  $Y_j$  (Gleichung 4.6) und Selektivitäten  $S_j$  (Gleichung 4.7) der Produkte  $j$  in einem idealen Strömungsrohr werden durch die eingehenden und ausgehenden Stoffmengenströme  $\dot{n}_{i, \text{ein}}$  bzw.  $\dot{n}_{i, \text{aus}}$  sowie durch  $\dot{n}_{j, \text{ein}}$  und  $\dot{n}_{j, \text{aus}}$  und die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  und  $\nu_j$  definiert. Dabei gilt:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i, \text{ein}} - \dot{n}_{i, \text{aus}}}{\dot{n}_{i, \text{ein}}} \quad (4.5)$$

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j, \text{aus}} - \dot{n}_{j, \text{ein}}}{\dot{n}_{i, \text{ein}}} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_j} \quad (4.6)$$

$$S_j = \frac{\dot{n}_{j,aus} - \dot{n}_{j,ein}}{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} = \frac{Y_j}{X_i} \quad (4.7)$$

Da in den durchgeführten katalytischen Experimenten kein Produkt im Eingangsstrom enthalten war, vereinfacht sich Gleichung 4.6 entsprechend zu:

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} \quad (4.8)$$

Der gesamte Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{i,ein}$  kann über Gleichung 4.9 ausgedrückt werden. Dabei wird die Stöchiometrie der Reaktion über die Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül des Edukts  $i$  und im Molekül des Produkts  $j$  ausgedrückt. Mit Gleichung 4.4 ergibt sich 4.10.

$$\dot{n}_{i,ein} = \dot{n}_{i,aus} + \sum_j \dot{n}_{j,aus} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} \quad (4.9)$$

$$\dot{n}_{i,ein} = \frac{a_i}{M_i} + \sum_j \frac{a_j}{M_j} \cdot \frac{Z_j}{Z_i} \quad (4.10)$$

Somit kann die Ausbeute  $Y_j$  über folgende Gleichung 4.11 ermittelt werden.

$$Y_j = \frac{\frac{a_j}{M_j} \cdot \frac{Z_j}{Z_i}}{\frac{a_i}{M_i} + \sum_j \frac{a_j}{M_j} \cdot \frac{Z_j}{Z_i}} \quad (4.11)$$

Der Umsatz  $X_i$  ergibt sich somit durch Gleichung 4.12.

$$X_i = \sum_j Y_j \quad (4.12)$$

Die massenbezogene Raumgeschwindigkeit *WHSV* (engl. "*weight hourly space velocity*") gibt das Verhältnis des massebezogenen Eingangsstroms des Edukts  $i$   $\dot{m}_{i,ein}$  und der Katalysatortrockenmasse  $m_Z$  an.

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{i,ein}}{m_Z} \quad (4.13)$$

## 5 Einfluss der Porenarchitektur auf das katalytische Cracken

Um den Einfluss der Porenarchitektur auf die Crackreaktion (Umsatz und Ausbeute) zu untersuchen, wurden verschiedene mittelporige Zeolithe mit unterschiedlicher Porenarchitektur und Dimensionalität ausgewählt. Diese wurden hinsichtlich ihres Laufzeitverhaltens und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zwischen 300 und 500 °C untersucht. Die verwendeten Katalysatoren in der Brønsted-sauren Form wurden mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, Stickstoff-Physisorption, Rasterelektronenmikroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie und Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) charakterisiert. Die Untersuchung von Zeolith HEU-1 wurden dabei im Rahmen der Bachelorarbeit von Frau María de las Nieves López Salas im Zeitraum 10.2010 – 06.2011 durchgeführt.

### 5.1 Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren

Abbildung 5.1 zeigt zusammengefasst die Pulver-Röntgendiffraktogramme der eingesetzten Zeolithe in der Brønsted-sauren Form. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von der IZA publizierten Spektren [128].

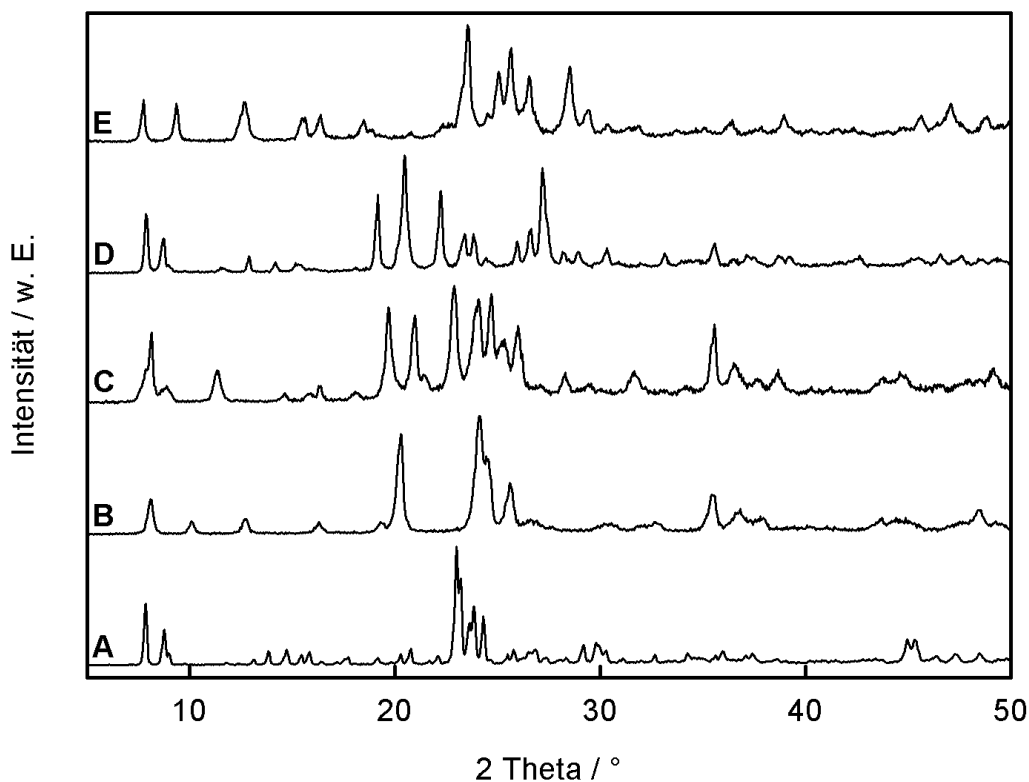


Abbildung 5.1: Pulver-Röntgendiffraktogramme der verwendeten Katalysatoren in der Brønsted-sauren Form. Mit **A** HZSM-5, **B** HZSM-22, **C** HZSM-23, **D** HEU-1, **E** HZSM-57.

Tabelle 5.1 verdeutlicht die Qualität der Zeolithe hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Porenvolumens. Die gemessenen Ergebnisse liegen im zu erwartenden Bereich für mittelporige Zeolithe. Zudem ist das mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmte Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ) aufgelistet. Das  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis aller Materialien liegt in einem ähnlichen Bereich, wodurch die einzelnen Katalysatoren gut miteinander verglichen werden können.

Tabelle 5.1: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina und  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der untersuchten Zeolithe in der Brønsted-sauren Form.

Material	HZSM-5	HZSM-22	HZSM-23	HEU-1	HZSM-57
$A_{\text{spez.,BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	460	300	340	420	460
$V_{\text{spez.}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,20	0,15	0,20	0,20	0,24
$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	25	26	45	20	30

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (vgl. Abbildung 5.2) zeigen, dass alle Zeolithkristallite ähnliche geometrische Abmessungen aufweisen. Zeolith ZSM-5 weist die für diese Struktur charakteristischen hexagonalen Prismen mit einer Größe von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  auf. Typisch für Zeolith ZSM-22 sind die nadelförmigen Kristallite, auch diese haben eine durchschnittliche Länge von 1  $\mu\text{m}$ . Zeolith ZSM-23 weist Kristallite mit einer länglichen Plättchenstruktur auf, welche circa 1  $\mu\text{m}$  Länge und eine Breite von 0,2 bis 0,3  $\mu\text{m}$  aufweisen. Zeolith EU-1 ist ebenfalls aus einzelnen Plättchen aufgebaut. Diese fügen sich zu verschiedenen großen Überstrukturen zusammen, allerdings weist der Zeolith keine einheitliche Morphologie auf. Die Größe der Plättchen variiert von 1 bis 4  $\mu\text{m}$ . Zeolith ZSM-57 ist aus einzelnen sehr kleinen Kristalliten aufgebaut, die sich zu größeren mehreckigen Platten zusammenlagern. Diese Platten haben einen Durchmesser von rund 1  $\mu\text{m}$  und weisen eine deutlich strukturierte Oberfläche auf.

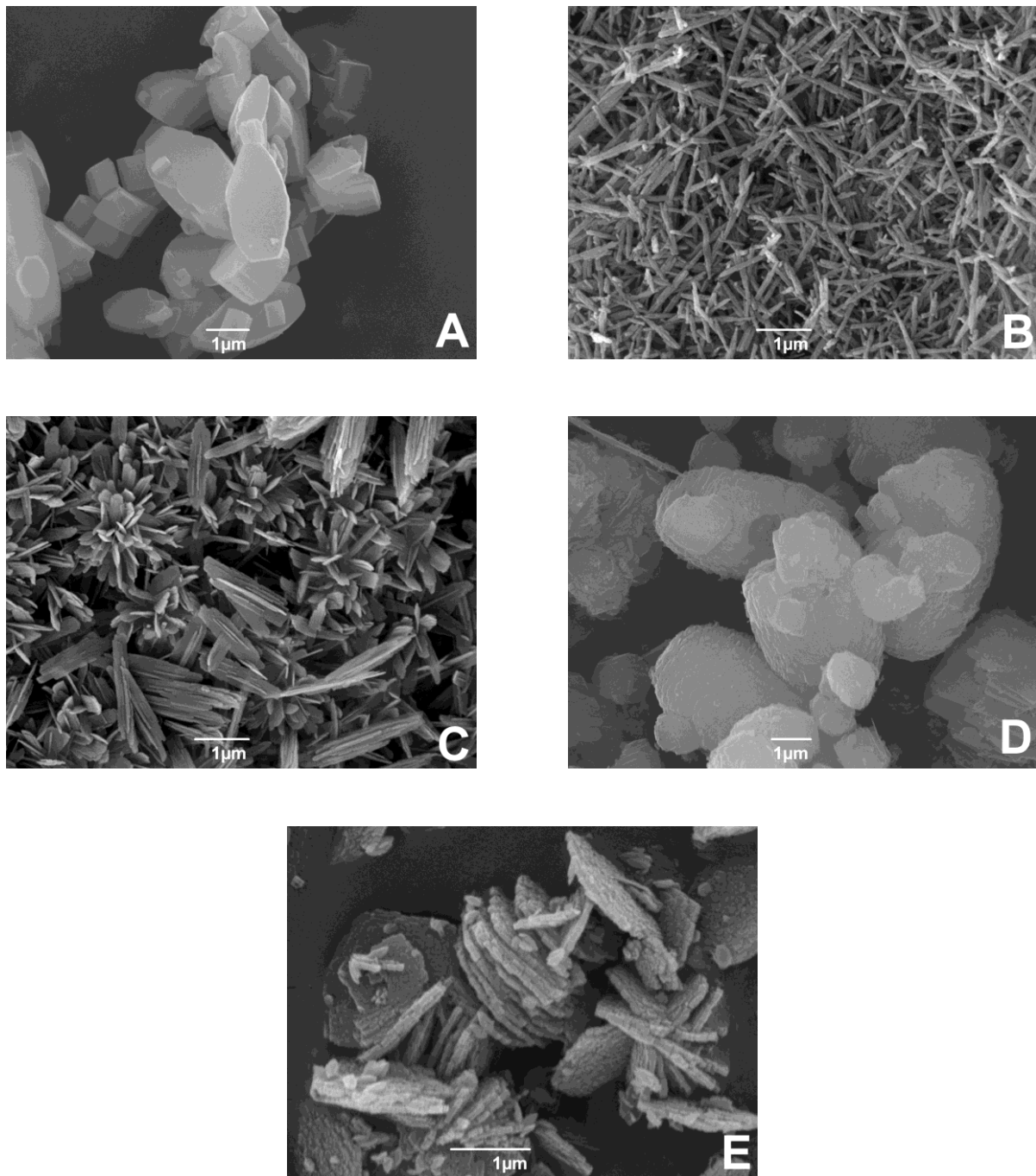


Abbildung 5.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Zeolithe ZSM-5 (A), ZSM-22 (B), ZSM-23 (C), EU-1 (D) und ZSM-57 (E).

In Abbildung 5.3 sind die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren der hergestellten Katalysatoren dargestellt. Gemäß der Literatur befinden sich alle Signale für Protonen in Zeolithen im Bereich von 0 bis 7 ppm [129-132]. Das bei allen untersuchten Proben im Bereich von 0,8 ppm beobachtete Signal kann anhand von Literaturangaben nicht eindeutig zugeordnet werden. Eine mögliche Zuordnung wären Metallhydroxide, wie sie zum Beispiel für  $\text{Mg}^{2+}$  in den Sodalithkäfigen von Zeolith Y beobachtet wurden [133]. Deren Resonanz befindet sich stets im Bereich um

0 ppm im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum. Wahrscheinlich handelt es sich jedoch um Silanolgruppen an der äußeren Kristallitoberfläche bzw. an Strukturdefekten im Zeolithgerüst. Diese weisen eine chemische Verschiebung von 1,2 bis 2,2 ppm auf. Durch den dreifachen Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat im Zuge der Katalysatorherstellung sollten keine Rückstände an Metallionen im Zeolith vorhanden sein. Daher wird das Signal bei 0,8 ppm den Silanolgruppen zugeordnet.

Den Signalen bei 1,9 bis 2,5 ppm werden ebenfalls Silanolgruppen auf der äußeren Kristallitoberfläche sowie eventuell vorhandenen Strukturdefekten zugeordnet. Das Verhältnis dieses Signals zu den restlichen Signalen, allen voran den Signalen für Brønsted-saure Zentren, ist dabei stark abhängig von der Kristallit-Morphologie (d.h. der äußeren Kristallitoberfläche) sowie dem im Zeolith vorliegenden  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Es zeigt sich, dass die Zeolithe mit besonders kleinen Kristalliten, wie HZSM-22 (**B**) und HZSM-23 (**C**), ein im Verhältnis deutlich größeres  $^1\text{H}$ -Signal für Silanolgruppen aufweisen.

Dem Signal im Bereich von 2,8 bis 3,3 ppm werden die Hydroxidgruppen am nicht im Gerüst eingebauten Aluminiums zugeordnet. Die jeweilige Intensität dieses Signals korreliert gut mit den Ergebnissen der  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie (vgl. Abbildung 5.4). Die Zeolithe HZSM-22 (**B**) und HZSM-23 (**C**) weisen deutlich niedrigere Signale in den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren für Nicht-Gerüstaluminium auf und zeigen gleichzeitig ein höheres Verhältnis von tetraedrisch-koordiniertem zu oktaedrisch-koordiniertem Aluminium in den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren auf. Die anderen Strukturen mit höheren Signalen im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR für nicht-koordiniertes Aluminium zeigen hingegen höhere Signale um 0 ppm in den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren auf.

Den Signalen über 3,8 ppm werden die Brønsted-sauren Zentren zugeordnet. Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren zeigen hier deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren. Mehrere unterschiedlich stark verschobene Signale können darauf hindeuten, dass unterschiedlich starke Säurezentren im Zeolith vorhanden sind. Dies wurde anhand von *ab initio* Berechnungen von Fleischer *et al.* bestätigt [129]. In ihrer Studie ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{H}}$  und der Deprotonierungsenergie einer OH-Gruppe an einer T-Position [129]. Mit Ausnahme von Zeolith HZSM-5 (**A**) können stets zwei Signale beobachtet werden, eines um 4,9 ppm sowie ein weiteres um 6,3 ppm. Im Falle von Zeolith HZSM-5 (**A**) könnte allerdings das Signal bei höherer chemischer Verschiebung auch durch das breite Signal bei 4,9 ppm überdeckt und nur noch als leichte Schulter vorhanden sein.

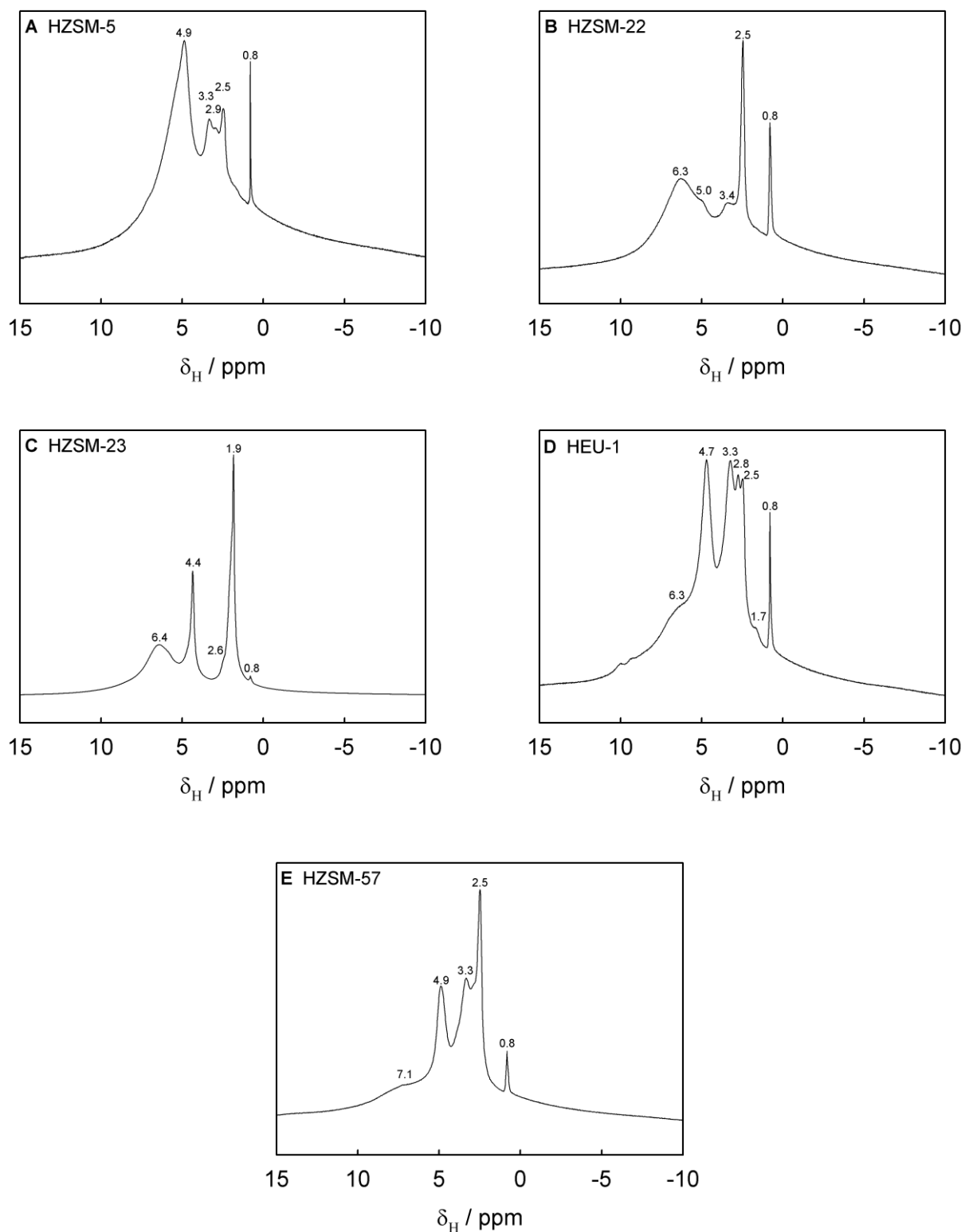


Abbildung 5.3:  $^1\text{H}$ - der Zeolithe HZSM-5 (A), HZSM-22 (B), HZSM-23 (C), HEU-1 (D) und HZSM-57 (E).

Die in Abbildung 5.4 gezeigten  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der untersuchten Katalysatoren zeigen in allen Fällen ein deutliches Signal zwischen 50 und 65 ppm. Diesem wird in der Literatur tetraedrisch-kordiniertem Aluminium zugeordnet und entspricht somit den Aluminium-T-Positionen im Zeolith [129, 130]. Die teilweise vorhandenen Signale bei 0 ppm können oktaedrisch-kordiniertem Nicht-Gerüstaluminium zugeordnet werden [129, 130]. Dabei zeigen sich zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren. Die Menge an Gerüstaluminium nimmt in folgender Reihe ab: HZSM-23 (98 %) > HZSM-5 (97 %) > HZSM-22 (95 %) > HZSM-57 (90 %) > HEU-1 (76 %). Der Zeolith HEU-1 scheint durch den Ionenaustausch stärker dealuminiert zu werden, als es für die anderen Strukturen der Fall ist. Rechnerisch entspräche der charakterisierte Anteil an Gerüstaluminium im untersuchten Zeolith HEU-1 daher eher einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von circa 26, statt dem über AAS bestimmten  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 20.

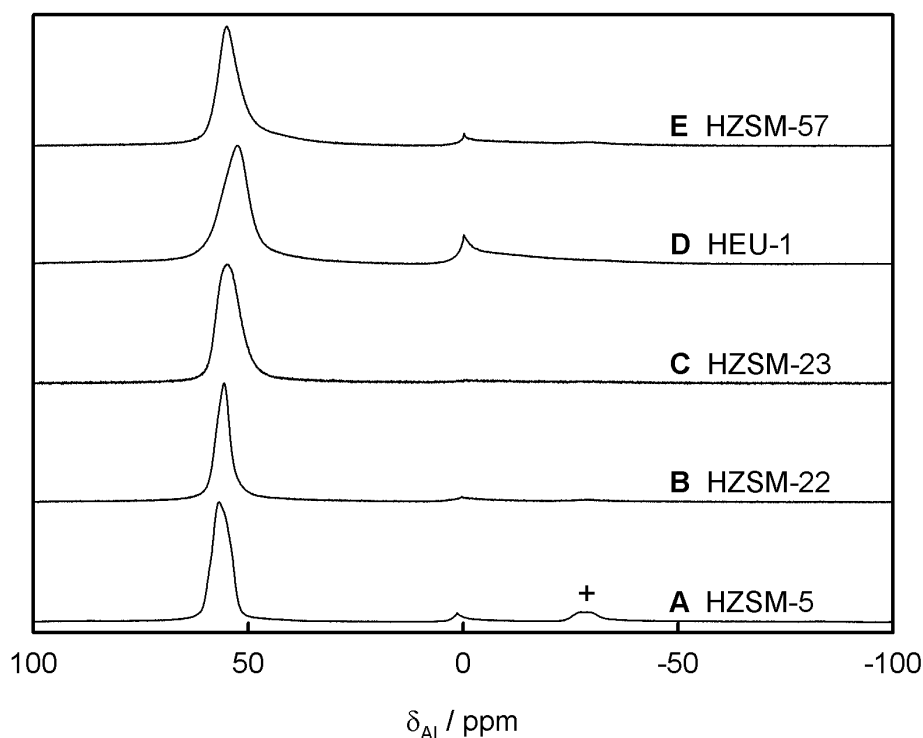


Abbildung 5.4:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe HZSM-5 (A), HZSM-22 (B), HZSM-23 (C), HEU-1 (D) und HZSM-57 (E), Rotationsseitenbanden sind mit "+" markiert.

Die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie in Abbildung 5.5 zeigen gewisse Ähnlichkeiten aber auch Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatoren. In allen Fällen wurden Signale im Bereich von -116 bis -111 ppm beobachtet. Diesen werden Silizium-T-Positionen mit vier Silizium-Nachbarn zugeordnet [129, 130]. Die Aufspaltung des Signals wird dabei durch die verschiedenen nicht äquivalenten T-Positionen in den



unterschiedlichen Zeolithstrukturen verursacht [129]. Dem Signal um -105 ppm können Silizium-T-Positionen mit einem Aluminium-Nachbar und drei Silizium-Nachbarn zugeordnet werden [129, 130]. Aufgrund der hier gewählten  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse kann für keinen der untersuchten Katalysatoren ein Signal für Silizium-T-Positionen mit zwei, drei oder vier Aluminium-Nachbarn beobachtet werden.

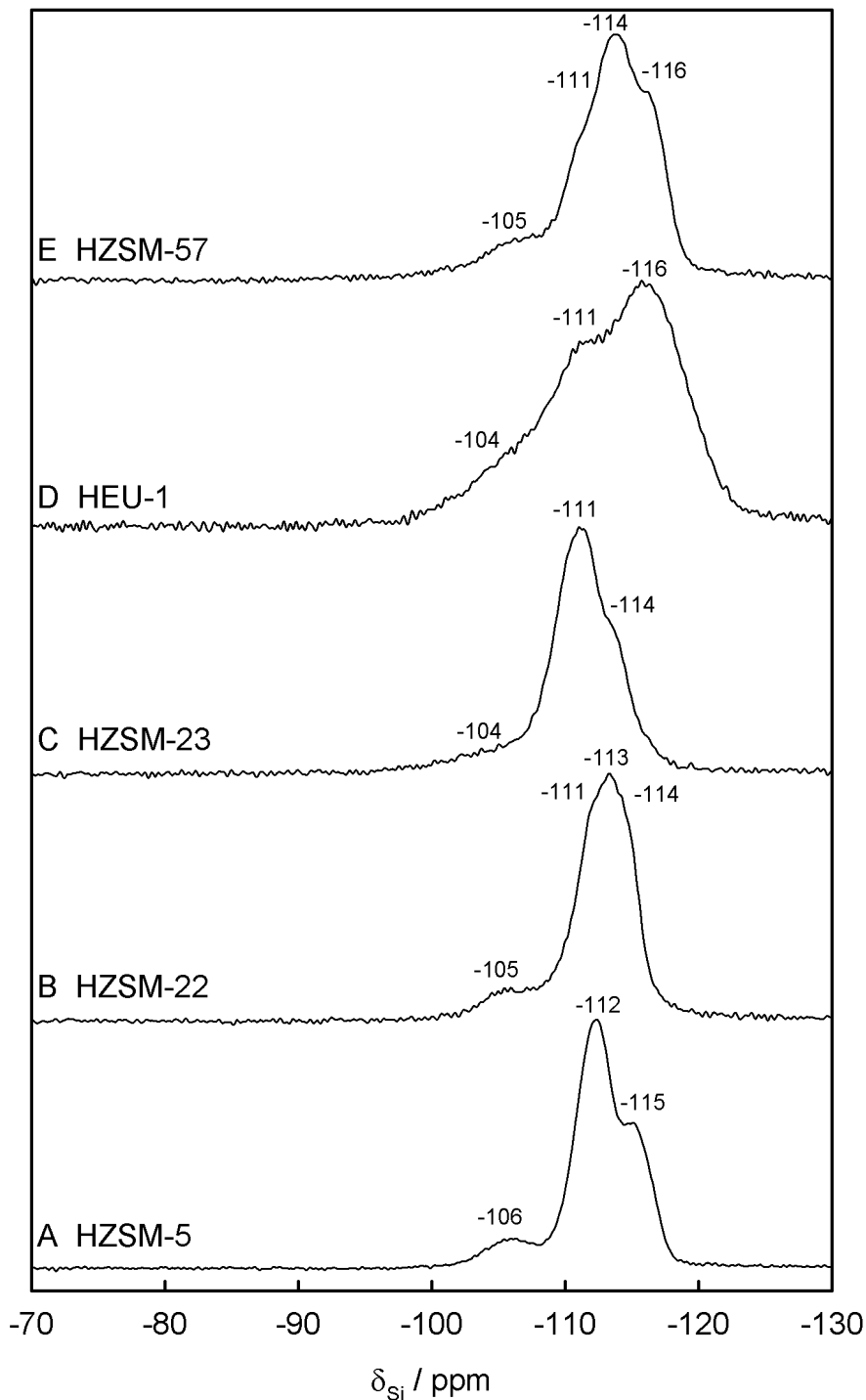


Abbildung 5.5:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der Zeolithe HZSM-5 (A), HZSM-22 (B), HZSM-23 (C), HEU-1 (D) und HZSM-57 (E).

## 5.2 Ergebnisse der katalytischen Experimente

### 5.2.1 Prüfung auf thermisches Cracken

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung verschiedener Zeolith-Katalysatoren für das katalytische Cracken von *n*-Octan. Daher musste für die späteren Experimente thermisches Cracken möglichst ausgeschlossen werden, da dieses auf einem radikalischen Mechanismus basiert und nicht wie das katalytische Cracken auf der Bildung von Carbeniumionen. Um einen signifikanten Einfluss des thermischen Crackens auf die erhaltenen Ergebnisse auszuschließen, wurden zunächst Messungen ohne Katalysator bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeführt.

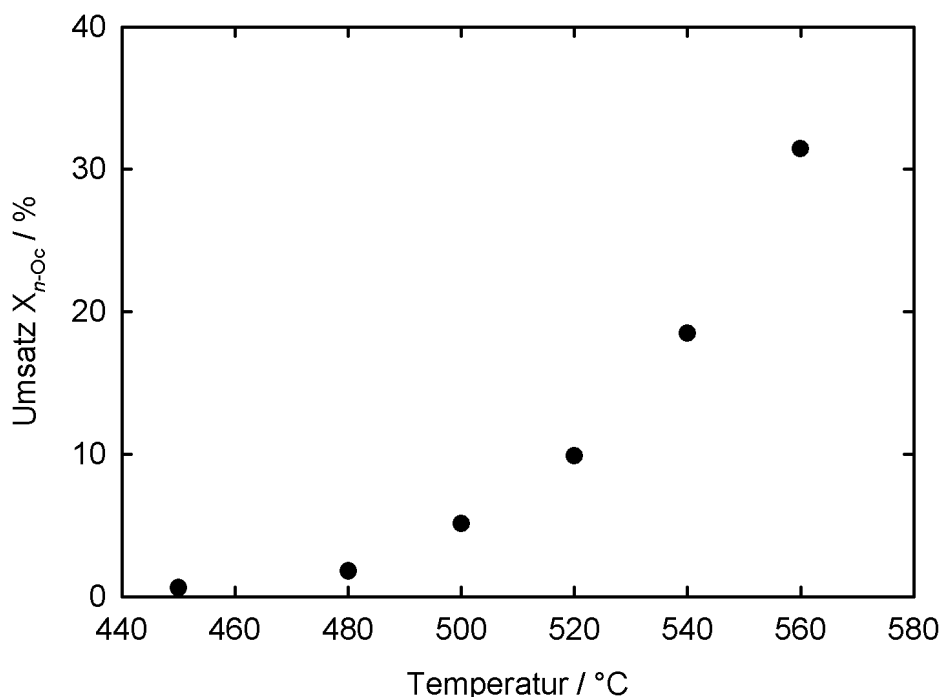


Abbildung 5.6: Umsatz an *n*-Octan bei verschiedenen Temperaturen im Strömungsrohrreaktor ohne Katalysator ( $\dot{V} = 10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  und  $p_{n-Octan} = 2,4 \text{ kPa}$ ).

Abbildung 5.6 zeigt, dass schon bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C ein Umsatz an *n*-Octan von rund 5 % durch thermisches Cracken festgestellt werden kann. Wie zu erwarten, nimmt das thermische Cracken bei höheren Reaktionstemperaturen zu. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde die maximale Reaktionstemperatur für die späteren katalytischen Experimente auf 500 °C festgelegt.

### 5.2.2 Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C

Um eine Aussage über das Laufzeitverhalten und die Desaktivierung der Katalysatoren treffen zu können, wurden die Katalyse-Experimente im kontinuierlich betriebenen Festbett-Strömungsreaktor über einen Zeitraum von 24 Stunden bei 500 °C durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt den Umsatz in Abhängigkeit von der Katalysatorlaufzeit für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zeolithe. Die Analyse des Produktgasstromes erfolgte per Online-Gaschromatographie alle 30 Minuten beginnend nach 15 Minuten Laufzeit. Für diesen ersten Messpunkt sind die detaillierten Produktverteilungen in Abbildung 5.8 und in Tabelle 5.2 dargestellt.

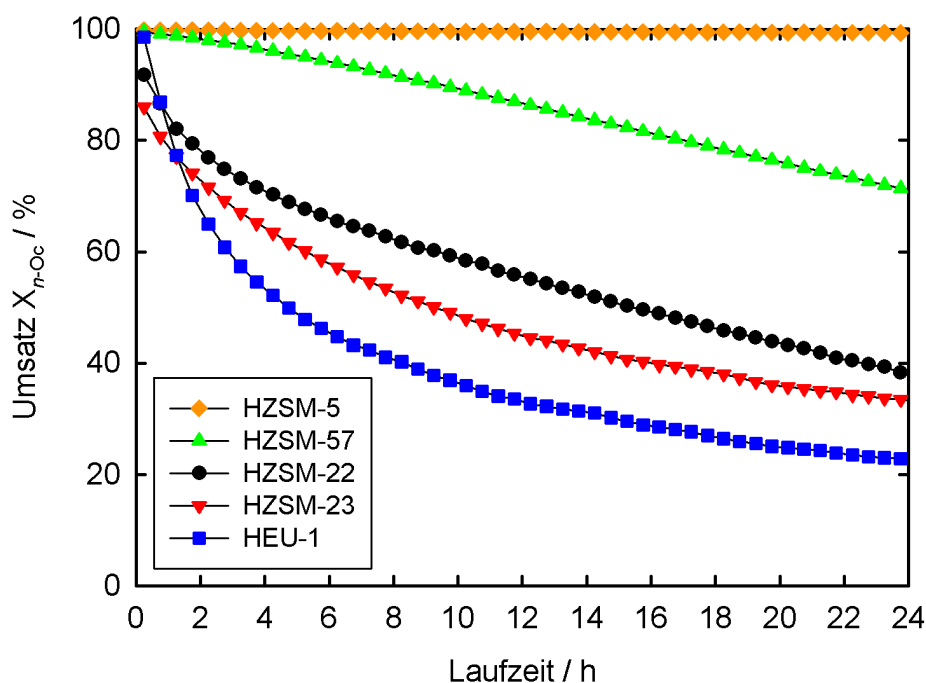


Abbildung 5.7: Laufzeitverhalten für die Zeolithe HZSM-5 (Orange), HZSM-57 (Grün), HZSM-22 (Schwarz), HZSM-23 (Rot) und HEU-1 (Blau) bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Zeolith HZSM-5 mit seinem dreidimensionalen Porensystem zeigt einen sehr stabilen Umsatz an *n*-Octan über den gesamten untersuchten Zeitraum. Im Falle des zweidimensionalen Porensystems von Zeolith HZSM-57 zeigt sich bereits eine deutliche Abnahme der Aktivität mit zunehmender Laufzeit. Insgesamt wird im untersuchten Zeitraum ein Rückgang des Umsatzes um circa 30 % beobachtet. Noch stärker fällt die Desaktivierung durch Koksbildung für die drei eindimensionalen Strukturen aus. Hier wird ein Rückgang der Aktivität um circa 54 % bzw. 53 % für die Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 beobachtet. Im Falle von Zeolith HEU-1 beträgt der Rückgang der Aktivität 76 %. Der schnelle Aktivitätsverlust der Zeolithe HZSM-22, HZSM-23 und HEU-1 beruht wahrscheinlich

insbesondere auf deren eindimensionalen Porensystemen: Eine Desaktivierung durch Koks kann prinzipiell an mehreren Stellen in einem porösen Katalysator stattfinden und zwar abhängig von den geometrischen Größen und der Architektur des Porensystems [54]. Zum einen können aktive Zentren selbst blockiert werden, zum anderen der Zugang zu den aktiven Zentren, d.h. die Poren bzw. die Porenöffnungen. Die Desaktivierung durch Blockierung einer Pore besitzt einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Katalysatoraktivität als das Blockieren eines einzelnen aktiven Zentrums [54]. In der Literatur wird diskutiert, dass im Falle von mittelporigen Zeolithen die Koksablagung vor allem an der äußeren Kristallitoberfläche stattfindet und diese Ablagerungen die Porenöffnungen von außen verschließen [101, 102]. Dies erklärt die schnellere Desaktivierung der eindimensionalen Porensysteme. Hier wird durch das Blockieren einer einzigen Porenöffnung der Zugang zur gesamten Pore und allen darin befindlichen katalytisch aktiven Zentren versperrt [134]. Hingegen kann zum Beispiel im Falle von Zeolith HZSM-57 noch ein Stofftransport in eine von außen blockierte Pore durch die 8-Ring-Porenkanäle erfolgen, allerdings nur mit einer niedrigeren Diffusionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den 10-Ring-Poren. Zeolith HZSM-5 wird im Vergleich am geringsten durch Koksablagung in seiner Aktivität beeinflusst. Durch das aus 10-Ring-Poren aufgebaute dreidimensionale Porensystem wird auch bei fortschreitender Blockierung der Porenöffnungen stets ein Stofftransport innerhalb des Zeoliths gewährleistet. Für Zeolith HEU-1 zeigt sich die Desaktivierung am deutlichsten. Durch seine Architektur mit großen intrakristallinen 12-Ring-Seitentaschen bietet diese Struktur ausreichend Platz zur Bildung höhermolekularer Verbindungen, unter anderem auch den Vorstufen zu Koks. Allerdings können diese großen Verbindungen nicht mehr durch die deutlich kleineren 10-Ring-Poren aus dem Zeolith diffundieren sondern werden in der Struktur gefangen und blockieren die Pore von innen. Diese größeren Hohlräume in einer Struktur werden in der Literatur auch als "trapping cages" bezeichnet [54, 135].

Die in Abbildung 5.8 dargestellten Produktverteilungen lassen deutlich den Einfluss der Porenarchitektur erkennen. Die Zahlenwerte der Ausbeuten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. In allen Fällen ist die C<sub>3</sub>-Fraktion als Hauptprodukt zu erkennen, gefolgt von etwa gleichen Teilen an C<sub>2</sub>- und C<sub>4</sub>-Produkten. C<sub>5+</sub>-Produkte entstehen nur in geringer Menge, mit Ausnahme der Aromaten Benzol und Toluol. Deren Menge unterscheidet sich je nach eingesetztem Katalysator deutlich. Das Referenzmaterial Zeolith HZSM-5 produzierte etwa zu gleichen Teilen Ethen und Propen, mit jeweils circa 13 %. Die Ausbeute an Butenen beträgt etwa 5 %. Zeolith HZSM-5 zeigt mit rund 14 % aber auch eine relativ große Ausbeute an aromatischen Produkten.

Im Vergleich dazu kann für das zweidimensionale Porensystem von Zeolith HZSM-57 eine gesteigerte Ausbeute an leichten Olefinen beobachtet werden. Zeitgleich ist die erhaltene Menge an Aromaten deutlich niedriger, im Vergleich zu Zeolith HZSM-5. Es scheint, dass die Porenarchitektur von Zeolith HZSM-57 eine bessere Formselektivität ermöglicht. Vor allem an den Kreuzungspunkten bietet Zeolith HZSM-5 auch sterisch aufwändigeren Reaktionen genug Platz, während diese Reaktionen an den 10 x 8 Kreuzungspunkten in Zeolith HZSM-57 offenbar besser unterdrückt werden. In diesem Fall handelt es sich vor allem um die Hydridtransfer-Reaktionen im bimolekularen Cracken [70, 71]. Auch die Reaktion der gebildeten Olefine zu cyclischen Verbindungen und letztendlich hin zu Aromaten wird in Zeolith HZSM-57 offenbar stärker gehemmt [54].

Für den Zeolith HEU-1 wird gegenüber dem Zeolith HZSM-5 trotz einer gesunkenen Ausbeute an Benzol und Toluol eine leicht niedrigere Ausbeute an Olefinen festgestellt. Durch die intrakristallinen Seitentaschen mit ihren 12-Ring-Porenöffnungen bietet dieser Zeolith genügend Platz für Hydridtransfer-Reaktionen und damit auch für bimolekulares Cracken. Dies macht sich an der niedrigen Ausbeute an Ethen und Propen bemerkbar. Auch charakteristisch für eine starke Bedeutung von bimolekularem Cracken ist die hohe Ausbeute an Propan mit 39,0 % [70, 71]. Dennoch ist auch die Ausbeute an Benzol und Toluol niedriger als es für Zeolith HZSM-5 der Fall ist. Eine Erklärung wären die "trapping cages" in Zeolith HEU-1 [54, 135]. Die gebildeten Olefine können auch zu höhermolekularen Aromaten in den 12-Ring-Seitentaschen umgesetzt werden. Diese können aufgrund ihrer Größe aber nicht durch die wesentlich kleineren 10-Ring-Porenöffnungen den Zeolith verlassen und verbleiben damit als Koksablagerung.

Im Falle der beiden anderen eindimensionalen Strukturen von Zeolith HZSM-22 als auch Zeolith HZSM-23 zeigen sich deutliche Verbesserungen der Produktausbeuten hinsichtlich ungesättigter Verbindungen. Für Zeolith HZSM-22 werden hohe Ausbeuten an Ethen (14,6 %), Propen (23,4 %) und Butenen (11,5 %) beobachtet. Zusätzlich können kaum aromatische Produkte detektiert werden. Auch für Zeolith HZSM-23 liegen ähnliche Ausbeuten vor. Die leichten Unterschiede in den Ergebnissen können teilweise auch auf die unterschiedlichen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisse der beiden Zeolithe zurückgeführt werden. Dennoch zeigen beide Ergebnisse gut den Einfluss der Übergangszustand-Selektivität auf. Durch die sterisch deutlich engere Porenarchitektur in den beiden Zeolithen HZSM-22 und HZSM-23, mit linearen 10-Ring-Porenkanälen ohne jedwede Kreuzungspunkte oder intrakristalline Hohlräume, wird der Anteil an monomolekularem Crackens gegenüber bimolekularem Cracken deutlich gesteigert. Somit werden Hydridtransfer-Reaktionen effektiver gehemmt.

Dadurch können die gebildeten Carbeniumionen schlecht hydriert werden, sondern desorbieren vom aktiven Zentrum eher durch eine Deprotonierung und werden zu Olefinen. Eine weitere Beta-Spaltung wäre ebenfalls möglich, sollte die Kohlenstoffkettenlänge des Carbeniumions dies noch zulassen. Ein Nebeneffekt ist die niedrigere Ausbeute an Aromaten, da diese vornehmlich aus C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Olefinen gebildet werden, die an aktiven Zentren zu einem C<sub>6+</sub>-Carbeniumion oligomerisieren und durch eine anschließende Ringschluss-Reaktion und Deprotonierung schließlich zu einem Aromaten umgesetzt werden [54]. Da auch diese Reaktionen zum Teil bimolekular verlaufen bzw. große Übergangszustände benötigen werden sie durch die engeren Porensysteme in Zeolith HZSM-22 und Zeolith HZSM-23 entsprechend gehemmt.

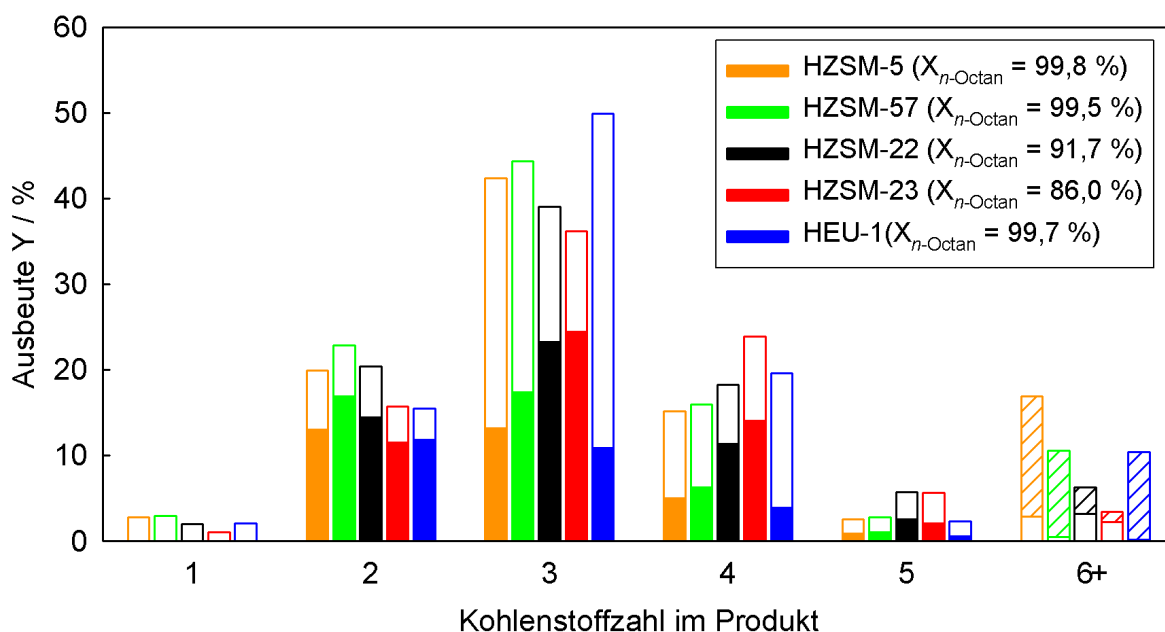


Abbildung 5.8: Produktverteilung / Ausbeuten für die Zeolithe HZSM-5 (Orange), HZSM-57 (Grün), HZSM-22 (Schwarz), HZSM-23 (Rot) und HEU-1 (Blau) bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  (Balken: voll = Olefine, leer = Alkane, schraffiert = Aromaten).

Der sterische Einfluss der einzelnen Porenarchitekturen zeigt sich auch in den Verhältnissen der *n*- zu *iso*-Produkte. Durch ein engeres Porensystem sollten auch Isomerisierungsreaktionen durch ihren höheren Platzbedarf entsprechend gehemmt werden. Das Verhältnis der Ausbeute von *n*-Butan und *iso*-Butan  $Y(n\text{-Butan})/Y(iso\text{-Butan})$  der einzelnen Katalysatoren lässt klar einen Trend erkennen (siehe Tabelle 5.2). Die beiden Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 zeigen mit Ausbeuteverhältnissen von 16 und 15 eine deutlich höhere Selektivität für *n*-Butan gegenüber *iso*-Butan als dies etwa der Fall ist für die Zeolithe HZSM-5 und HZSM-57 mit 1,4 und 1,7. Der Grund hierfür sind die deutlich engeren eindimensionalen Porensysteme der beiden Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23. Dadurch,

dass beide Porensysteme weder gemeinsame Kreuzungspunkte noch intrakristalline Hohlräume aufweisen, ermöglichen sie eine gesteigerte Formselektivität gegenüber dem dreidimensionalen Porensystem von Zeolith HZSM-5 und dem zweidimensionalen Porensystem von Zeolith HZSM-57. Das niedrigste Ausbeuteverhältnis wird für Zeolith HEU-1 beobachtet. Mit nur 0,7 hat er sogar eine höhere Selektivität für *iso*-Butan. Dies reflektiert noch einmal die relativ großen Porenhohlräume, die diese Struktur bietet und damit auch sterisch aufwändigere Reaktionen zulässt. Die für die Butane beschriebenen Ergebnisse lassen sich auch auf das Verhältnis von *n*-Pentan und *iso*-Pentan übertragen (hier nicht dargestellt).

Mitentscheidend für die Produktverteilung beim katalytischen Cracken ist der Anteil an Wasserstofftransferreaktionen. Diese kann zum Beispiel über den sogenannten Wasserstofftransferkoeffizient (engl. "hydrogen transfer coefficient", *HTC*) ausgedrückt werden ( $Y(\text{C}_4\text{-Paraffine}) / Y(\text{C}_4\text{-Olefine})$ ) [136]. *HTC*-Werte für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Zeolithe sind in Tab. 5.2 mit angegeben. Eine niedrige Zahl zeigt eine nur geringe Bedeutung von Wasserstofftransfer-Reaktionen. Klar erkennbar ist, dass für die Zeolithe HZSM-22 mit 0,6 und HZSM-23 mit 0,7 der Koeffizient deutlich niedriger liegt im Vergleich zu Zeolith HZSM-5 mit 2,0. Dies untermauert zusätzlich die effektivere Hemmung von bimolekularen Reaktionen wie Wasserstoffübertragungen durch die engeren Porensysteme der beiden eindimensionalen Zeolithe. Der höchste *HTC* mit 4,0 ergibt sich für Zeolith HEU-1. Zeolith HZSM-57 befindet sich mit einem Wert von 1,5 im mittleren Bereich. Dieser Zeolith hemmt bimolekulare Reaktionen besser als ein dreidimensionaler Zeolith, jedoch ist er dabei nicht so effektiv wie ein Zeolith mit eindimensionalem Porensystem. Weiterhin kann das Verhältnis der Ausbeuten an Olefinen zur Ausbeute an Paraffinen im Bereich von C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> als ein Maßstab für Wasserstofftransfer-Reaktionen genutzt werden ( $Y(\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Olefine}) / Y(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Paraffine})$ ). Die beiden eindimensionalen Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 liefern deutlich größere Ausbeuten an Olefinen gegenüber Paraffinen im Vergleich zu den anderen hier untersuchten Zeolithen.

Tabelle 5.2: Produktverteilung bzw. Ausbeuten für die Zeolithe HZSM-5 (MFI), HZSM-57 (MFS), HZSM-22 (TON), HZSM-23 (MTT) und HEU-1 (EUO) bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$ .

Zeolith	HZSM-5	HZSM-57	HZSM-22	HZSM-23	HEU-1
Strukturcode	MFI	MFS	TON	MTT	EUO
Umsatz $X$ / %	99,8	99,5	91,7	86,0	99,7
Y(Methan) / %	2,8	2,9	2,0	1,0	2,1
Y(Ethan) / %	6,8	5,9	5,8	4,1	3,6
Y(Ethen) / %	13,1	16,9	14,6	11,6	11,8
Y(Propan) / %	29,2	27,0	15,7	11,6	39,0
Y(Propen) / %	13,3	17,4	23,3	24,5	10,9
Y( <i>iso</i> -Butan) / %	4,3	3,6	0,4	0,6	8,9
Y( <i>n</i> -Butan) / %	5,9	6,0	6,4	9,1	6,8
Y( <i>t</i> -2-Buten) / %	1,4	1,6	2,8	3,5	1,0
Y(1-Buten) / %	0,6	0,9	1,7	2,1	0,5
Y( <i>iso</i> -Buten) / %	2,1	2,6	4,8	5,9	1,7
Y( <i>c</i> -2-Buten) / %	0,9	1,1	2,0	2,5	0,7
Y(Pentane) / %	1,5	1,7	3,1	3,5	1,8
Y(Pentene) / %	1,0	1,1	2,6	2,1	0,5
Y( $C_{6+}$ ) / %	2,8	0,5	3,1	2,2	0,2
Y(Benzol) / %	4,2	3,2	0,6	0,4	4,0
Y(Toluol) / %	9,9	6,8	2,4	0,8	6,1
$\frac{Y(n - \text{Butan})}{Y(\text{iso} - \text{Butan})}$	1,4	1,7	16	15	0,7
<i>HTC</i>	2,0	1,5	0,6	0,7	4,0
$\frac{Y(C_{2-4} - \text{Olefine})}{Y(C_{2-4} - \text{Paraffine})}$	0,6	0,9	1,6	1,9	0,4
$\frac{m_{Koks}}{m_{zeolith}} / \text{Gew.}\%$	1,2	6,2	2,3	1,3	2,4



Die erhaltenen Ergebnisse werden zum Beispiel auch durch die Arbeit von Anderson *et al.* bestätigt [137]. Die Autoren nutzten "configurational-bias Monte Carlo (CBMC)" Methoden, um ein optimales Porensystem für möglichst hohe Ausbeuten an Olefinen zu ermitteln, also einen möglichst hohen Anteil an monomolekularem Cracken über sterische Effekte des Katalysators bei zeitgleich hoher Aktivität zu bewirken. Gegenstand ihrer Simulationen waren die Zeolithe Beta (\*BEA), Mordenit (MOR), ZSM-5 (MFI), ZSM-22 (TON), Ferrierit (FER), Chabasit (CHA) und Erionit (ERI). Als Indikator für die Aktivität der Katalysatoren simulierten Anderson *et al.* die Adsorptionsgleichgewichte von *n*-Heptan. Um die Ergebnisse ihrer Simulation zu bestätigen, nutzten sie MOR, MFI, FER und TON als Katalysatoren beim katalytischen Cracken von *n*-Heptan. Sie prognostizierten, dass vor allem die Strukturen FER und TON aufgrund ihres Porensystems Hydridtransfer-Reaktionen am besten hemmen müssten. Jedoch wären nur geringe Adsorptionskapazitäten an *n*-Heptan zu erwarten und damit entsprechend deutlich niedrigere Umsätze. Ihrer Schlussfolgerung nach wäre der Zeolith ZSM-5 der beste Kompromiss zwischen guter sterischer Hinderung von bimolekularem Cracken und hoher Aktivität [137].

Des Weiteren werden die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse gestützt durch die Arbeit von Abrevaya [87] (siehe dazu Kapitel 3.8) sowie durch eine Studie von Wang *et al.* [138]. In seiner Studie untersuchten Wang *et al.* den Einfluss des Ionenaustausches von Ferrierit mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, um die 8-Ring-Porenkanäle zu blockieren und ein quasi eindimensionales Porensystem zu schaffen. Dabei untersuchten sie zunächst verschiedene nanoporöse Materialien beim katalytischen Cracken von *n*-Octan, darunter die Zeolithe ZSM-5 (MFI), Ferrierit (FER) und ZSM-22 (TON) sowie zwei Silizium-Aluminium-Phosphate mit einem eindimensionalen Porensystem SAPO-11 (AEL) und SAPO-31 (ATO). Es zeigte sich auch hier wiederum, dass die eindimensionalen Porensysteme aufgrund ihrer größeren sterischen Zwänge eine höhere Selektivität zu ungesättigten Verbindungen aufweisen. Jedoch waren deutlich höhere modifizierte Verweilzeiten nötig, um einen vollständigen Umsatz zu ermöglichen als dies der Fall für Zeolith ZSM-5 war. Dennoch konnten Wang *et al.* durch das Einbringen von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Ferrierit die Selektivität zu Propen und Butenen gegenüber dem nicht-modifizierten Ferrierit noch einmal zusätzlich steigern [138].

Die Untersuchung der Produktverteilung in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzeit verdeutlicht ebenfalls die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Porenarchitekturen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 bis Abbildung 5.13 dargestellt.

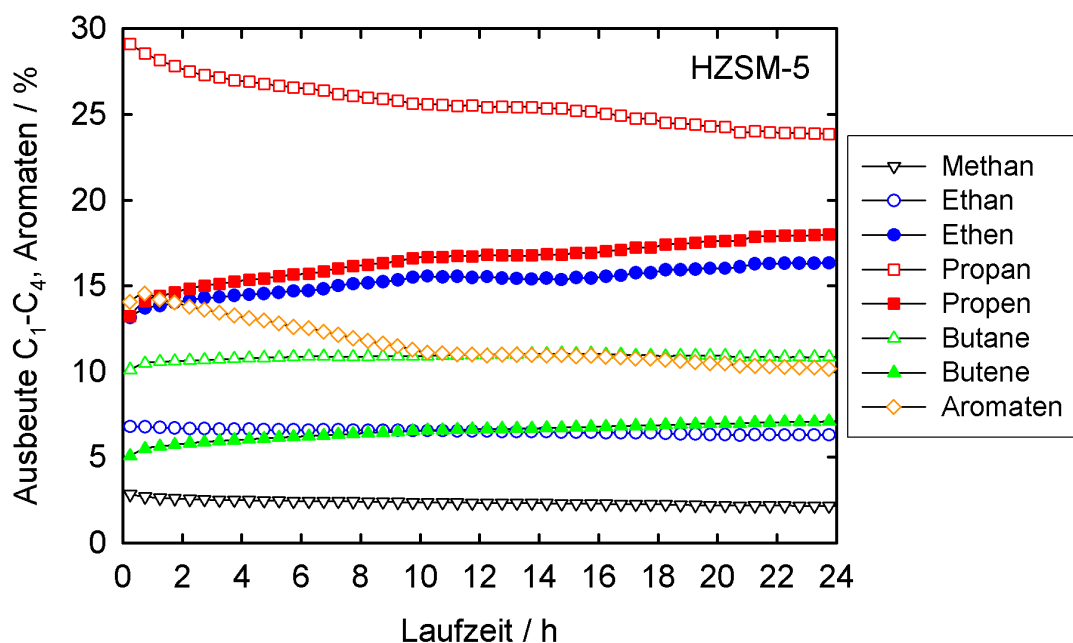


Abbildung 5.9: Ausbeuten ( $C_1$  bis  $C_4$  und Aromaten) in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit für Zeolith HZSM-5 bei 500 °C.

Für Zeolith HZSM-5 kann trotz des praktisch gleichbleibenden Umsatzes eine kontinuierlich mit der Laufzeit steigende Ausbeuten an Ethen und Propen beobachtet werden sowie ein leichter Anstieg der Ausbeuten an Butanen und Butenen. Zeitgleich sinken die Ausbeuten an Propan und Aromaten deutlich, wohingegen die Ausbeuten an Methan und Ethan annähernd konstant bleiben. Die fortschreitende Bildung und Ablagerung von hochmolekularen Verbindungen ("Koks") scheint die Formselektivität des Katalysators positiv zu beeinflussen. Gemäß Literatur [54, 101] lagert sich der Koks in mittelporigen Zeolithen vor allem an der äußeren Kristallitoberfläche ab. Dadurch würden zunächst die dort lokalisierten aktiven Zentren blockiert werden. Diese aktiven Zentren hemmen bimolekulares Cracken deutlich ineffizienter, da sie nicht den sterischen Zwängen des Porensystems unterworfen sind. Die Desaktivierung dieser aktiven Zentren auf der äußeren Partikeloberfläche würde die steigenden Ausbeuten an leichten Olefinen mit fortschreitender Reaktionslaufzeit erklären. Das katalytische Cracken würde demnach primär innerhalb des formselektiv wirkenden Porensystems stattfinden. Einen weiteren Einfluss könnte die Blockierung einzelner Porenabschnitte innerhalb des Porensystems durch höhermolekulare Kohlenwasserstoffe haben. Dadurch würde das Porensystem an manchen Stellen quasi zweidimensional bzw.

unter Umständen sogar eindimensional werden. Dies würde wiederum auch die formselektive Wirkung des Katalysators verbessern.

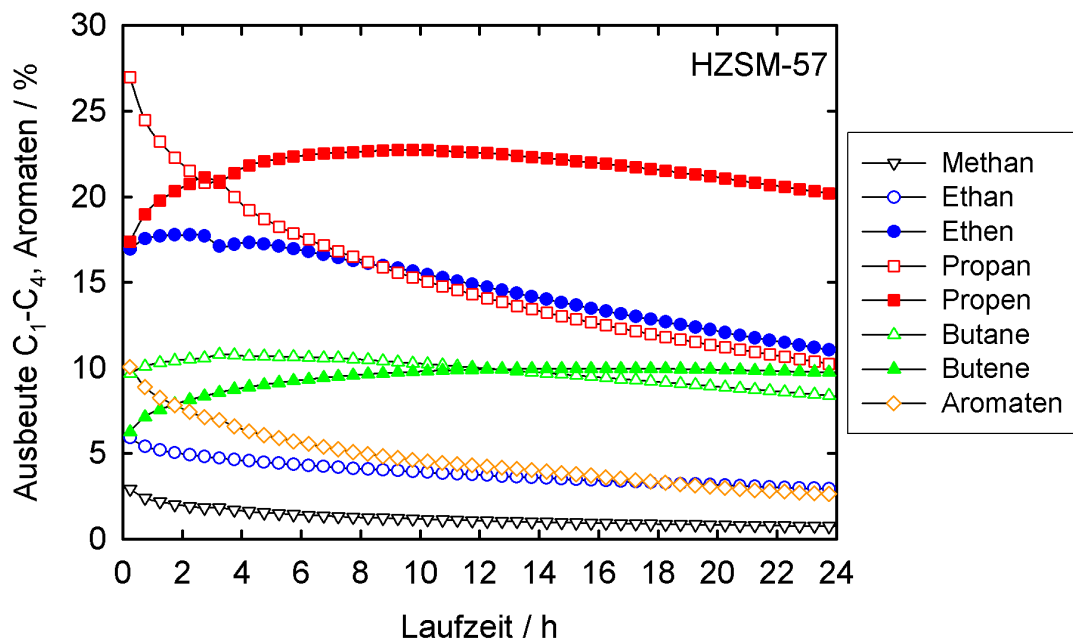


Abbildung 5.10: Ausbeuten (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> und Aromaten) in Abhängigkeit der Katalysator-Laufzeit für Zeolith HZSM-57 bei 500 °C.

Auch die Produktverteilung mit Zeolith HZSM-57 als Katalysator verändert sich mit fortlaufender Reaktionslaufzeit. Die Ausbeute an Propan sinkt deutlich, ebenso die Ausbeute an Ethen. Dagegen durchläuft die Ausbeute an Propen zwischen einer Laufzeit von 8 bis 12 Stunden ein Maximum von 23 %. Im Anschluss sinkt die Ausbeute jedoch wieder aufgrund der fortschreitenden Desaktivierung des Katalysators und dem damit verbundenen sinkenden Umsatz an *n*-Octan. Jedoch steigt auch die Ausbeute an Butenen innerhalb der ersten 12 Stunden Laufzeit deutlich von 6,2 % auf 9,7 % an und bleibt im Anschluss daran annähernd konstant. Auch hier scheint die Ablagerung von Koks einen positiven Einfluss auf die Selektivität des Katalysators zu nehmen, in Analogie zu Zeolith HZSM-5. Durch den Koks könnten auch hier aktive Zentren auf der äußeren Partikeloberfläche blockiert werden. Die Produktverteilung von Zeolith HZSM-57 nach circa 12 Stunden zeigt jedoch auch eine weitgehende Übereinstimmung mit der Produktverteilungen von Zeolith HZSM-22 nach 15 Minuten Laufzeit. Es ist folglich wahrscheinlicher, dass die 8-Ring-Porenkanäle in Zeolith HZSM-57 nach und nach blockiert werden. Dadurch verändert sich das Porensystem von einem zweidimensionalen hin zu einem quasi eindimensionalen Porensystem. Dies würde zu deutlich höheren sterischen Zwängen im Katalysator führen und damit zu einer Verbesserung der Formselektivität. Die vorliegenden Ergebnisse decken sich auch gut mit

den Erkenntnissen aus der Studie von Wang *et al.*, mit  $\text{Ca}^{2+}$ -modifizierten Ferrierit (FER) [138]. Auch hier hatte die Blockierung der 8-Ring-Porenkanäle des zweidimensionalen Porensystems von Ferrierit einen positiven Einfluss auf dessen Selektivität beim katalytischen Cracken (vgl. vorherigen Abschnitt).

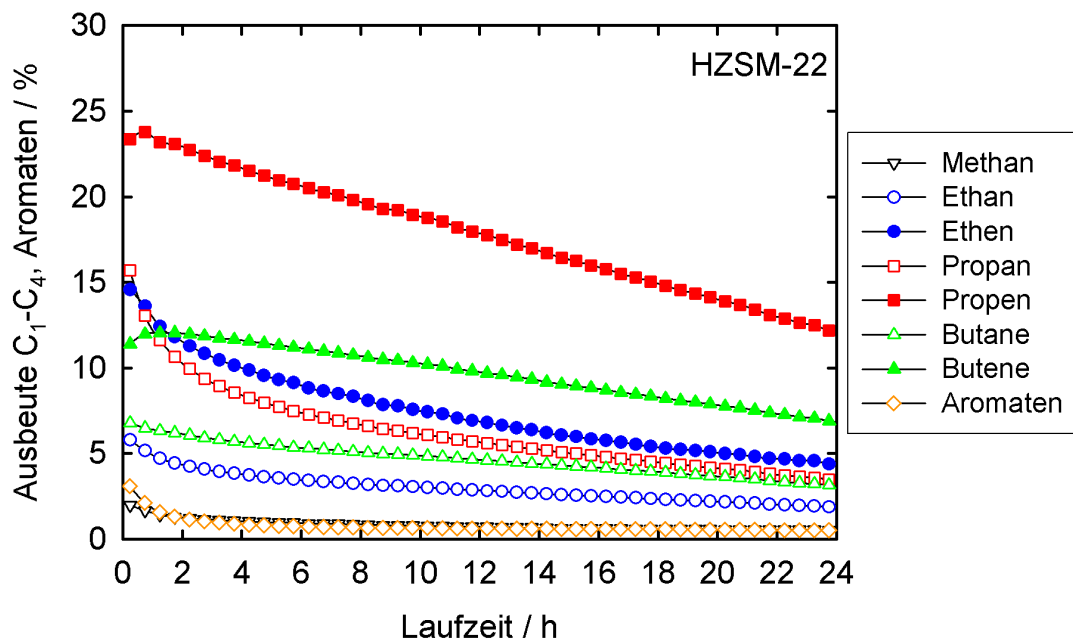


Abbildung 5.11: Ausbeuten (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> und Aromaten) in Abhängigkeit der Katalysator-Laufzeit für Zeolith HZSM-22 bei 500 °C.

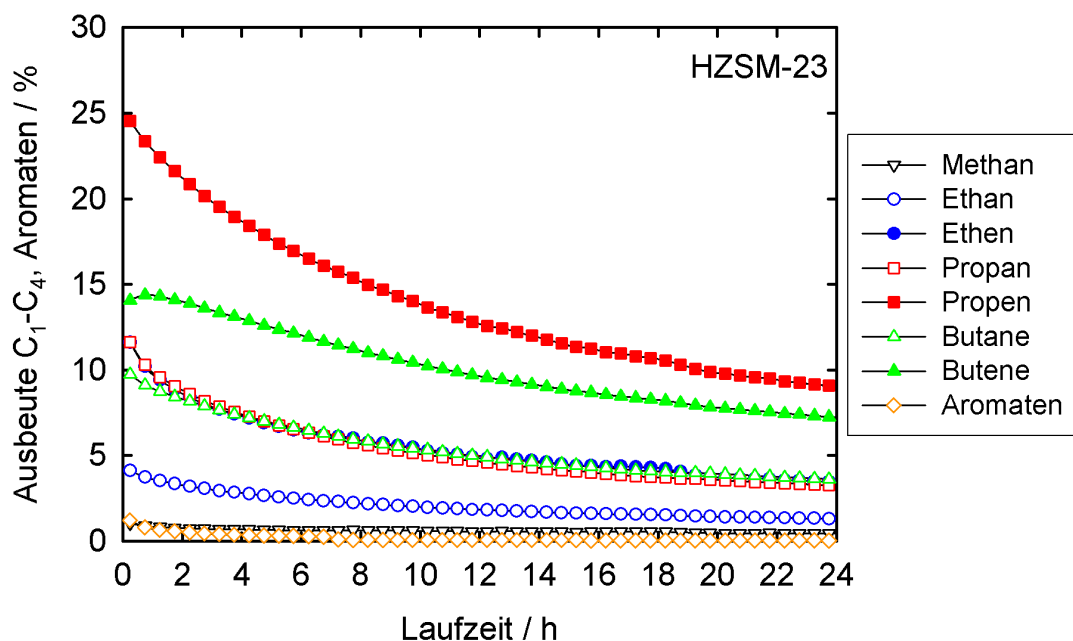


Abbildung 5.12: Ausbeuten (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> und Aromaten) in Abhängigkeit der Katalysator-Laufzeit für Zeolith HZSM-23 bei 500 °C.

Im Falle der beiden eindimensionalen Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 wird im Gegensatz zu den drei- und zweidimensionalen Zeolithen eine kontinuierlich abnehmende Ausbeute an Olefinen beobachtet. Dies trifft allerdings ebenso auf die Ausbeute an leichten Alkanen und an Aromaten zu. Die Desaktivierung der Katalysatoren verläuft zu schnell, als dass sich möglicherweise ein positiver Effekt durch die Koksablagerungen zeigen könnte, etwa durch Blockierung von aktiven Zentren auf der äußeren Partikeloberfläche. Auch kann kein positiver Effekt durch die Blockierung von Porenabschnitten analog zu Zeolith HZSM-5 und Zeolith HZSM-57 beobachtet werden. Aufgrund der eindimensionalen Porensysteme der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 werden die Poren durch eine Blockierung mit Koks vollständig desaktiviert. Dennoch produzieren beide Zeolithe auch nach 24 Stunden Laufzeit immer noch eine hohe Ausbeute an Propen und Butenen.

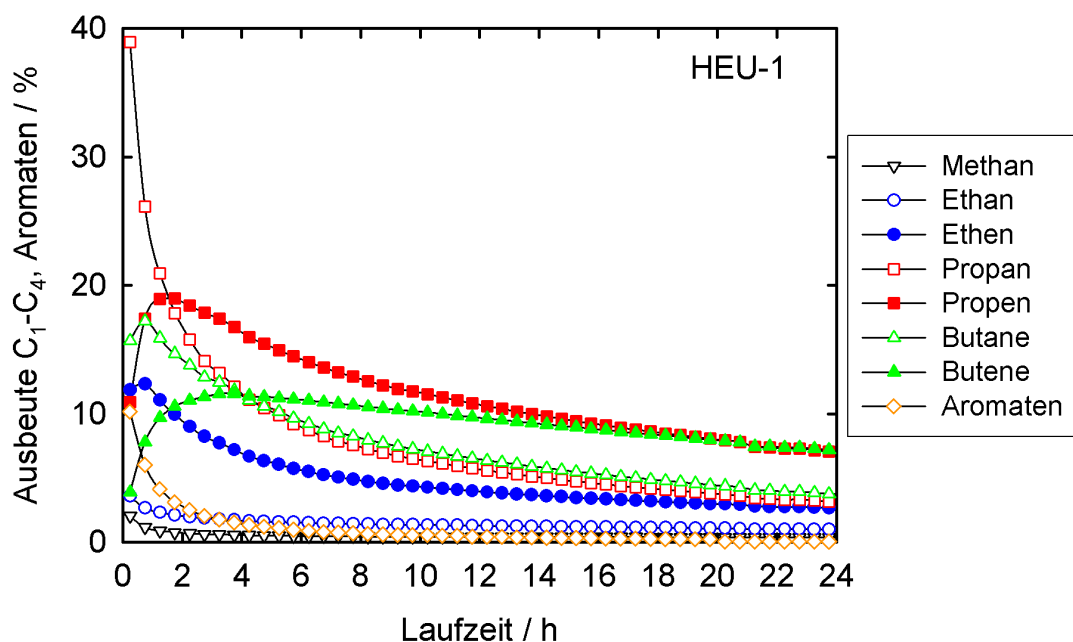


Abbildung 5.13: Ausbeuten (C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> und Aromaten) in Abhängigkeit der Katalysator-Laufzeit für Zeolith HEU-1 bei 500 °C.

Der Zeolith HEU-1 zeigt eine sehr interessante Änderung der Produktverteilung mit zunehmender Laufzeit. Die Ausbeute an Propan nimmt innerhalb der ersten vier Stunden Laufzeit sehr deutlich ab; sie sinkt insgesamt um fast 30 %. Ebenso nimmt die Ausbeute an Ethen, Butanen und Aromaten ab. Dagegen steigt die Ausbeute an Propen deutlich an und durchläuft ein Maximum von 19 % nach eineinhalb Stunden Laufzeit. Auch verdreifacht sich die Ausbeute an Butenen von 3,9 % auf über 11,5 %. Im späteren Verlauf sinken allerdings sowohl die Ausbeute an Propen als auch an Butenen wieder, aufgrund des weiter abnehmenden Umsatzes an *n*-Octan durch die starke Desaktivierung des Katalysators. Die

Ergebnisse deuten darauf hin, dass zunächst die 12-Ring-Seitentaschen im Porensystem von Zeolith HEU-1 durch hochmolekulare Verbindungen blockiert werden. Dies geschieht aufgrund der geringeren sterischen Restriktionen innerhalb der 12-Ring-Seitentaschen, weswegen dort auch größere Kohlenwasserstoffmoleküle gebildet werden können. Die 10-Ring-Poren hingegen scheinen zu diesem Zeitpunkt aber noch größtenteils passierbar zu sein. Verdeutlichen lässt sich dies anhand der Produktverteilung nach ca. 90 Minuten Laufzeit. Diese ist weitgehend vergleichbar mit der Produktverteilung des hier untersuchten Zeoliths HZSM-22 nach 15 Minuten Laufzeit. Nach Ablauf einer bestimmten Laufzeit unterdrückt der Zeolith HEU-1 effektiv bimolekulare Reaktionsmechanismen wie die Hydridtransfer-Reaktionen. Somit scheint durch die Blockierung der 12-Ring-Seitentaschen gewissermaßen ein lineares Porensystem in Zeolith HEU-1 zu entstehen, welches mit den Porensystemen der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 vergleichbar ist. Allerdings werden auch die 10-Ringporen zügig durch die fortschreitende Ablagerung von Koks deaktiviert.

### 5.2.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivität zu untersuchen, wurden einzelne Messungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 und 500 °C durchgeführt und nach 15 Minuten Laufzeit der Produktgasstrom analysiert. Die Ergebnisse hinsichtlich des Umsatzes  $X$  und der Selektivität  $S$  für Alkane und Olefine im Bereich der  $C_1$ - bis  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe sind in Abbildung 5.14 bis Abbildung 5.18 dargestellt.

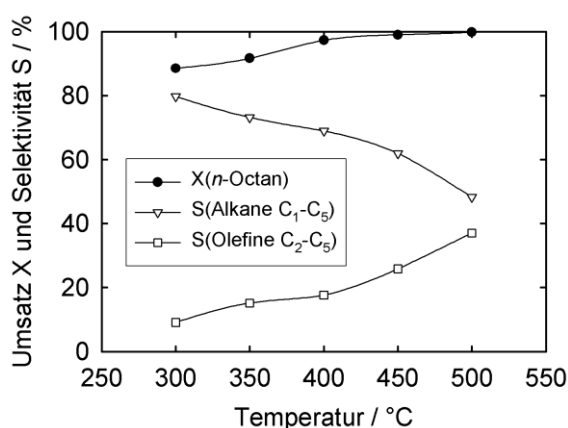


Abbildung 5.14: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-5 bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

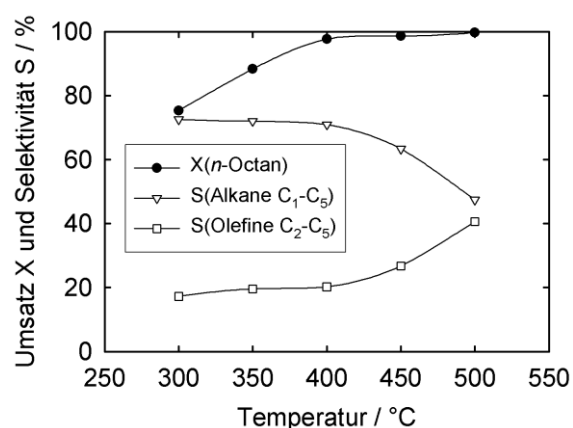


Abbildung 5.15: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-57 bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

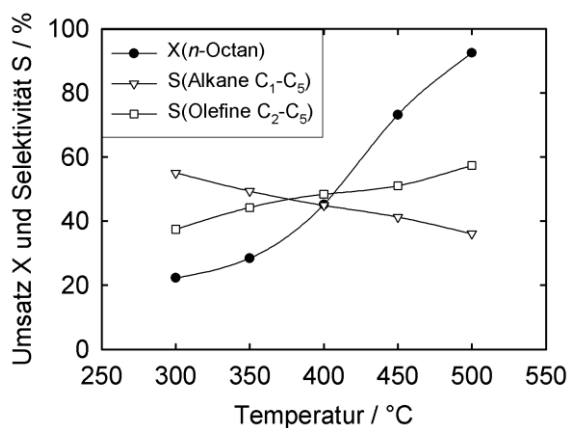


Abbildung 5.16: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-22 bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

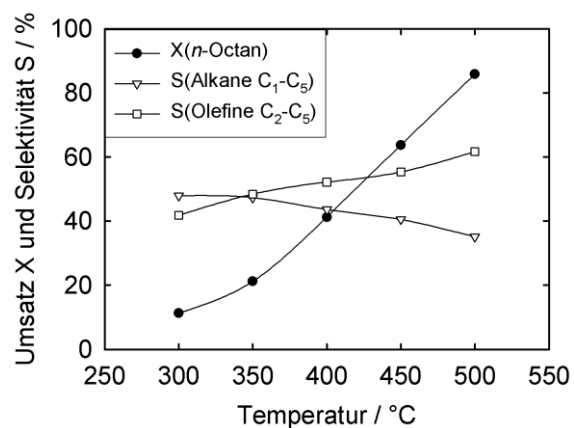


Abbildung 5.17: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-23 bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

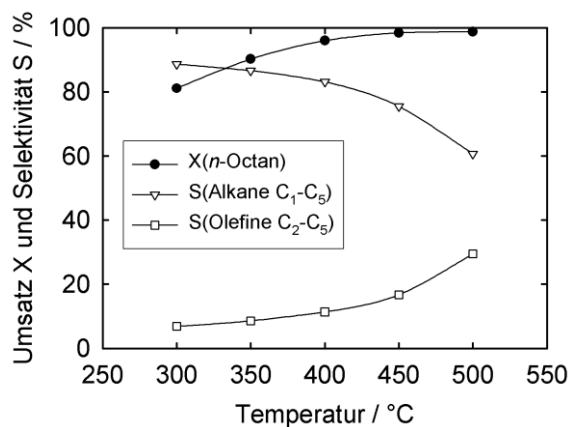


Abbildung 5.18: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HEU-1 bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Wie erwartet nimmt in allen Fällen der Umsatz an  $n$ -Octan mit steigender Reaktionstemperatur zu. Dies ist unter anderem auf die Thermodynamik des katalytischen Crackens zurückzuführen. Die Reaktion verläuft endotherm [72, 75]. Es kann folglich erwartet werden, dass mit steigender Reaktionstemperatur ein steigender Umsatz an  $n$ -Octan beobachtet wird. Jedoch wird die beobachtete Aktivität zusätzlich durch die Makrokinetik der Reaktion aufgrund der unterschiedlich schnellen Diffusion in den verschiedenen Porenarchitekturen stark beeinflusst. Insbesondere ist dies für die katalytischen Aktivitäten bei niedriger Reaktionstemperatur der Fall. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich für die beiden eindimensionalen Porensysteme der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 gegenüber den anderen untersuchten Strukturen. Für beide Zeolithe nimmt die Aktivität mit sinkender Reaktionstemperatur wesentlich stärker ab, als es für die Zeolithe

HZSM-5, HZSM-57 und HEU-1 der Fall ist. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist eine langsamere Porendiffusion in den beiden Zeolithen HZSM-22 und HZSM-23 aufgrund der eindimensionalen Porensysteme. Durch die niedrigere Reaktionstemperatur wird die Crackreaktion kinetisch gehemmt. Dies bedeutet, dass die Verweilzeit eines Moleküls an einem aktiven Zentrum zunimmt. Aufgrund ihres linearen Porensystems ohne Kreuzungspunkt oder Hohlräume sorgt dies im Falle von Zeolith HZSM-22 und Zeolith HZSM-23 dafür, dass die Pore blockiert wird, solange ein Molekül an einem aktiven Zentrum adsorbiert ist. Im Falle des zweidimensionalen Porensystems von Zeolith HZSM-57 bzw. dem dreidimensionalen Porensystem von Zeolith HZSM-5 können andere Reaktanden und Produkte im Porensystem die blockierten aktiven Zentren über die Kreuzungspunkte zwischen den einzelnen Porenkanälen umgehen. Im Falle von Zeolith HEU-1 wird dies durch die großen 12-Ring-Seitentaschen ermöglicht, wenngleich dies nicht gilt, wenn ein aktives Zentrum in den 10-Ring-Poren blockiert ist. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen ist zudem das bimolekulare Cracken dominierend, wie aus den Arbeiten von Haag und Dessau bekannt ist (siehe auch Kapitel 3.6) [70, 71, 75]. Der dafür nötige große Übergangszustand für die Hydridtransfer-Reaktionen wird dabei in den kleineren Porensystemen der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 entsprechend stärker gehemmt als in den deutlich geräumigeren Strukturen der Zeolithe HZSM-5, HZSM-57 und HEU-1. Auch dies hat einen starken Einfluss auf die Aktivität der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 bei niedriger Reaktionstemperatur.

Die beobachtete Selektivität zu ungesättigten Verbindungen nimmt in folgender Reihe zu: HEU-1 < HZSM-5 < HZSM-57 << HZSM-23  $\approx$  HZSM-22. Die Ergebnisse der Produktverteilung bei 500 °C (siehe Kapitel 5.2.2) bestätigen sich auch für niedrigere Reaktionstemperaturen. Im Falle der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 kann stets eine deutlich höhere Selektivität für Olefine festgestellt werden als dies der Fall für die anderen hier untersuchten Strukturen ist. Allerdings muss hier beachtet werden, dass die Selektivität auch durch den deutlich niedrigeren Umsatz an *n*-Octan bei Reaktionstemperaturen von 300 bis 400 °C zusätzlich positiv beeinflusst wird (siehe auch Kapitel 3.6) [75]. Dennoch erreichen beide Katalysatoren auch hohe Umsätze an *n*-Octan bei 450 – 500 °C und zeigen dabei weiterhin deutlich höhere Anteile an ungesättigten Verbindungen, im Vergleich zu den Zeolithen HZSM-5, HZSM-57 und HEU-1



### 5.3 Kapitelzusammenfassung

Die Untersuchung unterschiedlicher Porenarchitekturen zeigte deren starken Einfluss auf die Aktivität und die Produktverteilung beim katalytischen Cracken von *n*-Octan sowie deren Auswirkung auf die Laufzeitstabilität. Wie vor allem durch die Arbeiten von Haag und Dessau bekannt ist, fördern sterische Effekte eines Katalysators das monomolekulare Cracken, indem die größeren Übergangszustände im bimolekularen Cracken durch formselektive Effekte gehemmt werden. Bekannt aus der Literatur war, dass dies zum Beispiel auf die beiden wichtigsten Zeolithe eines kommerziellen FCC-Katalysators zutrifft, für Zeolith ZSM-5 gegenüber Zeolith Y [17, 20, 28, 39, 50, 70, 71, 75]. Die hier durchgeführten katalytischen Experimente haben gezeigt, dass sich dieser positive Effekt durch eine Steigerung der Formselektivität mit Wahl von schmäleren bzw. engeren Porenarchitekturen weiter ausbauen lässt. Der Fokus der Arbeit lag dabei auf mittelporigen 10-Ring-Zeolithen, da diese aus der Literatur bekanntermaßen eine höhere Formselektivität beim Cracken von Naphtha aufweisen als weitporige 12-Ring-Zeolithe und gleichzeitig das Problem durch Porendiffusion nicht so stark ausgeprägt ist wie bei engporigen 8-Ring-Zeolithen [95].

Die beiden eindimensionalen Porensysteme der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 zeigten bei höheren Reaktionstemperaturen um 500 °C deutlich gestiegene Ausbeuten an Propen und Butenen bei zeitgleich wesentlich geringeren Ausbeuten an Aromaten. Dies deutet auf eine signifikant gestiegene Bedeutung des monomolekularen Crackens für diese beiden Zeolithe hin. Untermauert wird dies durch die deutlich gestiegene Selektivität für nichtverzweigte Produkte, was sich am Verhältnis von *n*-Butan und *iso*-Butan gut belegen lässt. Auch erreichten beide Katalysatoren ebenso einen sehr hohen Umsatz an *n*-Octan bei 500 °C und konnten somit gut mit dem gewählten Referenzkatalysator HZSM-5 verglichen werden. Die Verringerung des Raumvolumens an den Kreuzungspunkten von 10 x 10 für Zeolith HZSM-5 auf 10 x 8 im Falle von Zeolith HZSM-57 sorgte für eine leichte Steigerung der Ausbeute an ungesättigten Verbindungen, bei vergleichbaren hohen Umsätzen an *n*-Octan selbst bei niedrigeren Reaktionstemperaturen. Die Erweiterung des Porendurchmessers bzw. des im Porensystem zur Verfügung stehenden Raumes durch die großen 12-Ring-Seitentaschen in Zeolith HEU-1 steigert die Bedeutung von Hydridtransfer-Reaktionen und damit von bimolekularem Cracken. Dies zeigte sich an der sinkenden Selektivität zu ungesättigten Verbindungen sowie der deutlichen Zunahme an verzweigten Produkten. Die Ergebnisse werden auch durch die Arbeiten anderer Arbeitsgruppen gestützt, die ebenfalls die Auswirkung der Porenarchitektur auf das katalytische Cracken diverser Kohlenwasserstoffe untersucht haben [87, 93-95] (siehe auch Kapitel 3.8).

Es zeigten sich auch negative Auswirkungen durch die eindimensionalen Porensysteme der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23. Zum einen deuten die geringen Umsätze bei niedriger Reaktionstemperatur um 300 °C auf eine langsamere Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren dieser Zeolithe gegenüber den zwei- bzw. dreidimensionalen Porensystemen hin. Zum anderen zeigte sich in den Laufzeitmessungen ein deutlich gesteigener Einfluss der Verkokung auf die Aktivität der drei Zeolithe mit eindimensionalem Porensystem. Zeolith HZSM-5 war durch sein dreidimensionales Porensystem erwartungsgemäß der laufezeitstabilste Katalysator, gefolgt vom zweidimensionalen Porensystem von Zeolith HZSM-57. Aufgrund des eindimensionalen Porensystems der Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 wird bereits beim Blockieren eines aktiven Zentrums bzw. eines Poreneingangs die gesamte Pore "desaktiviert". Im Falle von Zeolith HEU-1 kommt des Weiteren der Einfluss der 12-Ring-Seitentaschen in diesem Porensystem hinzu. Diese wirken als "trapping cages". Sie bieten ausreichend Platz zur Bildung höhermolekularer Verbindungen, etwa sperrigere Aromaten, die aufgrund ihrer sterischen Größe nicht mehr durch die deutlich kleineren 10-Ring-Poren aus dem Katalysator diffundieren können und in ihm als Koks verbleiben.

Durch die Desaktivierung durch Koksablagerungen konnten allerdings zum Teil auch positive Effekte auf die Produktverteilungen beobachtet werden. Im Falle des dreidimensionalen Zeoliths HZSM-5 und des zweidimensionalen Zeoliths HZSM-57 ergibt die Blockierung von aktiven Zentren auf der äußeren Partikeloberfläche bzw. die Blockierung einzelner Porenabschnitte eine Steigerung der formselektiven Wirkung des Katalysators und damit verbunden eine gestiegene Bedeutung des monomolekularen Crackens. Dadurch wurden steigende Ausbeute an Propen und an Butenen mit fortschreitender Reaktionslaufzeit beobachtet. Hingegen wurden für die beiden eindimensionalen Zeolithe HZSM-22 und HZSM-23 aufgrund der zügigen Desaktivierung der beiden Katalysatoren durch deren eindimensionale Porensysteme kein positiver Effekt auf die Produktverteilung festgestellt. Die Veränderung der Selektivität von Zeolith HEU-1 zeigte, dass vor allem die 12-Ring-Seitentaschen der Porenstruktur zügig blockiert werden. Die 10-Ring-Poren hingegen scheinen zunächst noch passierbar zu sein. Dadurch verhielt sich der Zeolith HEU-1 nach einer gewissen Zeit analog zu den linearen Porensystemen der Zeolithe HZSM-22 oder HZSM-23 und unterdrückte ebenso effektiv bimolekulare Reaktionen. Dies verschob die Selektivität von Zeolith HEU-1 weg von gesättigten Verbindungen und Aromaten hin zu den leichten Olefinen. Jedoch werden auch die 10-Ring-Poren im Anschluss ebenfalls zügig desaktiviert, wodurch die Ausbeuten an leichten Olefinen wieder abnahmen.

## 6 Einfluss des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf das katalytische Cracken

Kapitel 5 zeigte den deutlichen Einfluss der Porenarchitektur auf die Produktverteilung und das Desaktivierungsverhalten beim katalytischen Cracken auf. Von den drei untersuchten eindimensionalen Porenstrukturen ermöglichten sowohl Zeolith HZSM-22 als auch Zeolith HZSM-23 gute Ergebnisse und eine hohe Selektivität für Propen. Zeolith HZSM-22 wurde für die weitergehende Untersuchung ausgewählt, aufgrund des besseren Laufzeitverhaltens gegenüber Zeolith HZSM-23. Um den Einfluss des Aluminiumgehalts ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ) zu untersuchen, wurden durch Variation der zugegebenen Menge an Aluminium in der Synthese verschiedene  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse für die Zeolithe HZSM-5 und HZSM-22 von 25 bis circa 100 hergestellt. Der Zeolith HZSM-22 mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 94 wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. Sascha Follmann zur Verfügung gestellt. Die Katalysatoren wurden mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, Stickstoff-Physisorption, Rasterelektronenmikroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie sowie Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) charakterisiert. Untersucht wurden die Katalysatoren hinsichtlich ihres Laufzeit- bzw. Desaktivierungsverhaltens sowie ihrer Produktverteilungen bei 500 °C und der Aktivität bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

### 6.1 Charakterisierung von Zeolith HZSM-5

In Tabelle 6.1 sind die spezifischen Oberflächen und die spezifischen Porenvolumina sowie das ermittelte  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und die Größe der Kristallite aufgelistet. Die Ergebnisse der spezifischen Oberfläche sowie des spezifischen Porenvolumens befinden sich für alle Materialien stets in einem typischen Bereich für Zeolith ZSM-5 in der Brønsted-sauren Form.

Tabelle 6.1: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina,  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse und Größe der Kristallite von Zeolith HZSM-5 in der Brønsted-sauren Form.

HZSM-5	A	B	C	D
$A_{\text{spez., BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	430	480	415	470
$V_{\text{spez.}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,20	0,22	0,31	0,25
$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	24	51	76	100
Kristallitgröße / $\mu\text{m}$	1-2	2	<1	<1

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der hergestellten HZSM-5-Katalysatoren mit unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen sind in Abbildung 6.1 gezeigt. In allen Fällen zeigen die Diffraktogramme eine gute Übereinstimmung mit den von der IZA publizierten Spektren [128].

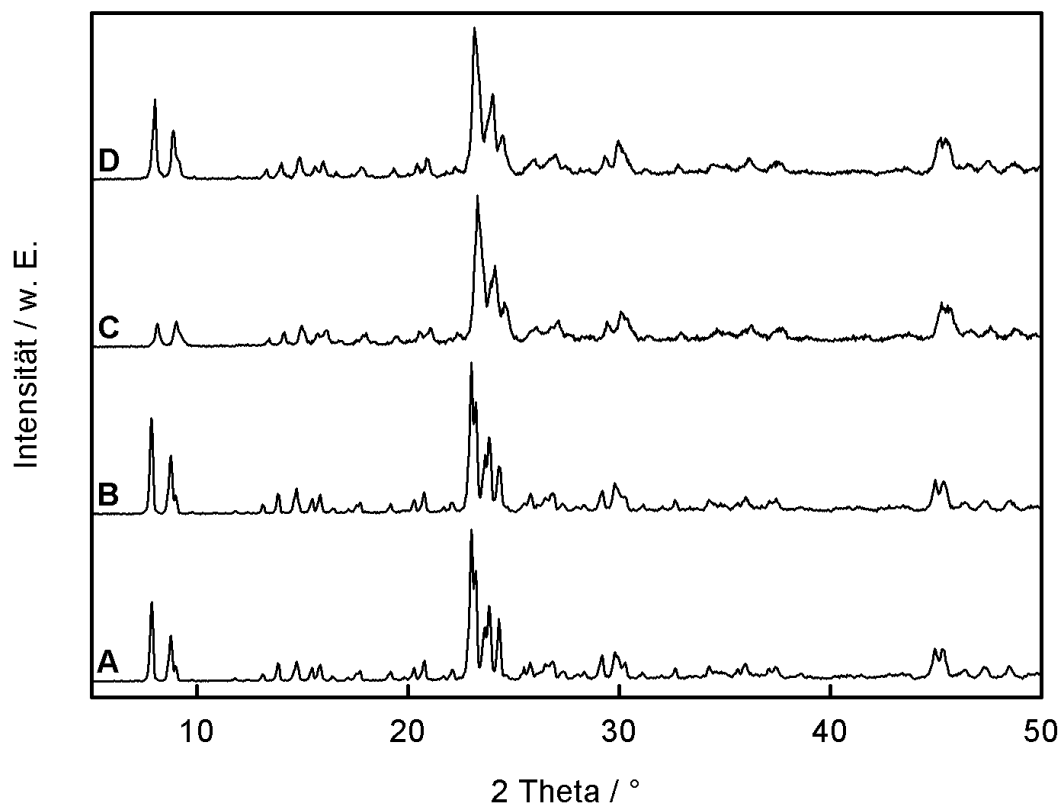


Abbildung 6.1: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith HZSM-5 in der Brønsted-sauren Form, mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = \mathbf{A} 24, \mathbf{B} 51, \mathbf{C} 76, \mathbf{D} 100$ .

Im Falle von Zeolith HZSM-5 variierte die Größe der Kristallite nur leicht im Bereich von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  für unterschiedliche Aluminiumgehalte, allerdings entstanden nicht in allen Fällen die bekannte Kristallitmorphologie mit hexagonalen Prismen, sondern auch Chargen mit einer unregelmäßigen Kristallitform. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen befinden sich in Abbildung 6.2.

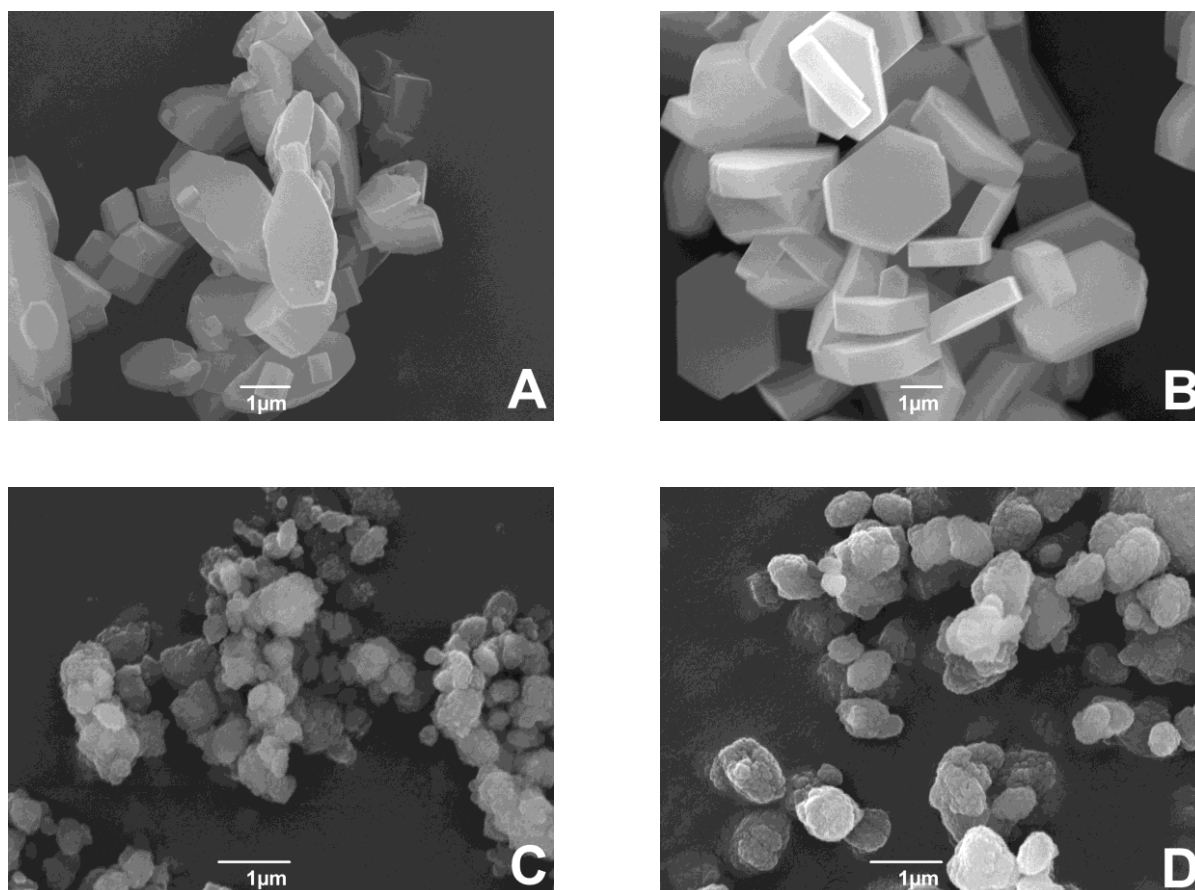


Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith HZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 25 (**A**), 51 (**B**), 76 (**C**) und 100 (**D**).

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 6.3) zeigen in Abhängigkeit vom  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zum Teil deutliche Unterschiede im relativen Verhältnis von Silanolgruppen zu Brønsted-sauren Zentren. Den Signalen bei 0,8, 2,5 und 2,9 ppm werden endständige Silanolgruppen, z.B. an der äußeren Kristallitoberfläche sowie Strukturdefekte zugeordnet. Bei den beiden höheren  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse 76 (**C**) und 100 (**D**) wird jeweils ein weiteres schwach ausgeprägtes Signal bei 1,7 ppm festgestellt. Auch hierbei dürfte es sich um ein Signal der Silanolgruppen handeln.

Die Signale bei 3,3 bzw. 3,4 ppm deuten auf Aluminiumhydroxidgruppen am Nicht-Gerüstaluminium hin. Die Brønsted-sauren Zentren sind den Signalen bei 4,9 bzw. 5,4 ppm zugeordnet sowie im Falle der  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse 76 (**C**) und 100 (**D**) den Signalen bei 6,4 bzw. 7,2 ppm. Letztere sind für die  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse 26 (**A**) und 51 (**B**) eventuell nur als leichte Schulter der Signale bei 4,9 und 5,4 ppm vorhanden und daher nicht deutlich erkennbar. Wie zu erwarten ist nimmt die Signalfäche der Brønsted-sauren Zentren mit

steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ab bzw. nimmt in Relation gesehen das Signal für Silanolgruppen deutlich zu. [129, 130].

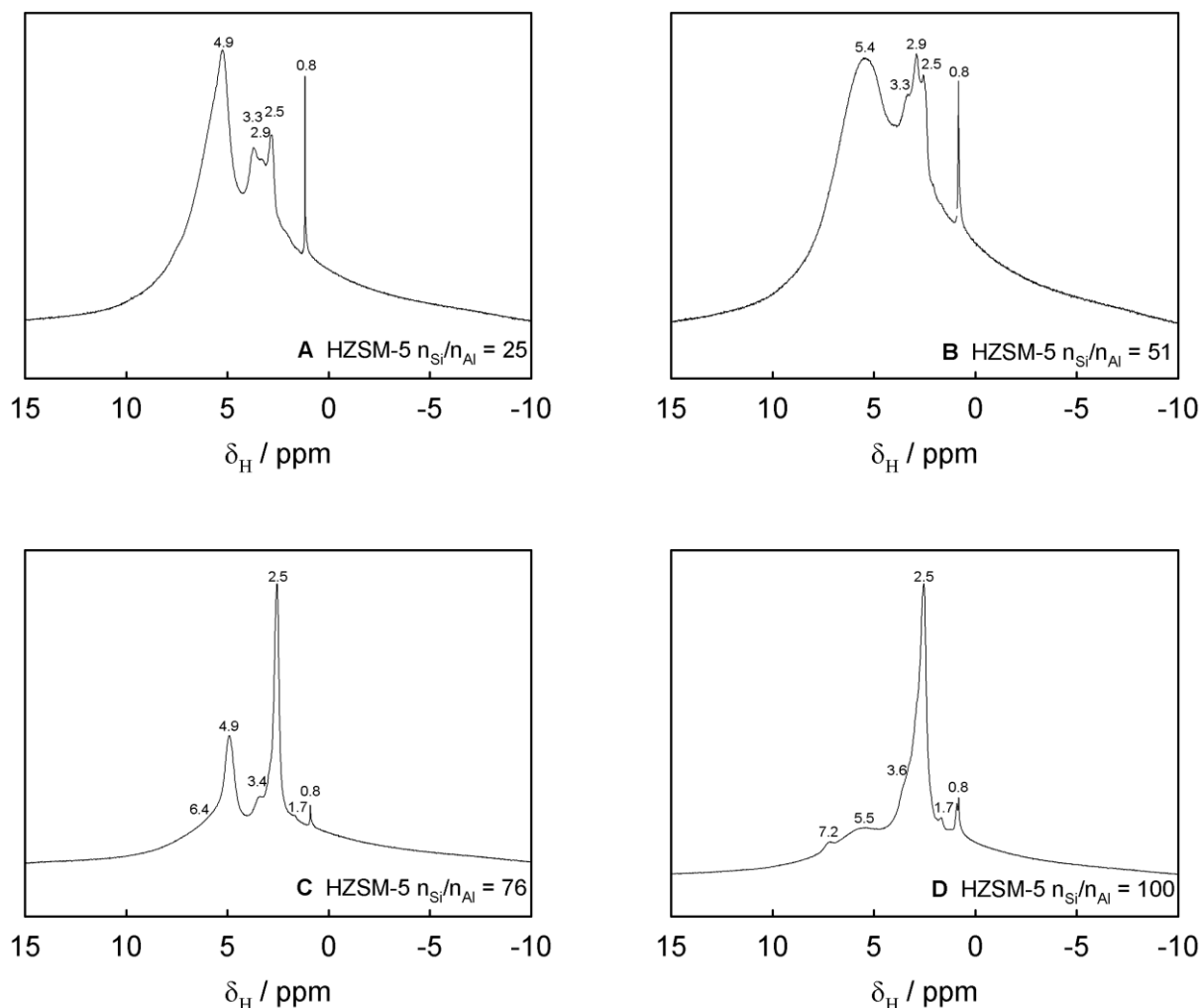


Abbildung 6.3:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 25 (A), 51 (B), 76 (C) und 100 (D).

Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 6.4 belegen die gute Qualität der hergestellten Katalysatoren. Es wird jeweils nur ein schwaches Signal bei 0 ppm festgestellt, welches charakteristisch für oktaedrisch-kordiniertes Aluminium, also Nicht-Gerüstaluminium ist. Das Signal für tetraedrisch-kordiniertes Aluminium, also Aluminium in T-Positionen des Zeolithgerüsts ist bei 53 bis 65 ppm hingegen deutlich erkennbar. Für alle vier untersuchten Katalysatoren wird ein sehr hoher Anteil an Gerüstaluminium festgestellt (97 bis 99 %) [129, 130].

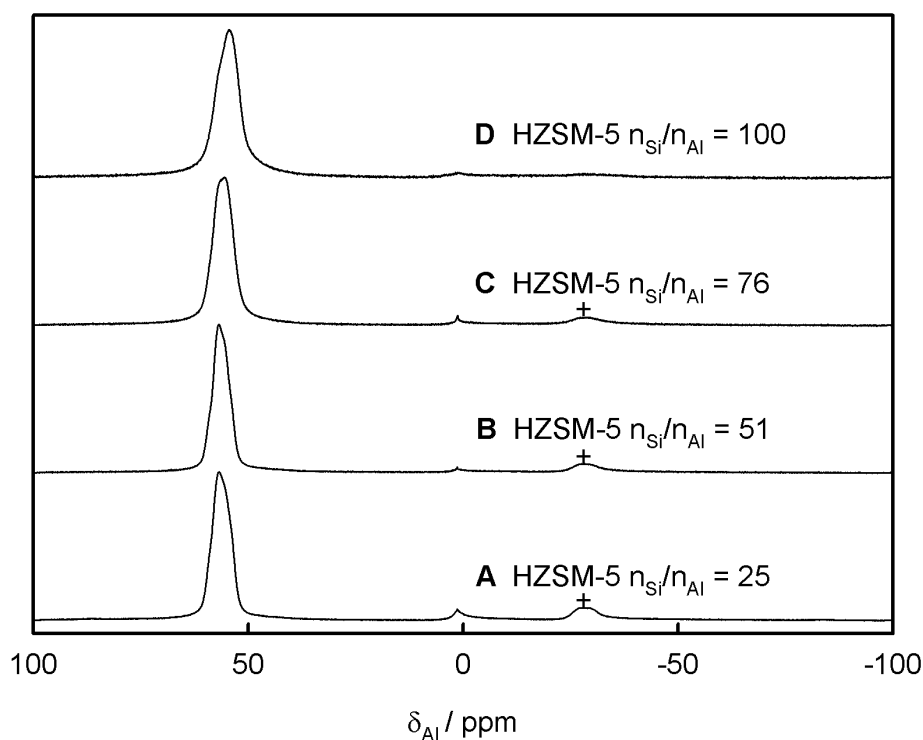


Abbildung 6.4:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 25 (**A**), 51 (**B**), 76 (**C**) und 100 (**D**). Rotationsseitenbanden sind mit Plus markiert.

In den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 6.5 sind für alle hier untersuchten  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse stets drei Signale zu beobachten. Für Silizium-T-Positionen mit vier Silizium-Nachbarn werden Signale bei -115 und -112 ppm beobachtet. Dem schwachen Signal bei -106 ppm können Silizium-T-Positionen mit einem Aluminium-Nachbarn und drei Silizium-Nachbarn zugeordnet werden. Die Fläche dieses Signals nimmt dabei mit sinkendem Aluminiumgehalt erwartungsgemäß ab. Durch den niedrigen Aluminiumgehalt in den Zeolithen wurden keine Signale für Silizium-T-Positionen mit zwei oder mehr Aluminiumatomen in direkter Nachbarschaft beobachtet [129, 130].

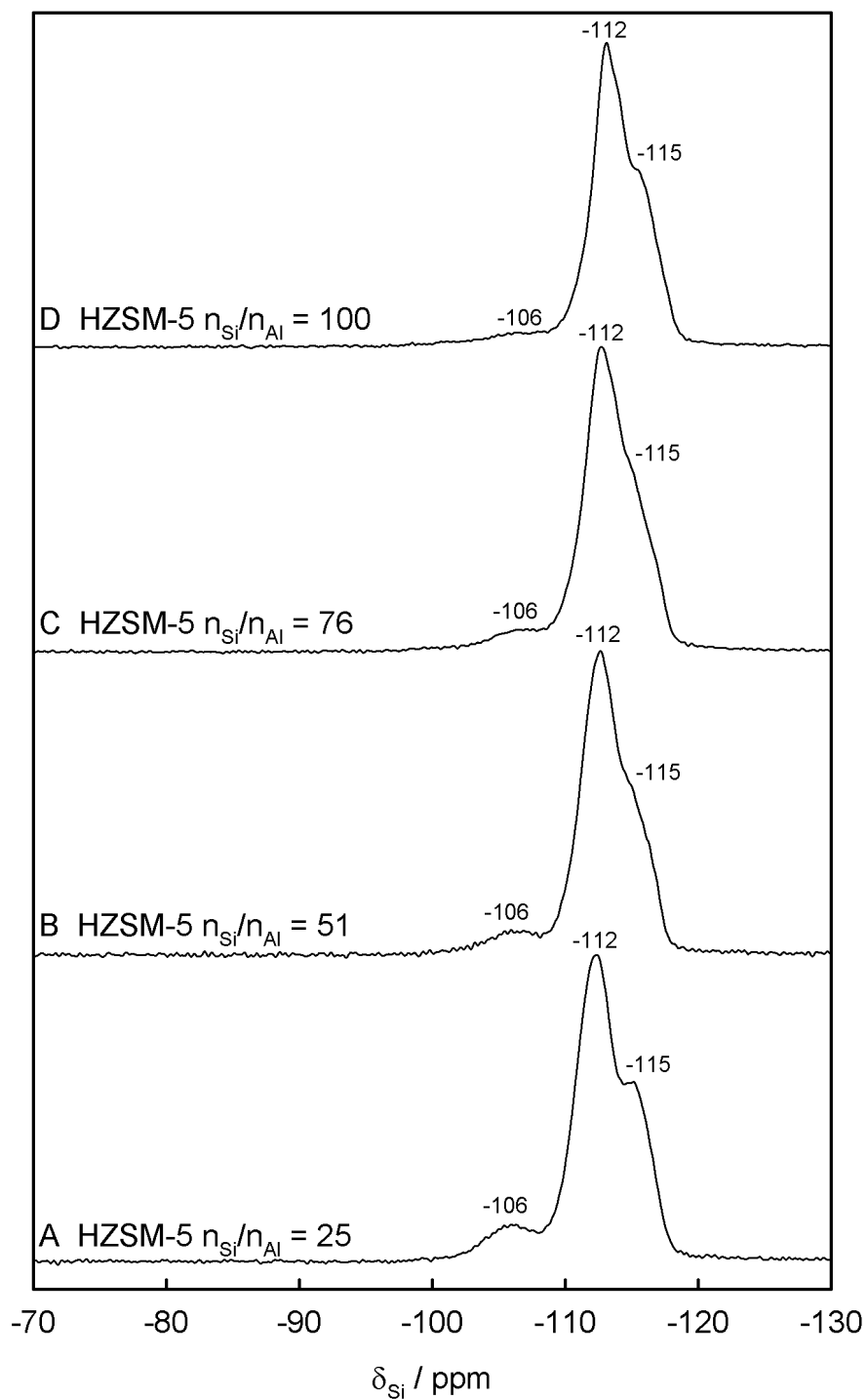


Abbildung 6.5:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 25 (A), 51 (B), 76 (C) und 100 (D).



## 6.2 Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten

### 6.2.1 Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C

Um den Einfluss des  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisses in Zeolith HZSM-5 auf die Aktivität und Produktverteilung beim katalytischen Cracken von *n*-Octan beurteilen zu können, wurden zunächst Laufzeitmessungen über einen Zeitraum von 24 Stunden bei 500 °C und einer *WHSV* von  $0,33 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Diese sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Analytik des Produktstromes erfolgte im Intervall von 30 Minuten, beginnend nach 15 Minuten Laufzeit für den ersten Messpunkt. Die in Abbildung 6.7 und in Tabelle 6.2 dargestellte Produktzusammensetzung wurde aus der Analytik der ersten Probenahme, d.h. nach 15 Minuten Katalysatorlaufzeit, gewonnen.

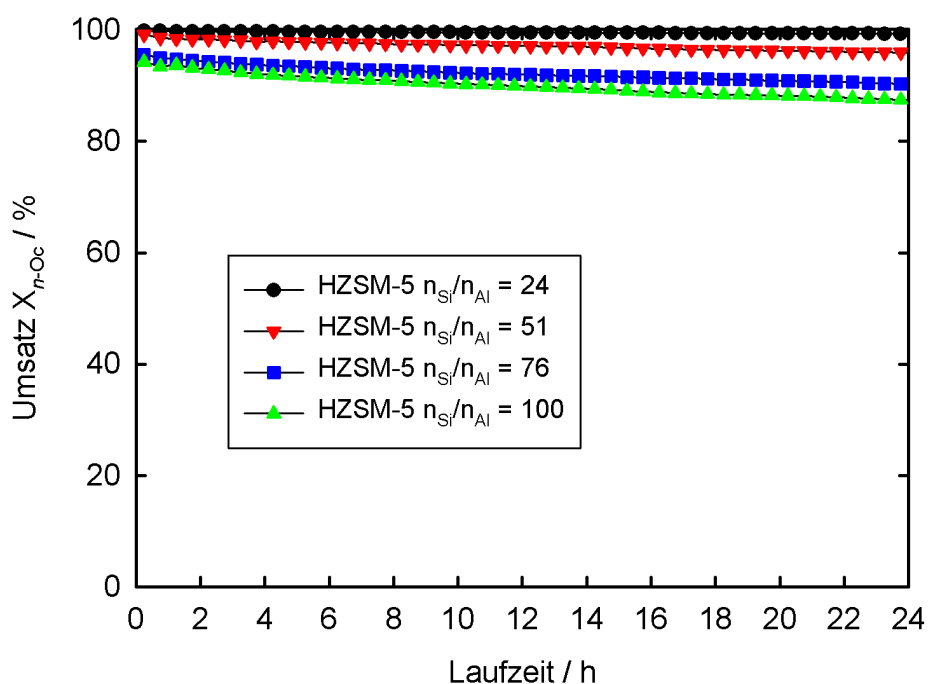


Abbildung 6.6: Laufzeitverhalten für Zeolith HZSM-5 bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  in Abhängigkeit des Aluminiumgehaltes, mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 24 (schwarz), 51 (rot), 76 (blau) und 100 (grün).

Die Ergebnisse der Laufzeitmessung zeigen für alle untersuchten  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisse eine hohe Aktivität der HZSM-5-Proben, die mit einem relativ stabilen Laufzeitverhalten verbunden ist. Dies liegt wahrscheinlich im dreidimensionalen Porensystem der MFI-Struktur begründet. Jedoch ist eine leichte Desaktivierung für die Katalysatoren mit  $n_{Si}/n_{Al} = 51$ , 76 und 100 zu beobachten. Im Gegensatz hierzu zeigt der Katalysator mit dem höchsten hier

untersuchten Aluminiumgehalt mit  $n_{Si}/n_{Al} = 24$  keinen merklichen Verlust an Aktivität. Des Weiteren lässt sich eine leichte Abnahme der Aktivität zu Beginn der Messungen mit sinkender Anzahl an aktiven Zentren beobachten. Diese nimmt von  $n_{Si}/n_{Al} = 24$  mit 99,8 % Umsatz auf 94,3 % für  $n_{Si}/n_{Al} = 100$  ab. Der direkte Zusammenhang zwischen dem Umsatz beim katalytischen Cracken und der Anzahl aktiver Zentren im Katalysator wurde bereits von mehreren Gruppen bestätigt [90, 98, 99]. Im vorliegenden Fall werden für den Zeolith HZSM-5 mit allen untersuchten  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen sehr hohe und gleichzeitig laufzeitstabile Aktivitäten beobachtet.

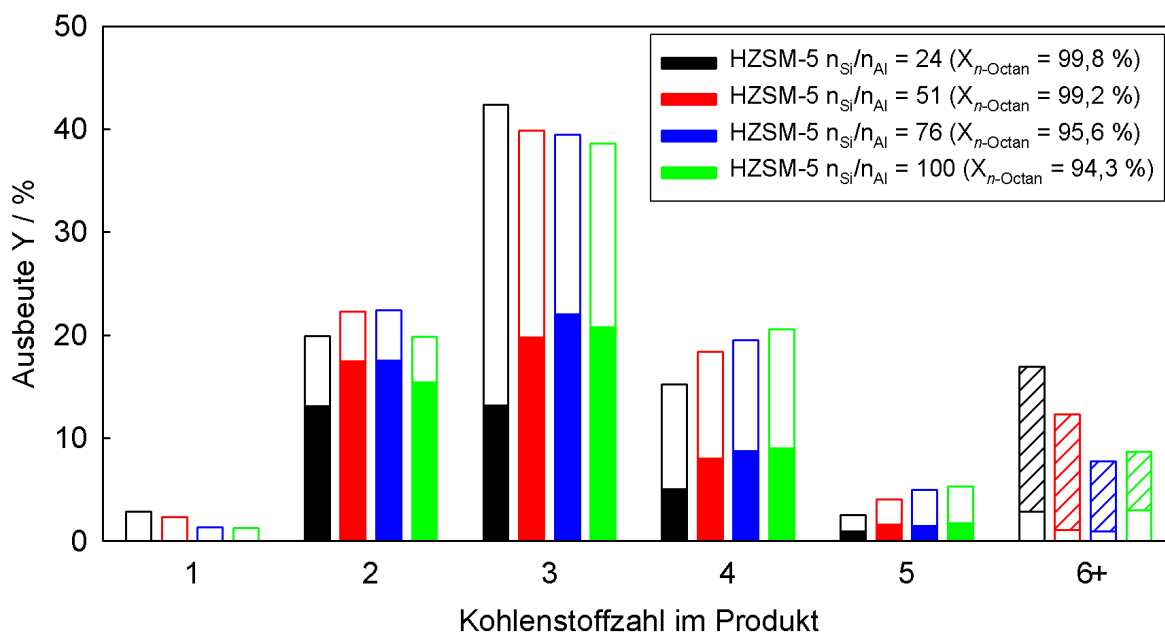


Abbildung 6.7: Produktverteilung für Zeolith HZSM-5 bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  in Abhängigkeit des Aluminiumgehaltes, mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 24 (schwarz), 51 (rot), 76 (blau) und 100 (grün) (Balken: voll = Olefine, leer = Alkane, schraffiert = Aromaten).

Die Produktverteilung (Abbildung 6.7 und Tabelle 6.2) zeigt für HZSM-5 eine merkliche Zunahme der Ausbeute an leichten Olefinen im Bereich der  $C_2$ - bis  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe mit abnehmendem Aluminiumgehalt. Zeitgleich nimmt die Ausbeute an Aromaten wie Benzol und Toluol deutlich ab. Dies gilt mit Ausnahme des HZSM-5-Katalysators mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 100, bei dem eine leichte Abnahme der Ausbeute an Ethen und Propen gegenüber HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 76$  beobachtet wird. Auch zeigt dieser Katalysator eine leicht gestiegene Ausbeute an  $C_{6+}$ -Produkten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die geringe Anzahl aktiver Zentren langkettige Kohlenwasserstoffe nur einmalig monomolekular gecrackt werden und anschließend aus dem Zeolith diffundieren, bevor sie Kontakt zu einem weiteren aktiven Zentrum haben. Möglicherweise fördert das  $n_{Si}/n_{Al}$ -

Verhältnis von 100 aber auch indirekt Oligomerisierungsreaktionen von Olefinen zu  $\text{C}_{6+}$ -Produkten. Diese könnten zwar gebildet werden, aber aufgrund der niedrigen Anzahl an aktiven Zentren sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass diese erneut gecrackt werden, bevor sie aus dem Zeolith diffundieren. Die geringere Anzahl an aktiven Zentren scheint insgesamt zu einer gestiegenen Bedeutung von monomolekularen Reaktionen zu führen. Dies führt letztendlich zu der beobachteten gesteigerten Ausbeute an ungesättigten nicht-aromatischen Verbindungen mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Die Ergebnisse zeigen, dass Hydridtransfer-Reaktionen und Folgereaktionen der gebildeten leichten Olefine durch eine niedrige Anzahl an aktiven Zentren unterdrückt bzw. weniger wahrscheinlich werden [144]. Dies betrifft insbesondere die Ausbeute an Propen und Butenen, da vor allem diese Olefine in Folgereaktionen zu Aromaten umgesetzt werden können [54, 144]. Der Vergleich der Ausbeuten an Olefinen gegenüber den Ausbeuten an Paraffinen im Bereich  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$  zeigt, dass sich das Verhältnis aus beiden verdoppelt bei einer Verringerung des Aluminiumgehaltes von  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 26$  auf 51. Bei einer weiteren Abnahme des Aluminiumgehaltes bleibt das Verhältnis der Ausbeuten jedoch annähernd konstant. Es scheint, als ob im Falle von HZSM-5 ab einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 51 und darüber die Wasserstoffübertragungsreaktionen nicht mehr stärker unterdrückt werden bzw. sich der Effekt einer sinkenden Anzahl an aktiven Zentren nicht mehr so deutlich auswirkt, wie es noch bei höheren Aluminiumgehalten der Fall ist.

Ähnliche Ergebnisse bzw. eine vergleichbare Interpretation wurden zum Beispiel von Lu *et al.* berichtet [139]. Sie untersuchten die Zeolithe HZSM-5, Fe/HZSM-5 und Cr/HZSM-5 mit unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen als Katalysatoren beim katalytischen Cracken von  $\text{C}_4$ -Alkanen. Für Zeolith HZSM-5 wurden  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von 25 bis 150 untersucht. Es zeigte sich auch hier eine leichte Abnahme der Aktivität mit sinkender Anzahl an aktiven Zentren. Zudem konnte auch eine Zunahme der Selektivität für Olefine und eine Abnahme der Selektivität für Aromaten beobachtet werden. Dies deckt sich sehr gut mit den hier erhaltenen Ergebnissen. Auch Abrevaya [140] und Zhu *et al.* [141] berichten in ihren Arbeiten von vergleichbaren Beobachtungen und interpretierten sie analog.

Tabelle 6.2: Produktverteilung bzw. Ausbeuten für Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 24, 51, 76 und 100 bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$ .

$n_{Si}/n_{Al}$	24	51	76	100
Umsatz $X$ / %	99,8	99,2	95,6	94,3
$Y(\text{Methan})$ / %	2,8	2,3	1,4	1,3
$Y(\text{Ethan})$ / %	6,8	4,9	4,9	4,4
$Y(\text{Ethen})$ / %	13,1	17,4	17,6	15,5
$Y(\text{Propan})$ / %	29,2	20,1	17,4	17,8
$Y(\text{Propen})$ / %	13,3	19,8	22,1	20,8
$Y(\text{iso-Butan})$ / %	4,3	3,7	2,3	3,1
$Y(\text{n-Butan})$ / %	5,9	6,7	8,4	8,4
$Y(\text{t-2-Buten})$ / %	1,4	2,1	2,3	2,4
$Y(\text{1-Buten})$ / %	0,6	1,0	1,2	1,2
$Y(\text{iso-Buten})$ / %	2,1	3,3	3,7	3,8
$Y(\text{c-2-Buten})$ / %	0,9	1,5	1,6	1,6
$Y(\text{Pentane})$ / %	1,5	2,4	3,4	3,5
$Y(\text{Pentene})$ / %	1,0	1,6	1,6	1,8
$Y(\text{C}_{6+})$ / %	2,8	1,0	0,9	3,0
$Y(\text{Benzol})$ / %	4,2	3,1	1,9	1,5
$Y(\text{Toluol})$ / %	9,9	8,1	4,9	4,2
$\frac{Y(n - \text{Butan})}{Y(\text{iso} - \text{Butan})}$	1,4	1,8	3,6	2,7
$\frac{Y(\text{C}_{2-4} - \text{Olefine})}{Y(\text{C}_{2-4} - \text{Paraffine})}$	0,6	1,2	1,4	1,3
$\frac{m_{Koks}}{m_{Zeolith}}$ / Gew.%	1,2	1,0	1,1	1,6

Trotz der unterschiedlichen Aktivitäten und beobachteten Produktverteilungen, insbesondere hinsichtlich der Ausbeute an Aromaten, kann in allen Fällen eine vergleichbare Menge an Koks nach 24 Stunden Laufzeit festgestellt werden. Einzig der Zeolith mit einem Verhältnis von  $n_{Si}/n_{Al} = 100$  weist eine geringfügig höhere Beladung an Koks auf. Im Zusammenhang mit der höheren Ausbeute an nicht-aromatischen  $C_{6+}$ -Produkten könnte es sich bei den Koksablagerungen auch zum Teil um langkettige Paraffine handeln, die im Porensystem zurückbleiben und weniger um polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Koksablagerungen auf der äußeren Kristallitoberfläche. Allerdings ergab die thermogravimetrische Analyse keinen eindeutigen Hinweis darauf. Für alle vier Materialien liegt die maximale differentielle Massenabnahme bzw. der maximale Wärmefluss im Bereich um 530 bis 550 °C Verbrennungstemperatur.

In Abbildung 6.8 bis 6.11 sind die Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzeit für die vier in dieser Arbeit untersuchten  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisse von Zeolith HZSM-5 dargestellt. Die Ergebnisse für den Katalysator mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 24 wurden bereits im vorhergehenden Kapitel 5 eingehend erläutert. Daher sollen sie an dieser Stelle nur noch einmal kurz zusammengefasst werden:

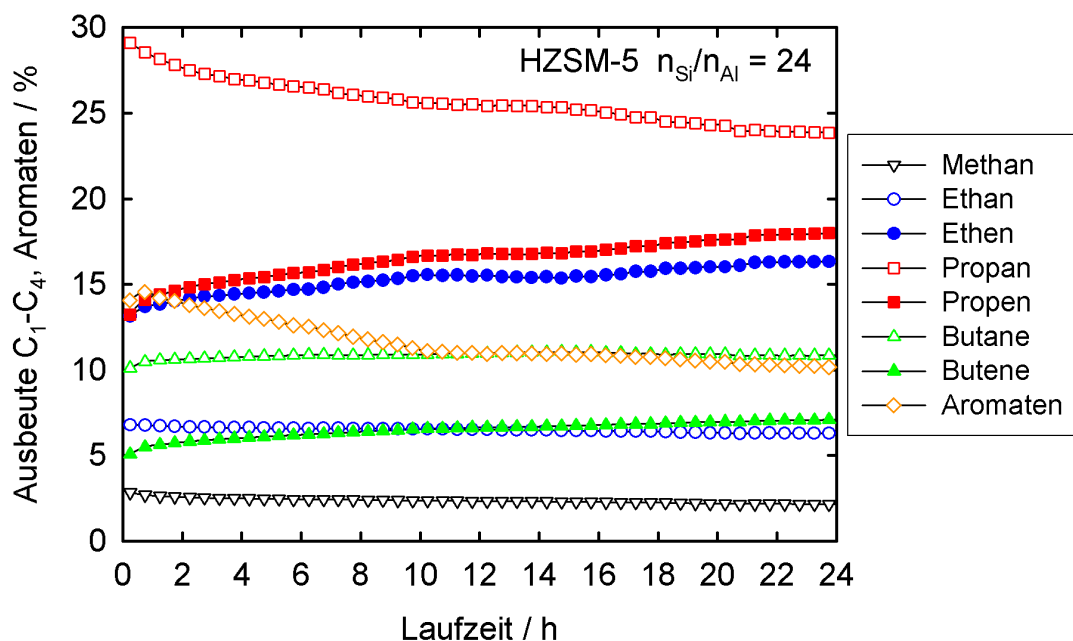


Abbildung 6.8: Ausbeuten ( $C_1$ - $C_4$  und Aromaten) für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 24$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

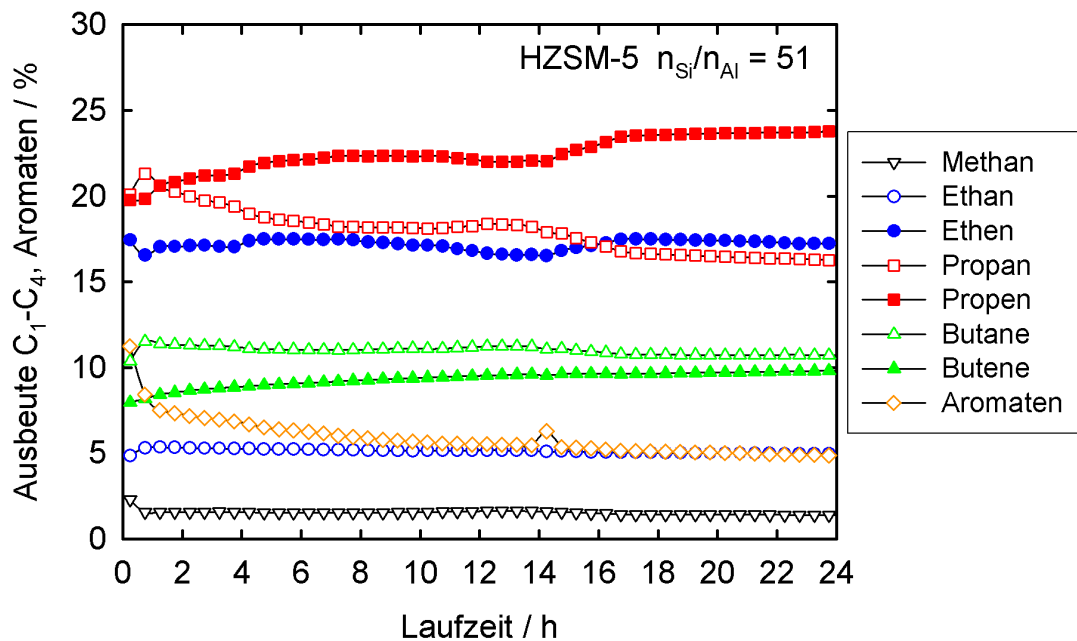


Abbildung 6.9: Ausbeuten ( $C_1$ - $C_4$  und Aromaten) für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 51$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

Für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 24$  wird mit fortschreitender Katalysatorlaufzeit eine steigende Ausbeute an kurzkettingen Olefinen beobachtet. Zeitgleich nimmt die Ausbeute an Alkanen und an Aromaten deutlich ab. Grund hierfür könnte eine fortschreitende Blockierung einzelner Porenabschnitte im Katalysator sein. Hierdurch könnte sich die Formselektivität der Porenkanäle verstärken und bimolekulare Reaktionsmechanismen wie Hydridtransfer-Reaktionen stärker gehemmt werden. Zudem könnte die Blockierung von aktiven Zentren auf der äußeren Partikeloberfläche durch Koksablagerungen die Selektivität des Katalysators zusätzlich verbessern. Diese Interpretation kann analog auf die Ergebnisse von Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 51$  übertragen werden. Auch hier wird eine Zunahme der Ausbeute an Propen und eine Abnahme der Ausbeute an Propan mit fortschreitender Reaktionslaufzeit beobachtet. Ebenso verringert sich die Ausbeute an Aromaten deutlich.

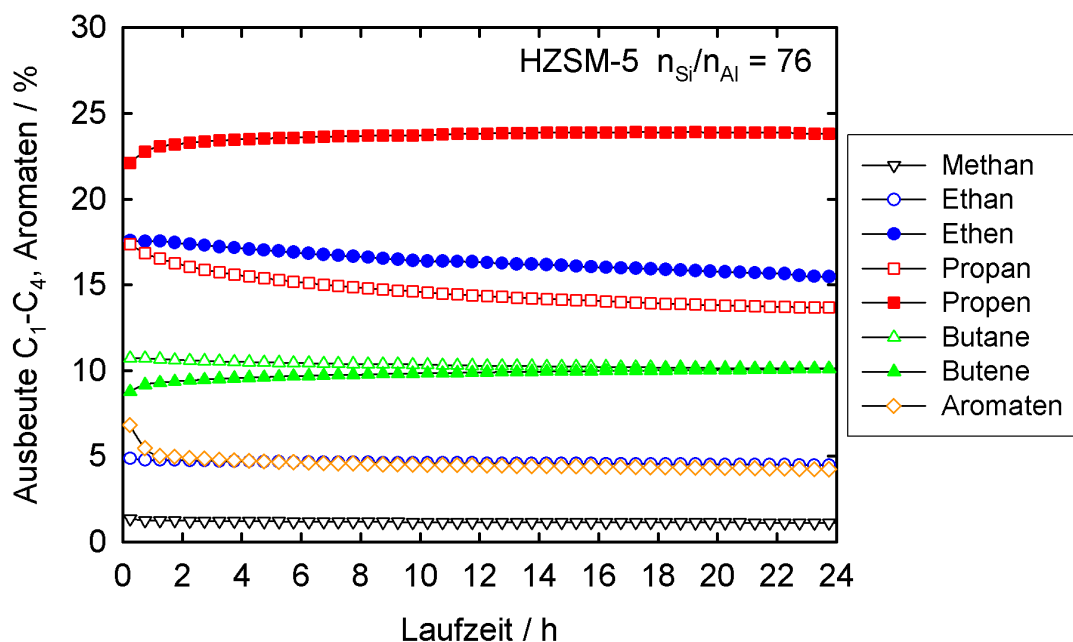


Abbildung 6.10: Ausbeuten (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> und Aromaten) für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 76$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

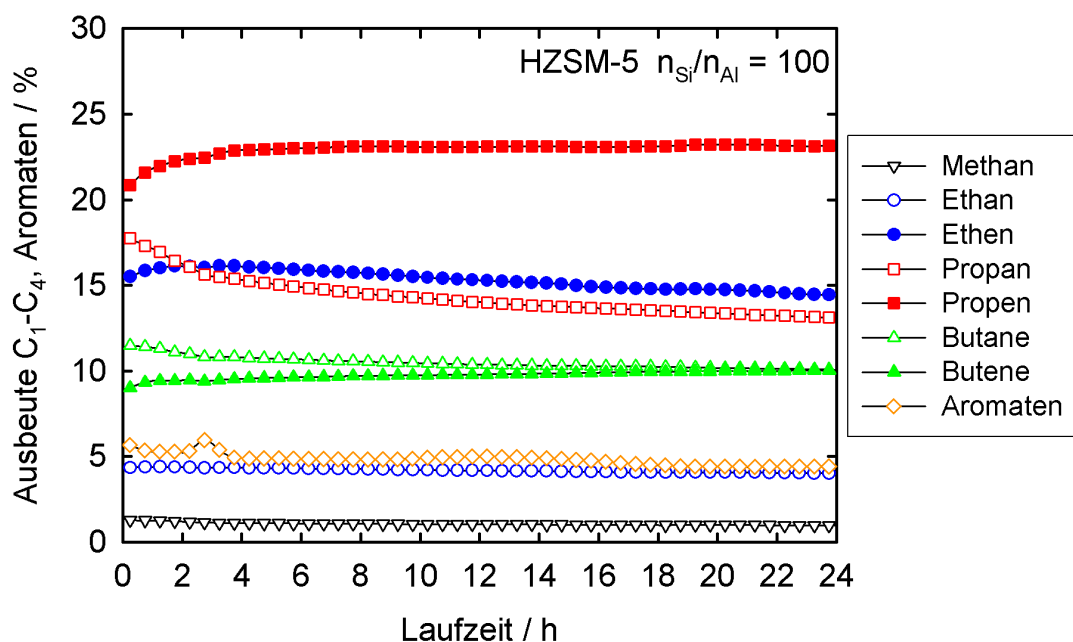


Abbildung 6.11: Ausbeuten (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> und Aromaten) für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 100$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

Die HZSM-5-Katalysatoren mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 76 und 100 zeigen ein anderes Verhalten im Vergleich zu dem zuvor untersuchten Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 24 und 51. In beiden Fällen wird innerhalb der ersten 2 Stunden Katalysatorlaufzeit eine

leichte Zunahme der Ausbeute an Propen bei gleichzeitig abnehmenden Ausbeuten an Propan und Aromaten beobachtet. Im weiteren Verlauf ändern sich die Ausbeuten für alle Produkte allerdings nur noch geringfügig. Es kann noch eine leicht abnehmende Ausbeute an Ethen und Propan beobachtet werden sowie eine leicht steigende Ausbeute an Butenen. Insgesamt bleibt die Produktverteilung jedoch nahezu unverändert. Die leichte Abnahme der Ausbeuten kann zum Teil auch durch die fortschreitende Desaktivierung der Katalysatoren und der damit verbundenen sinkenden Aktivität des Katalysators erklärt werden. Aufgrund der Ergebnisse mit Zeolith ZSM-5 bei  $n_{Si}/n_{Al} = 24$  und 51 hätte auch bei höheren  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen eine deutliche Zunahme der Ausbeute an Olefinen erwartet werden können.

### 6.2.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Der Einfluss der Reaktionstemperatur wurde untersucht, indem einzelne Analysen der Produktzusammensetzung nach 15 Minuten Laufzeit bei Reaktionstemperaturen von 300 bis 500 °C durchgeführt wurden. Dabei wurde für jede Messung frischer Katalysator eingesetzt. Die Ergebnisse der vier HZSM-5-Katalysatoren mit unterschiedlichen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen sind in Abbildung 6.12 bis Abbildung 6.15 dargestellt.

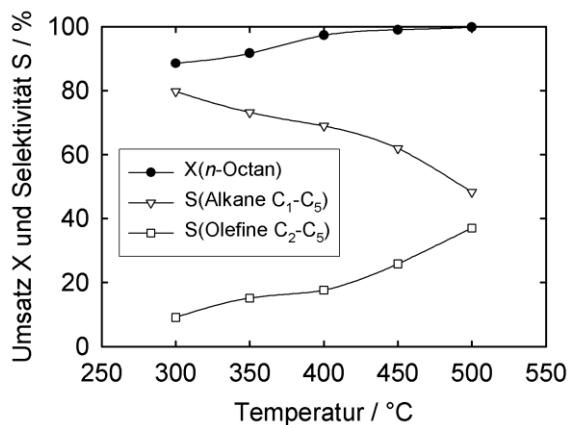


Abbildung 6.12: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 24$  bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

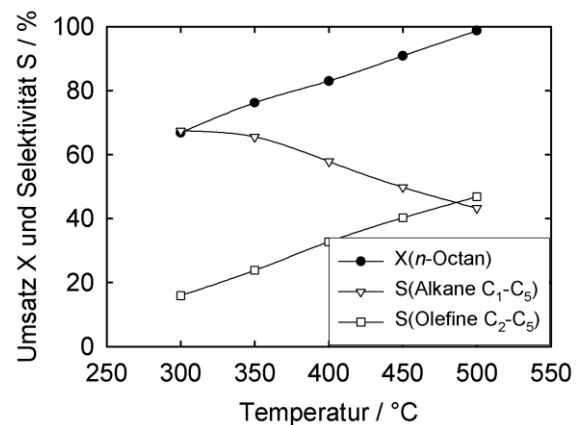


Abbildung 6.13: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 51$  bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .



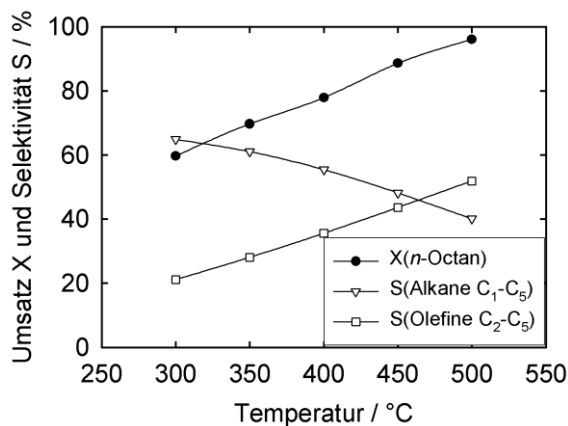


Abbildung 6.14: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 76$  bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

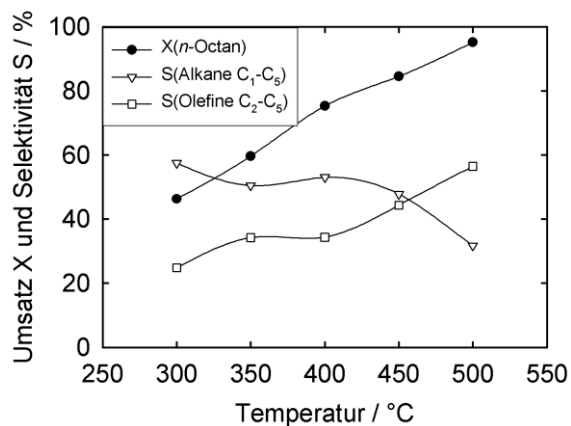


Abbildung 6.15: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 100$  bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Die Änderung des Umsatzes  $X$  mit steigender Reaktionstemperatur verdeutlicht, dass die Anzahl an aktiven Zentren vor allem auf die Aktivität bei niedrigen Temperaturen um 300 bis 400 °C einen starken Einfluss besitzt. Es zeigt sich, dass der Umsatz an  $n$ -Octan bei niedriger Reaktionstemperatur mit sinkender Anzahl an aktiven Zentren deutlicher abnimmt. Im Gegensatz dazu ist aber auch erkennbar, dass für HZSM-5 mit allen untersuchten  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen stets ein fast vollständiger Umsatz bei 500 °C erreicht wird. Auch kann beobachtet werden, dass der Umsatz an  $n$ -Octan annähernd linear mit der Reaktionstemperatur zunimmt. Im Fall des Katalysators mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 24 ermöglicht dieser bereits bei 400 °C einen fast vollständigen Umsatz, wodurch die Umsatzkurve bei höheren Reaktionstemperaturen abflacht.

Gründe für die stärker abnehmende Aktivität bei niedriger Reaktionstemperatur mit sinkendem Aluminiumgehalt könnten zum einen durch die Mikrokinetik der Reaktion gegeben sein. Bei niedriger Temperatur ist die Reaktion kinetisch gehemmt, somit hat ein Molekül eine höhere Verweilzeit an einem aktiven Zentrum. Weiterhin könnte bei niedriger Reaktionstemperatur und niedrigem Aluminiumgehalt die Kinetik der Reaktion zusätzlich durch eine langsamere Porendiffusion beeinflusst werden. Durch die niedrigere Anzahl an aktiven Zentren muss ein Reaktand eine längere Strecke innerhalb des Porensystems zurücklegen, bevor er zu kleineren Produkten gespalten wird. Die Folge wäre eine langsameren Porendiffusionsgeschwindigkeit, da sterisch aufwändigere Moleküle langsamer durch ein Porensystem diffundieren als vergleichsweise kleinere Moleküle [142, 143].

### 6.3 Charakterisierung von Zeolith HZSM-22

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der hergestellten HZSM-22-Katalysatoren mit unterschiedlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 26 bis 94 sind in Abbildung 6.16 dargestellt. In allen Fällen zeigen die Diffraktogramme eine gute Übereinstimmung mit den von der IZA publizierten Spektren [128].

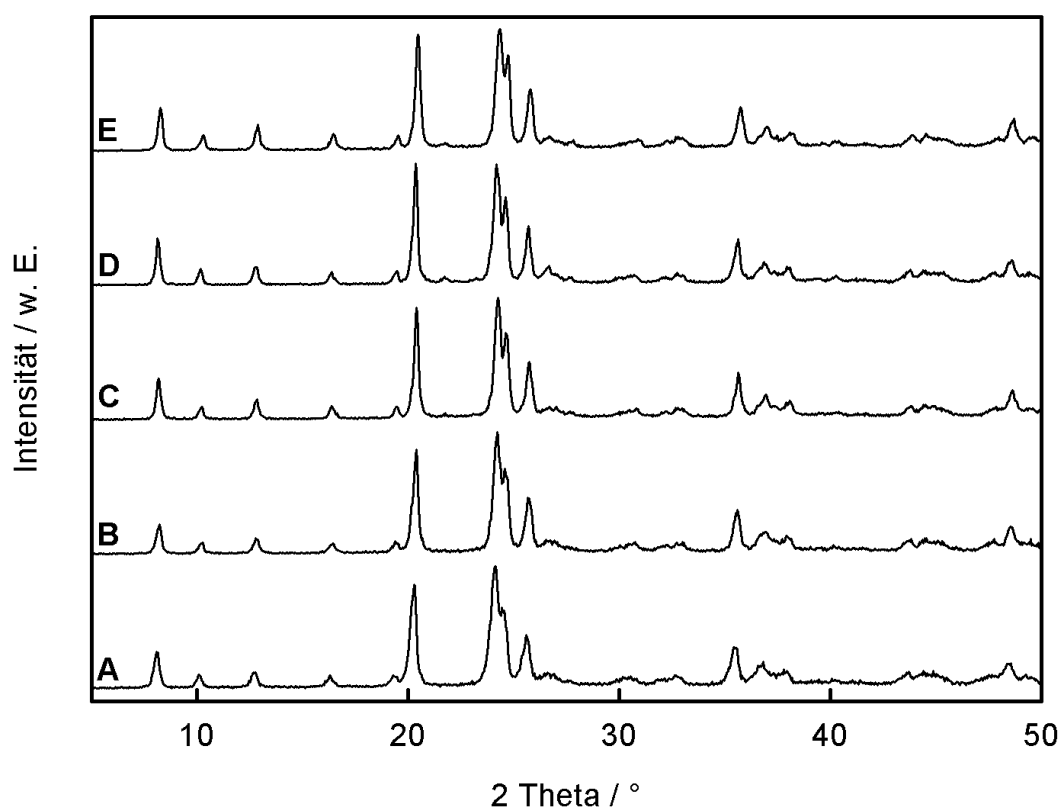


Abbildung 6.16: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith HZSM-22 in der Brønsted-sauren Form, mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 26$  (A), 35 (B), 62 (C), 75 (D) und 94 (E).

Die rasterelektronischen Aufnahmen in Abbildung 6.17 zeigen, dass die typische nadelförmige Kristallitform entstanden ist. Dabei steigt die Kristallitgröße mit sinkendem Aluminiumgehalt leicht an.

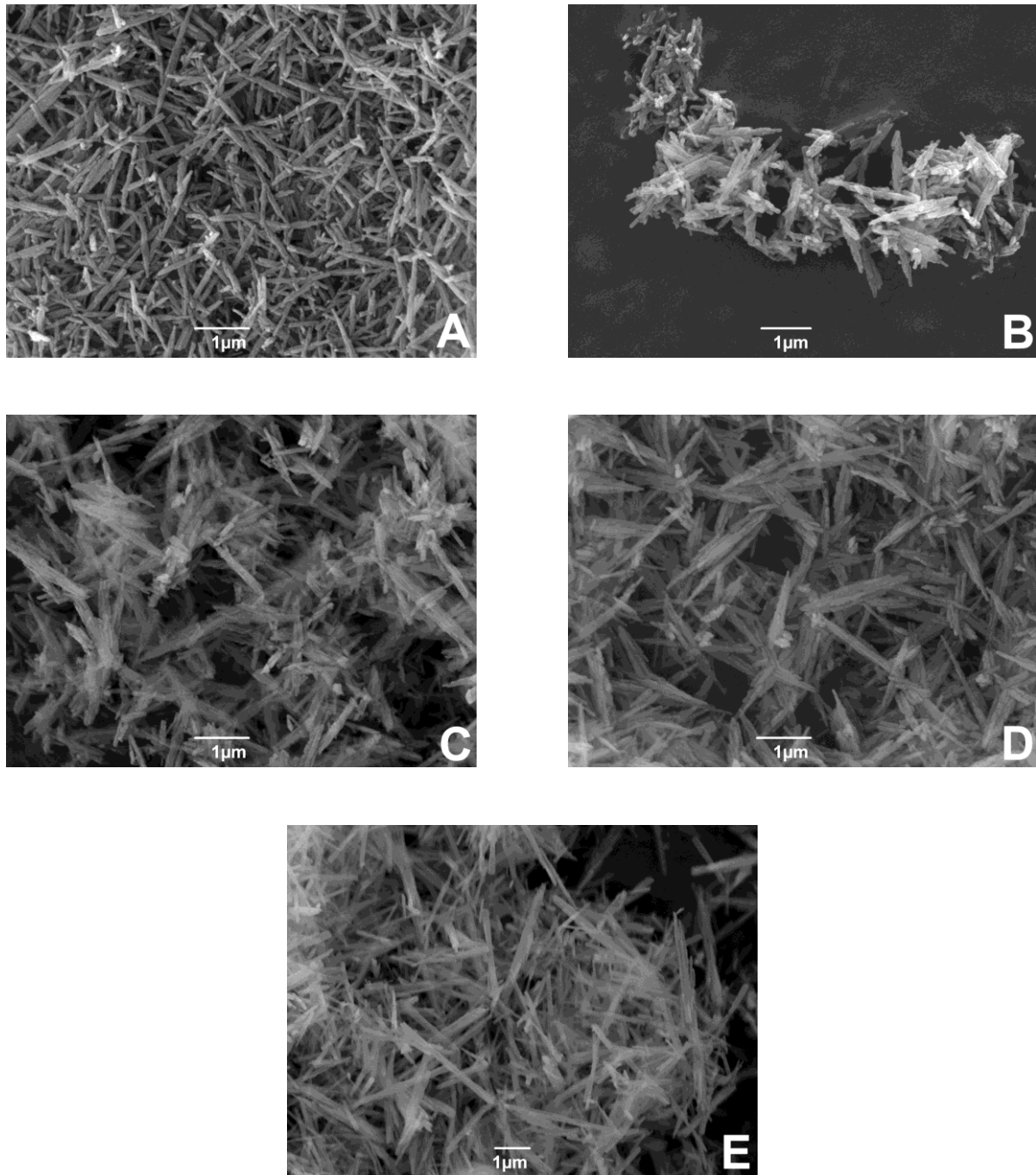


Abbildung 6.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 26 (A), 35 (B), 62 (C), 75 (D) und 94 (E).

In Tabelle 6.3 sind die spezifischen Oberflächen, die spezifischen Porenvolumina sowie die ermittelten  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse und die mittlere Größe der Kristallite zusammengefasst. Die Werte für die spezifischen Oberflächen belegen die gute Qualität der Katalysatoren.

Tabelle 6.3: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina,  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse und Größe der Kristallite der hier untersuchten Zeolithe HZSM-22.

HZSM-22	A	B	C	D	E
$A_{\text{spez., BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	300	315	240	300	330
$V_{\text{spez.}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,15	0,14	0,14	0,15	0,17
$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	26	35	62	75	94
Kristallitgröße / $\mu\text{m}$	0,5-2	0,5-2	1-2	1-2	1-4

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 6.18 zeigen ähnliche Signale mit unterschiedlicher Intensität. Das Signal bei 2,5 ppm sowie das stets vorhandene Signal bei 0,8 ppm werden den an der Oberfläche des Zeoliths vorhanden Silanolgruppen und eventuell vorhandenen Strukturdefekten zugeordnet. Das oftmals als Schulter vorhandene Signal bei 3,0 bis 3,4 ppm wird Aluminiumhydroxidgruppen von Nicht-Gerüstaluminium zugeordnet. Den beiden Signalen bei 5,0 ppm und 6,3 ppm bzw. 7,1 ppm für HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 94$  können Brønsted-sauren Zentren zugeordnet werden. Die unterschiedliche chemische Verschiebung im NMR deutet auf eine unterschiedliche Säurestärke hin. Erwartungsgemäß sinkt die Signalfäche der Brønsted-sauren Zentren mit abnehmendem Aluminiumgehalt aufgrund der geringeren Anzahl von Protonen. Dabei fällt auf, dass zunächst das Signal bei 6,3 ppm deutlich abnimmt bzw. das Signal bei 5,0 ppm in Relation dazu zunimmt und dieses erst bei höheren  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen ebenso abnimmt [129, 130].

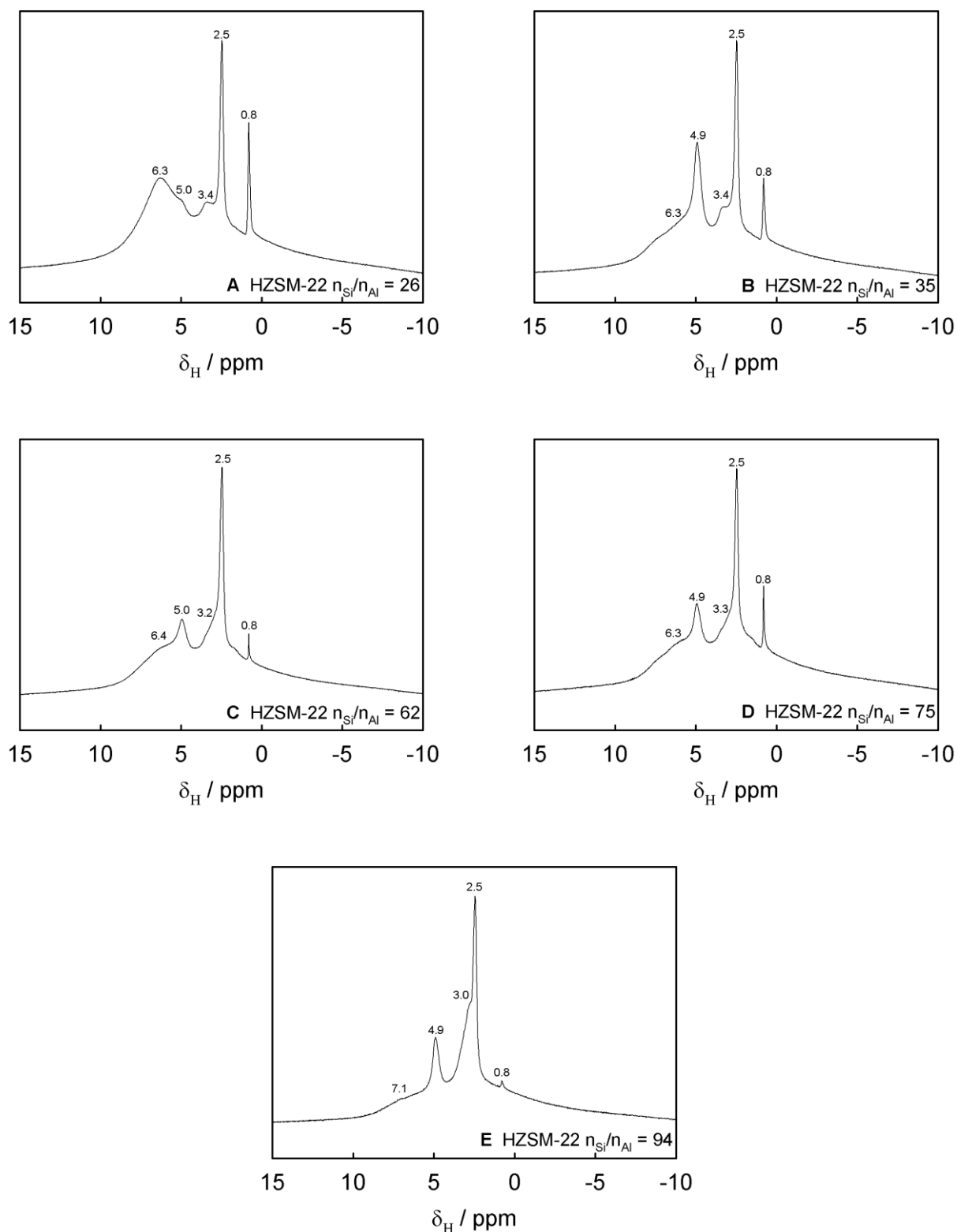


Abbildung 6.18:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 26 (A), 35 (B), 62 (C), 75 (D) und 94 (E).

In den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 6.19 ist für alle hergestellten Zeolithe nur ein geringes Signal bei 0 ppm für oktaedrisch-kordiniertes Nicht-Gerüstaluminium festzustellen. Der überwiegende Anteil an Aluminium ist im Zeolithgerüst eingebaut, was durch das intensive Signal bei 53 bis 68 ppm verdeutlicht wird. Dessen Anteil beträgt 95 % für den Katalysator mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 26 und liegt für alle anderen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse bei über 97 % [129, 130].

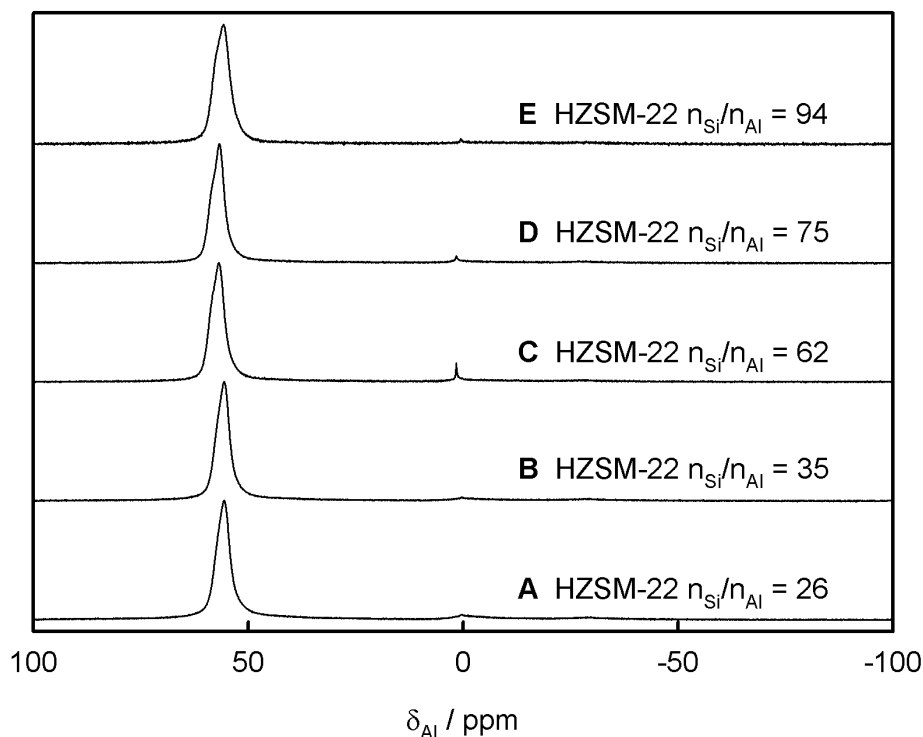


Abbildung 6.19:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 26 (**A**), 35 (**B**), 62 (**C**), 75 (**D**) und 94 (**E**).

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (siehe Abbildung 6.20) zeigen für alle Katalysatoren ein vergleichbares Ergebnis. Stets treten Signale bei -111, -113 und -114 ppm auf. Diese werden Silizium-T-Positionen mit vier Silizium-Nachbarn zugeordnet. Die Aufspaltungen werden dabei durch die kristallographisch nicht äquivalenten T-Positionen in Zeolith HZSM-22 hervorgerufen. Es ist bekannt, dass Zeolith ZSM-22 vier nicht äquivalente T-Positionen aufweist, deren chemische Verschiebung im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum bei -110,8, -112,7, -113,0 und -114,3 ppm zu erwarten ist [145, 146]. Dies deckt sich gut mit den hier erhaltenen Ergebnissen. Ein weiteres Signal ist im Bereich von -105 ppm erkennbar. Diesem wird Silizium mit drei Silizium und einem Aluminium in direkter Nachbarschaft zugeordnet. Erwartungsgemäß nimmt dessen Signalfläche mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ab [129, 130].

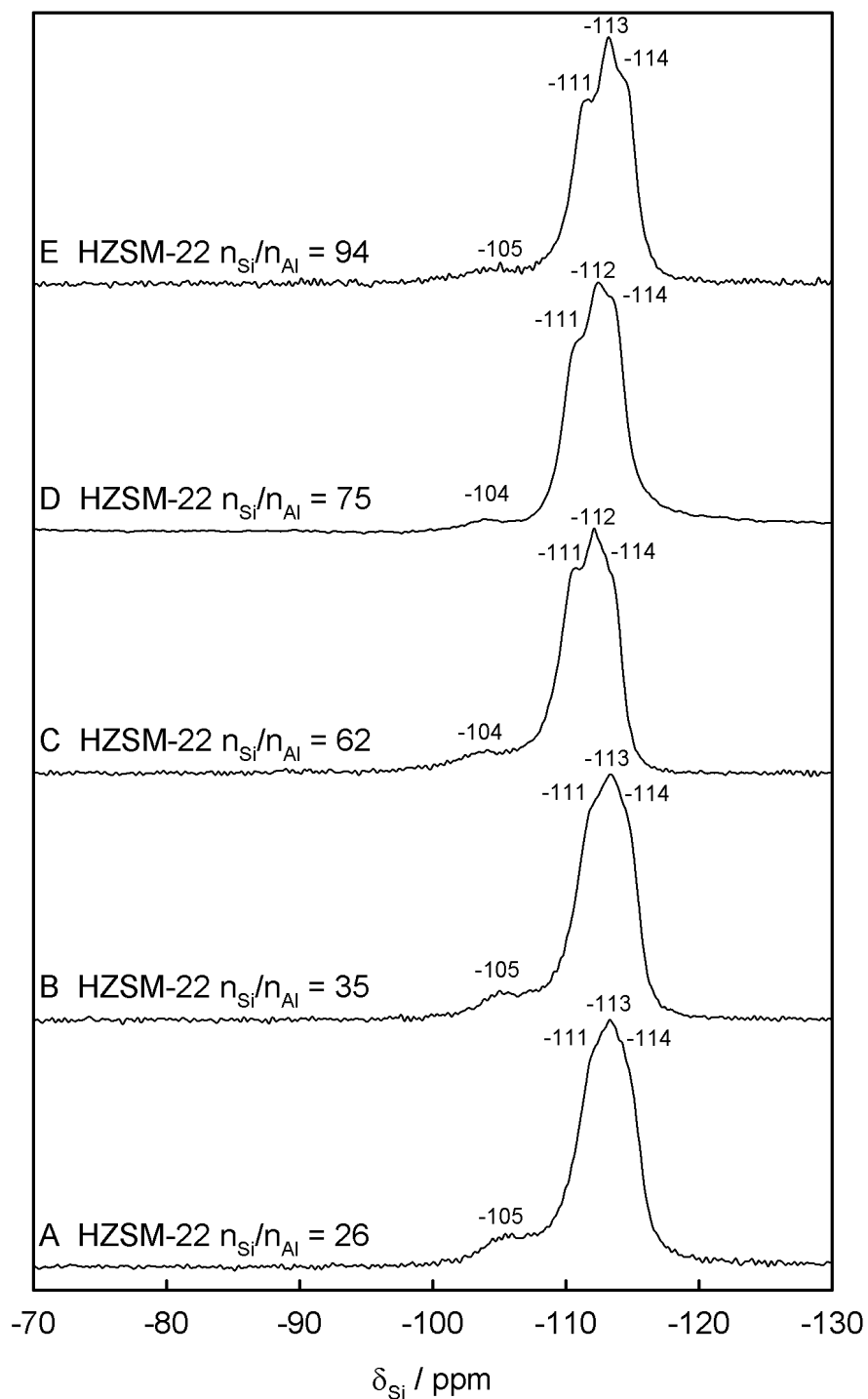


Abbildung 6.20:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 26 (A), 40 (B), 62 (C), 75 (D) und 94 (E).

## 6.4 Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-22 mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten

### 6.4.1 Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C

Um eine Aussage über die Aktivität und das Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Anzahl aktiver Zentren treffen zu können, wurden Laufzeitmessungen über 24 Stunden bei 500 °C und einer  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Der dabei beobachtete Umsatz in Abhängigkeit von der Laufzeit ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Die erste Analyse des Produktstromes erfolgte nach 15 Minuten Laufzeit, die nachfolgenden dann alle 30 Minuten. Die Produktverteilungen für den ersten Messpunkt sind in Abbildung 6.22 und in Tabelle 6.4 dargestellt.

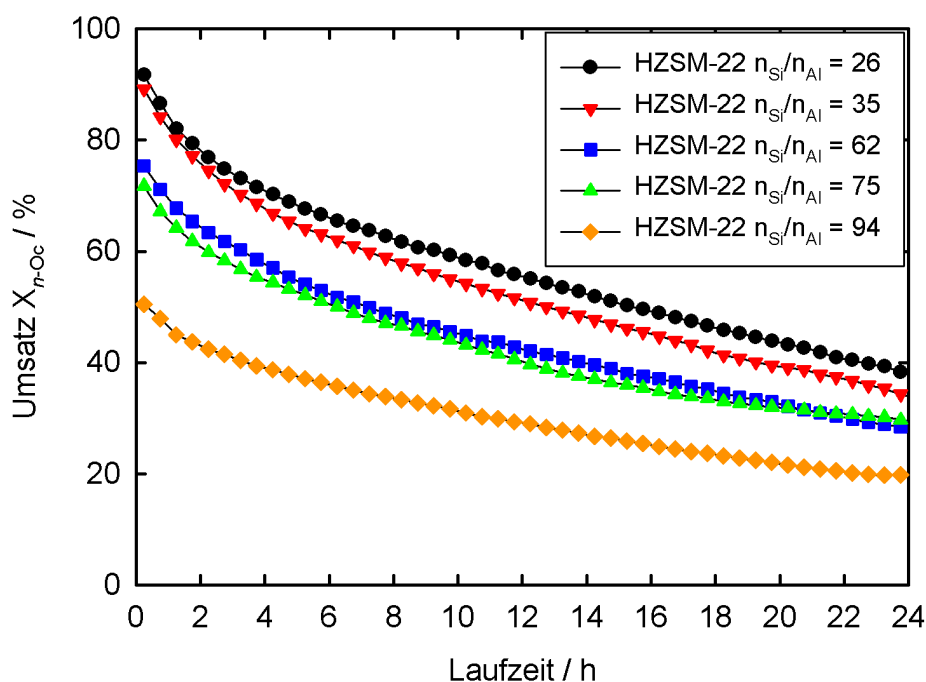


Abbildung 6.21: Laufzeitverhalten für Zeolith HZSM-22 bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt, mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 26 (schwarz), 35 (rot), 62 (blau), 75 (grün) und 94 (orange).

Mit allen hier untersuchten ZSM-22-Katalysatoren zeigt sich ein ähnliches Desaktivierungsverhalten. Stets wird ein deutlicher Rückgang der Aktivität mit fortlaufender Reaktionszeit beobachtet. Dabei ist der Rückgang der Aktivität in den ersten zwei Stunden der Experimente am größten. Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt die Desaktivierung zu. Für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 26 und 35 werden ein Rückgang der Aktivität von 91,7 % auf 37,7 % bzw. von 89,2 % auf 33,5 % beobachtet. Im Durchschnitt bedeutet



dies eine Abnahme um 55 %. Im Falle der HZSM-22-Proben mit höheren  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisse beträgt die Abnahme circa 47 % für ein  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 62, circa 42 % für ein  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 75 und nur 30 % für ein  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 94. Es lässt sich also klar ein Trend erkennen. Die Desaktivierung durch Koksablagerungen nimmt mit sinkender Anzahl an aktiven Zentren ab. Die Bildung von Koks findet primär an den aktiven Zentren auf der äußeren Kristallitoberfläche statt [54, 101, 102]. Da die Anzahl dieser Zentren mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis abnimmt, ist zu erwarten, dass die Bildung von Koks entsprechend langsamer verläuft. Ein weiterer Grund könnte auch der niedrigere Umsatz an  $n$ -Octan mit geringer Anzahl aktiver Zentren sein. Durch den sinkenden Umsatz stehen weniger ungesättigte Verbindungen zur Verfügung, die in Folgereaktionen zu polycyclischen Aromaten und Koks umgesetzt werden könnten [54].

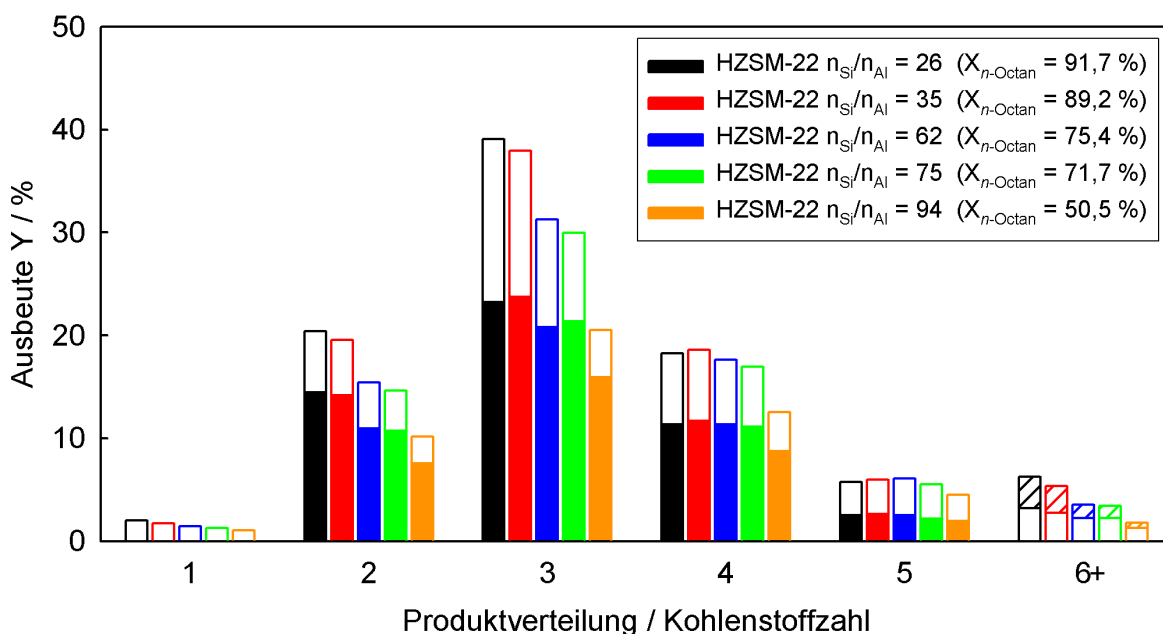


Abbildung 6.22: Produktverteilungen für Zeolith HZSM-22 bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt, mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 26 (schwarz), 35 (rot), 62 (blau), 75 (grün) und 94 (orange) (Balken: voll = Olefine, leer = Alkane, schraffiert = Aromaten).

Die Änderung der Produktverteilung für Zeolith HZSM-22 in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts in Abbildung 6.22 und in Tabelle 6.4 lässt mehrere Trends erkennen. Mit sinkender Anzahl an aktiven Zentren nimmt der Umsatz an  $n$ -Octan deutlich ab. Die Produktverteilung zeigt aber, dass es sich dabei vor allem um Produkte aus dem  $C_2$ - und  $C_3$ -Schnitt handelt sowie zu einem geringeren Anteil auch um  $C_{6+}$ -Produkte und Aromaten. Die Ausbeute an  $C_4$ - und  $C_5$ -Produkten hingegen bleibt annähernd konstant, mit Ausnahme des Zeoliths HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 94$ . Die Ausbeute an Propan nimmt mit einem Rückgang von

ca. 11 % im Vergleich zu allen anderen Crackprodukten am deutlichsten ab. Dies deutet auf eine geringere Bedeutung des bimolekularen Crackens hin, da  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe die kleinsten möglichen Crackprodukte dieses Mechanismus sind [70, 71, 75]. Eine mögliche Erklärung wäre, dass *n*-Octan an einem aktiven Zentrum in  $C_4$ -Produkte bzw. in  $C_3$ - und  $C_5$ -Produkte gecrackt wird und die Produkte anschließend aus dem Zeolith diffundieren, ohne weiter umgesetzt zu werden. Ein Grund könnte die mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis sinkende Anzahl aktiver Zentren sein. Die Ergebnisse deuten letztendlich auf eine Zunahme des monomolekularen Crackens gegenüber dem bimolekularen Cracken mit abnehmendem Aluminiumgehalt hin. Dies wird auch verdeutlicht durch die Steigerung der Ausbeute an Olefinen gegenüber der Ausbeute an Paraffinen mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis. Zu beachten bleibt allerdings, dass alleine der sinkende Umsatz an *n*-Octan das monomolekulare Cracken bereits fördert [75]. Alleine dadurch könnte bereits die steigende Selektivität zu Olefinen mit sinkendem Aluminiumgehalt erklärt werden. Jedoch zeigte auch der Zeolith HZSM-5 ein vergleichbares Verhalten mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis, obwohl die Aktivität dieses Katalysators kaum verringert wurde durch die sinkende Anzahl aktiver Zentren (siehe Kapitel 6.2.1).

Die Menge an Koksablagerungen nach 24 Stunden Laufzeit nimmt mit sinkender Anzahl aktiver Zentren leicht ab. Dies deckt sich zum einen gut mit der sinkenden Ausbeute an Aromaten, kann zum Teil aber auch durch die sinkende Aktivität und damit verbunden der sinkenden Ausbeute an leichten Olefinen erklärt werden.

Auch hier wurde die Änderung der Produktverteilung mit der Reaktionslaufzeit untersucht. Dabei zeigen sich allerdings vergleichbare Beobachtungen für alle hier untersuchten ZSM-22-Katalysatoren. Stets nimmt die Ausbeute aller Produkte kontinuierlich ab. Dies kann auf die zügige Desaktivierung der Katalysatoren zurückgeführt werden. Aufgrund der eindimensionalen Porensysteme kann kein positiver Effekt durch eine Ablagerung von Koks beobachtet werden, wie es zum Beispiel für die Zeolithe HZSM-5 und HZSM-57 in Kapitel 5 festgestellt wurde. Auch die Blockierung von aktiven Zentren auf der äußeren Partikeloberfläche durch die Ablagerung von Koks hatte in keinem Fall einen entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.23 – 6.27 dargestellt.

Tabelle 6.4: Produktverteilung für HZSM-22-Zeolithe mit unterschiedlichen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$ .

$n_{Si}/n_{Al}$	26	35	62	75	94
Umsatz $X$ / %	91,7	89,2	75,4	71,7	50,5
$Y(\text{Methan})$ / %	2,0	1,8	1,5	1,3	1,1
$Y(\text{Ethan})$ / %	5,8	5,4	4,4	3,8	2,6
$Y(\text{Ethen})$ / %	14,6	14,2	11,1	10,8	7,6
$Y(\text{Propan})$ / %	15,7	14,2	10,4	8,4	4,5
$Y(\text{Propen})$ / %	23,3	23,7	20,9	21,5	16,0
$Y(\text{iso-Butan})$ / %	0,4	0,5	0,4	0,3	0,2
$Y(n\text{-Butan})$ / %	6,4	6,4	5,7	5,4	3,6
$Y(t\text{-2-Buten})$ / %	2,8	2,8	2,9	2,8	2,3
$Y(1\text{-Buten})$ / %	1,7	1,9	1,7	1,7	1,2
$Y(\text{iso-Buten})$ / %	4,8	4,9	4,8	4,7	3,6
$Y(c\text{-2-Buten})$ / %	2,0	2,1	2,1	2,0	1,6
$Y(\text{Pentane})$ / %	3,1	3,3	3,4	3,3	2,5
$Y(\text{Pentene})$ / %	2,6	2,6	2,7	2,3	2,0
$Y(C_{6+})$ / %	3,1	2,7	2,2	2,2	1,2
$Y(\text{Benzol})$ / %	0,6	0,5	0,2	0,3	0,1
$Y(\text{Toluol})$ / %	2,4	2,1	1,0	0,9	0,4
$\frac{Y(n - \text{Butan})}{Y(\text{iso} - \text{Butan})}$	16	13	14	18	18
$\frac{Y(C_{2-4} - \text{Olefine})}{Y(C_{2-4} - \text{Paraffine})}$	1,6	1,7	1,9	2,3	2,7
$\frac{m_{Koks}}{m_{Zeolith}}$ / Gew. %	2,3	2,6	1,4	1,1	1,6

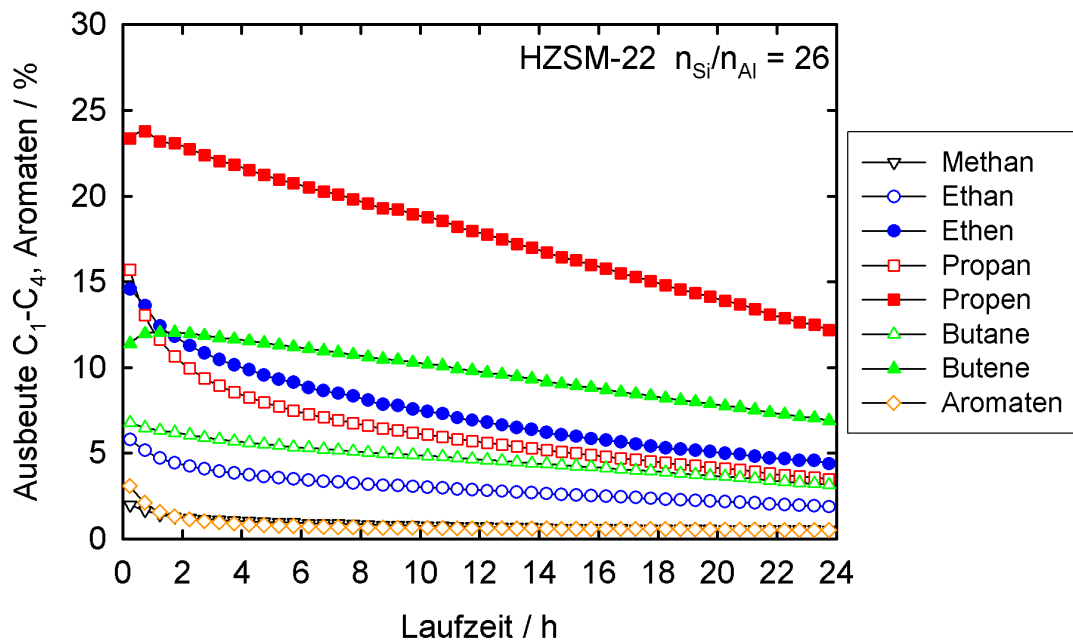


Abbildung 6.23: Ausbeuten ( $C_1-C_4$  und Aromaten) für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 26$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

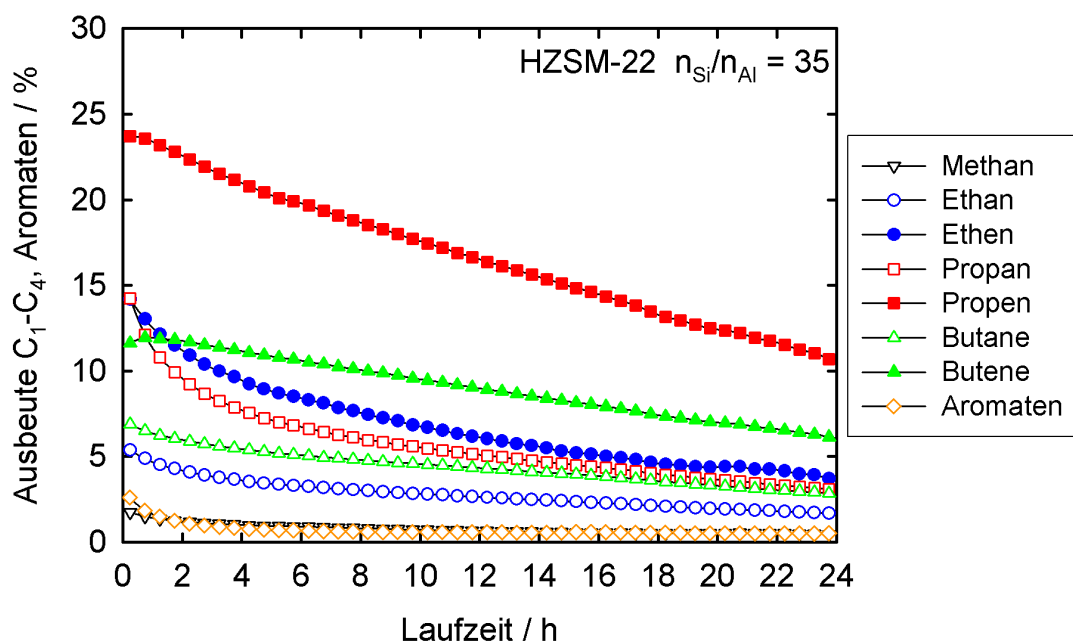


Abbildung 6.24: Ausbeuten ( $C_1-C_4$  und Aromaten) für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 35$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

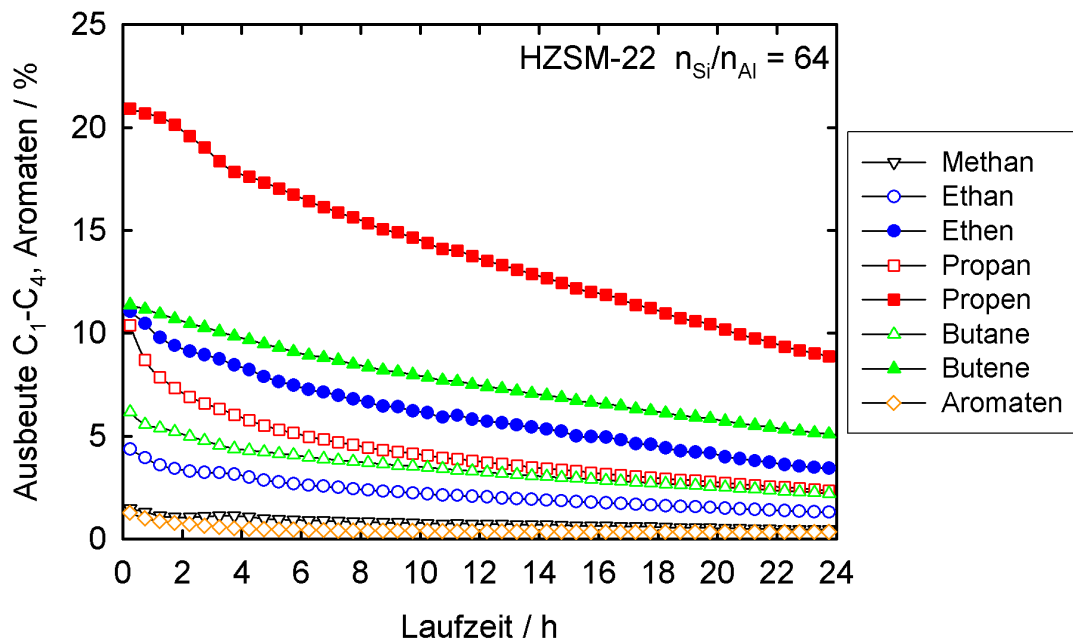


Abbildung 6.25: Ausbeuten ( $C_1-C_4$  und Aromaten) für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 64$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

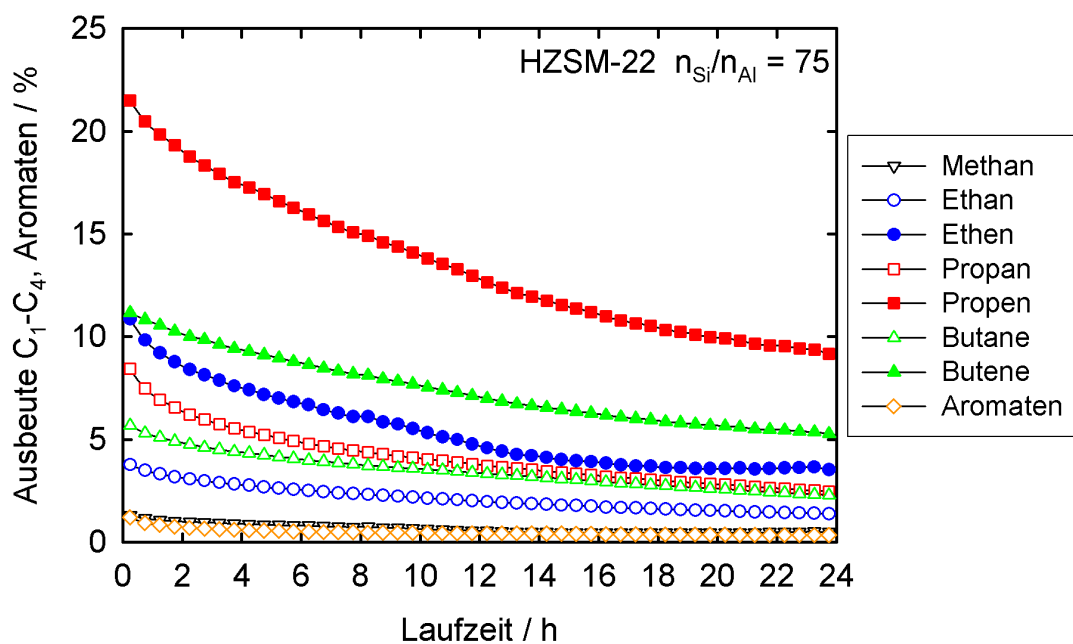


Abbildung 6.26: Ausbeuten ( $C_1-C_4$  und Aromaten) für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 75$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei 500 °C.

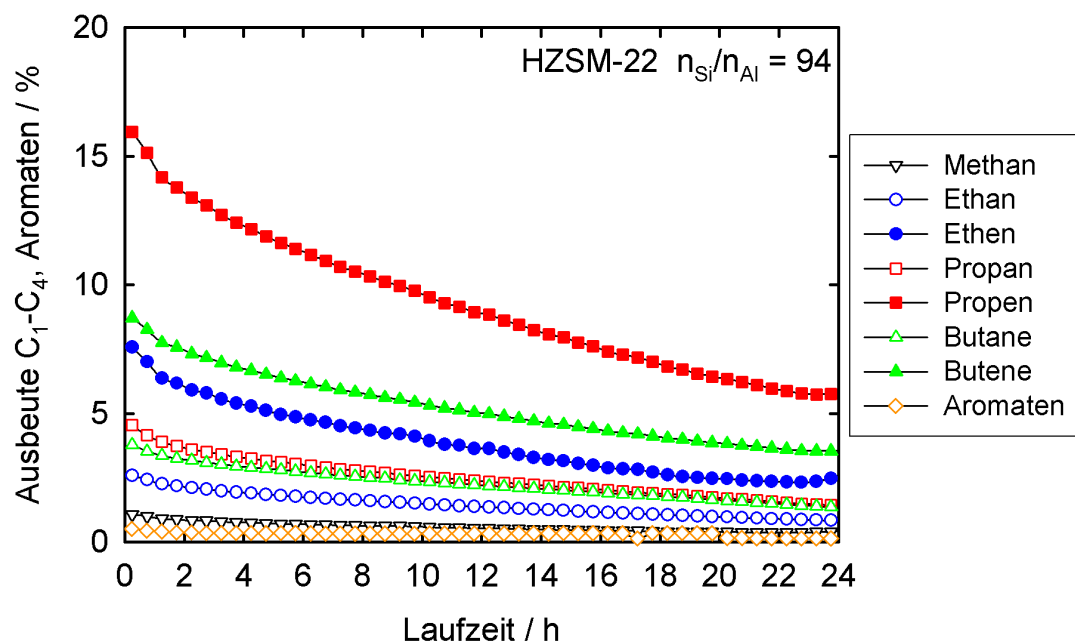


Abbildung 6.27: Ausbeuten ( $C_1$ - $C_4$  und Aromaten) für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 94$  in Abhängigkeit von der Katalysator-Laufzeit bei  $500\text{ °C}$ .

#### 6.4.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zu untersuchen, wurden Analysen bei  $300$  bis  $500\text{ °C}$  und einer konstanten  $WHSV$  von  $0,33\text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Dabei wurde der Produktstrom nach 15 Minuten Laufzeit analysiert und stets frischer Katalysator verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.28 bis 6.32 dargestellt.

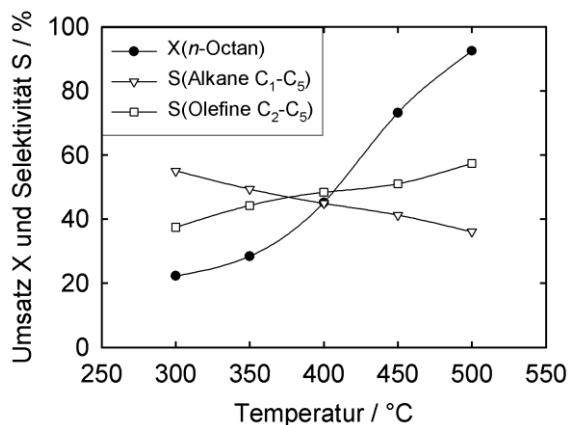


Abbildung 6.28: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 26$  bei  $300$  bis  $500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,33\text{ h}^{-1}$ .

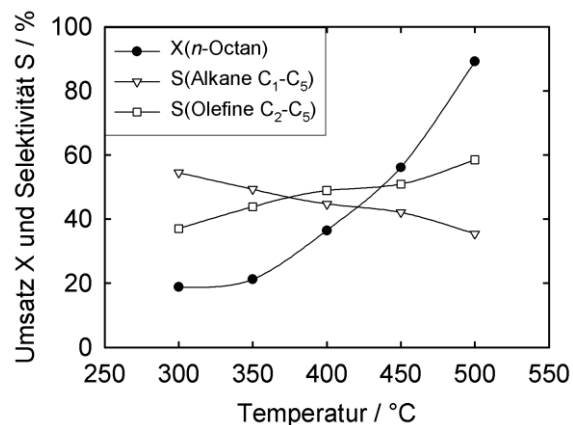


Abbildung 6.29: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 35$  bei  $300$  bis  $500\text{ °C}$  und  $WHSV = 0,33\text{ h}^{-1}$ .

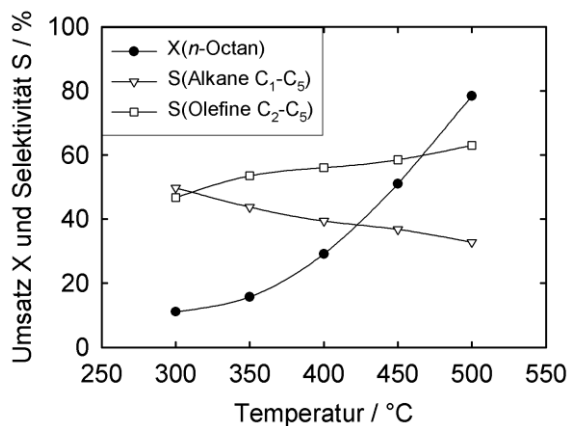


Abbildung 6.30: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 62$  bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

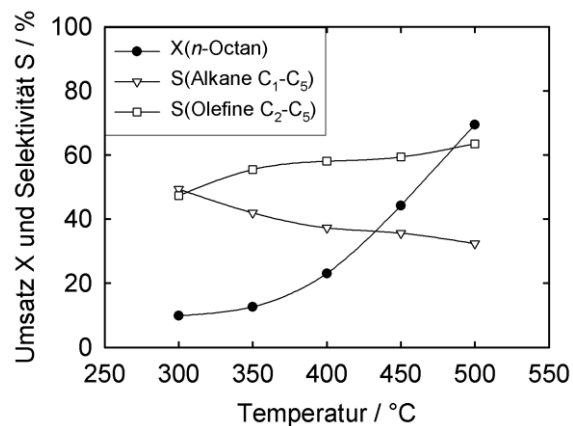


Abbildung 6.31: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 75$  bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

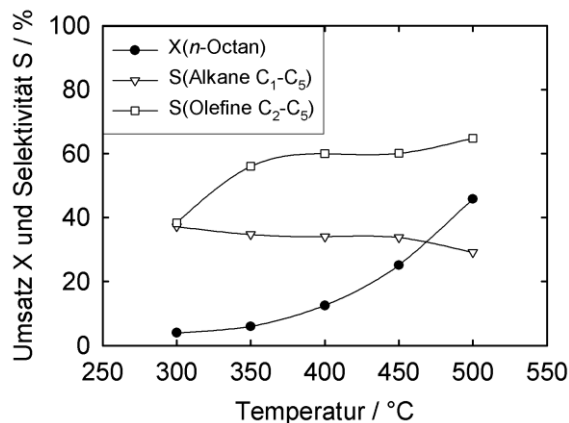


Abbildung 6.32: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 94$  bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Zeolith HZSM-22 zeigt mit allen untersuchten  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen nur eine geringe Aktivität bei niedrigen Reaktionstemperaturen um 300 °C, jedoch in allen untersuchten Fällen eine deutliche Steigerung des Umsatzes mit steigender Reaktionstemperatur. Beim Vergleich mit den Ergebnissen des Zeoliths HZSM-5 fällt auf, dass die Zunahme der Aktivität mit steigender Reaktionstemperatur deutlich geringer im Bereich von 300 bis 400 °C ausfällt. Mit Zeolith HZSM-22 steigt die Aktivität in einer deutlich sichtbaren Kurve, wohingegen für Zeolith HZSM-5 ein fast linearer Anstieg beobachtet wurde. Auch hier können die bereits in Kapitel 5 genannten Gründe angebracht werden. Vor allem die langsamere Porendiffusion durch das eindimensionale Porensystem von Zeolith HZSM-22 und die starke Bedeutung von bimolekularem Cracken bei niedriger Reaktionstemperatur beeinflussen die Makrokinetik

der Reaktion und ermöglichen nur einen geringen Umsatz an *n*-Octan bei 300 °C bis 350 °C [70, 71, 75, 142].

Tendenziell zeigen die Katalysatoren auch wieder eine starke Abhängigkeit der Aktivität vom  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und damit von der Anzahl an sauren Zentren. Klar zu erkennen ist, dass bei gleichen Reaktionstemperaturen mit sinkendem Aluminiumgehalt auch der Umsatz an *n*-Octan abnimmt. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen für Zeolith HZSM-5 (siehe Kapitel 6.2.2). Ebenfalls wird eine Steigerung der Selektivität für ungesättigte Verbindungen mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beobachtet. Allerdings wird das monomolekulare Cracken auch aufgrund der niedrigen Umsätze gefördert. Dadurch könnte aufgrund der niedrigeren Aktivität im Falle der Katalysatoren mit einem hohen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis die Selektivität für ungesättigte Verbindungen zusätzlich gesteigert werden [70, 71, 75].

## 6.5 Kapitelzusammenfassung

In Kapitel 5 wurde der Einfluss der Porenarchitektur mittelporiger 10-Ring-Zeolithe auf ihre Aktivität und die Produktverteilungen beim katalytischen Cracken von *n*-Octan untersucht. Dabei zeigte sich, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen vor allem der Zeolith HZSM-22 aufgrund seines engeren eindimensionalen Porensystems das monomolekulare Cracken stärker fördert als der Referenzkatalysator Zeolith HZSM-5 (MFI-Struktur) mit seinem dreidimensionalen Porensystem. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde Zeolith HZSM-22 als Katalysator für die weiteren Studien der vorliegenden Arbeit ausgewählt, neben Zeolith HZSM-5 als Referenzmaterial. Im vorliegenden Kapitel wurde der Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses untersucht. An dieses Verhältnis ist die Anzahl an aktiven sauren Zentren direkt gekoppelt. Für beide Zeolithstrukturen wurde der Aluminiumgehalt in der Synthese entsprechend variiert, so dass  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse im fertigen Zeolith von 25 bis circa 100 erhalten wurden.

Im Falle des Referenzkatalysators HZSM-5 zeigte sich mit steigendem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ein leichter Rückgang der Aktivität von 99,8 % Umsatz für ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 24 auf ca. 94 % Umsatz für HZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 100$ . Dieser zu erwartende Effekt wurde auch in verschiedenen anderen Arbeiten bereits diskutiert [90, 98, 99]. Ebenfalls konnte eine deutliche Steigerung der Ausbeuten an Ethen, Propen und Butenen mit sinkendem Aluminiumgehalt beobachtet werden. Zeitgleich nahm die Ausbeute an aromatischen



Produkten wie Benzol oder Toluol deutlich ab. Es scheint, dass durch die geringere Anzahl an aktiven Zentren die Folgereaktionen (Oligomerisierung, Cyclisierung und Dehydrierung) der gebildeten Olefine zu Aromaten unterdrückt bzw. gehemmt werden [54, 144]. Somit konnte eine Steigerung der Ausbeute an Propen von ca. 13 % für HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 24$  auf ca. 22 % für HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 76$  beobachtet werden. Die Ausbeute an Butenen stieg dabei von ca. 5 % auf ca. 9 %, während die Menge an Aromaten von 14 % auf ca. 7 % abnahm.

Zeolith HZSM-22 zeigte ein anderes Verhalten in den katalytischen Untersuchungen. Obwohl der Aluminiumgehalt im gleichen Maße wie bei Zeolith HZSM-5 verringert wurde, nahm die Aktivität deutlich stärker ab, von ca. 92 % Umsatz für  $n_{Si}/n_{Al} = 26$  auf nur noch ca. 51 % für  $n_{Si}/n_{Al} = 94$ . Dadurch sank auch die Ausbeute an ungesättigten Produkten mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis. Allerdings ist dies vor allem für die  $C_2$ - und  $C_3$ -Produkte der Fall, mit einer Verringerung der Ausbeute um 7 % für Ethen und um 7,5 % für Propen. Für die  $C_4$ -Produkte konnte bis auf den Katalysator mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 94 eine annähernd konstante Ausbeute von circa 11 % an Butenen beobachtet werden. Mit ca. 11 % nimmt die Ausbeute an Propan am signifikantesten mit sinkendem Aluminiumgehalt ab. Dies deutet auf eine sinkende Bedeutung des bimolekularen Crackens mit steigendem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis hin.

Die höchste Ausbeute an Propen konnte mit Zeolith HZSM-22 bei  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen von 26 und 35 erhalten werden (23,4 % bzw. 23,7 %), gefolgt von 22,1 % Ausbeute für Zeolith HZSM-5 mit  $n_{Si}/n_{Al} = 76$ . Somit kann festgehalten werden, dass durch die Wahl eines mittelporigen Zeoliths mit eindimensionalem Porensystem und einem möglichst hohen Aluminiumgehalt die Ausbeute an Propen gegenüber dem dreidimensionalen Porensystem des Referenzkatalysator HZSM-5 weiter gesteigert werden konnte. Weiterhin wird ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis des Zeoliths und der Zusammensetzung des Produktgemisches beobachtet. Der Aluminiumgehalt wirkt sich deutlich auf den relativen Anteil von monomolekularem zu bimolekularem Cracken aus sowie auf das Auftreten möglicher Folgereaktionen von Olefinen zu Aromaten.

## 7 Einfluss von Morphologie und Kristallitgröße

Die Kristallitgröße und Morphologie eines Zeoliths kann einen deutlichen Einfluss auf den Umsatz, die Selektivität und vor allem auf die Laufzeitstabilität ausüben. Der Umsatz wird dabei zum Beispiel durch Porendiffusionseffekte beeinflusst. Mit steigender Kristallitgröße und somit längeren Diffusionswegen innerhalb des Katalysators kann die Porendiffusion an Bedeutung zunehmen [142]. Auch auf die Selektivität kann die Kristallitgröße einen Einfluss haben. Die Wahrscheinlichkeit von möglichen Folgereaktionen nimmt mit steigender Verweilzeit im Porensystem entsprechend zu [144]. Daneben kann die Laufzeitstabilität durch die Kristallitgröße deutlich beeinflusst sein. Dies gilt zum Beispiel für Reaktionen mit einer starken Selbstvergiftung, wie die Verkokung durch Bildung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe beispielsweise beim "Fluid Catalytic Cracking". Für das katalytische Cracken ist bekannt, dass kleinere Kristallite eine höhere Laufzeitstabilität gegenüber großen Kristalliten aufweisen [101, 102]. Es werden verschiedene Gründe dafür genannt. Zum Beispiel die für kleinere Kristallite gestiegene spezifische äußere Oberfläche und die höhere Anzahl an Poreneingängen pro Masseneinheit Katalysator. Dies ist zum Beispiel für eng- und mittelporige Zeolithe wichtig, da für diese die Verkokung vor allem an der äußeren Kristallitoberfläche stattfindet [54]. Auch der schnellere Stofftransport in kleineren Kristalliten durch die verkürzten Diffusionswege wird als Grund für eine gestiegene Laufzeitstabilität genannt. Durch diese wird die Wahrscheinlichkeit von Folgereaktionen der gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu Koks verringert. Um den Einfluss verschiedener Kristallitgrößen für Zeolith ZSM-22 auf die Aktivität und die Selektivität beim katalytischen Cracken zu untersuchen, wurden verschiedene bekannte Modifikationen aus der Literatur (siehe auch Kapitel 3.2) adaptiert und versucht, diese auf Zeolith ZSM-22 zu übertragen. Dies konnte allerdings nicht für alle Modifikationen erfolgreich umgesetzt werden. Insbesondere die ungewollte Bildung von Zeolith ZSM-5 bei der Synthese von Zeolith ZSM-22 war ein Problem. Im Folgenden sollen zunächst die unterschiedlichen modifizierten Synthesen näher erläutert und diskutiert werden. Im Anschluss folgen die vollständige Charakterisierung und die katalytischen Ergebnisse mit den erfolgreich modifizierten HZSM-22-Katalysatoren.

## 7.1 Modifizierte Synthesen von Zeolith ZSM-22

Hier sollen zunächst die modifizierten Synthesen für ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von rund 30 diskutiert werden. Für dieses Verhältnis weist Zeolith ZSM-22 die typischen nadelförmigen Kristallite mit einer durchschnittlichen Länge von circa 1 bis 2  $\mu\text{m}$  auf (siehe auch Kapitel 5.1 und Abbildung 7.1). Im Folgenden wird dieser Katalysator als HZSM-22 (**A**) bezeichnet.

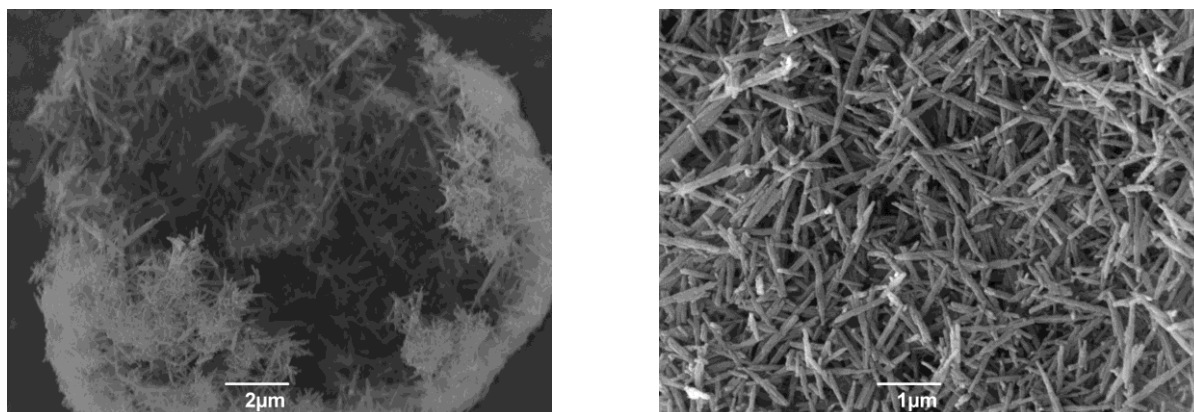


Abbildung 7.1: Zeolith ZSM-22 synthetisiert nach der Standardsynthese mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 (HZSM-22 (**A**)).

Zunächst wurde versucht, die Kristallitgröße durch Variation der Durchmischung zu beeinflussen. Gemäß Smith *et al.* [125] wurde dazu das Synthesegel im Edelstahlautoklaven bei 160 °C für 24 Stunden permanent rotiert. Die nach der Inkubation erfolgte Kristallisationsphase hingegen wurde unter statischen Bedingungen und gleichbleibender Temperatur für 3 bis 5 Tage fortgeführt. Jedoch konnte hierdurch keine signifikante Steigerung der Kristallitgröße beobachtet werden, wenngleich durch diese Methode eine etwas einheitlichere Größenverteilung der Kristallite erreicht wurde. Anschließend wurde die Methode von Smith *et al.* mit schwerer löslichen Siliziumquellen kombiniert. Hierzu wurde das standardmäßig verwendete Ludox AS-40 durch pyrogene Kieselsäure ("fumed silica") mit einer Partikelgröße von 200-300 nm ersetzt. Allerdings hatte auch dies letztendlich nur einen leichten Effekt auf die Kristallitgröße.

In weiteren Arbeiten wurden die Mengen an Aluminium, Silizium und Templat auf insgesamt 150 % bei gleichbleibender Menge an Wasser und Kaliumhydroxid erhöht. Dies führte zu einer deutlichen Steigerung der Kristallitgröße auf bis zu 10  $\mu\text{m}$ , allerdings nur in einem Gemisch aus Kristalliten zwischen 0,5 und 10  $\mu\text{m}$ . Zudem entstand daneben auch ein gewisser Anteil an Zeolith ZSM-5, weshalb dieses Syntheseprodukt verworfen wurde (siehe Abbildung 7.2).

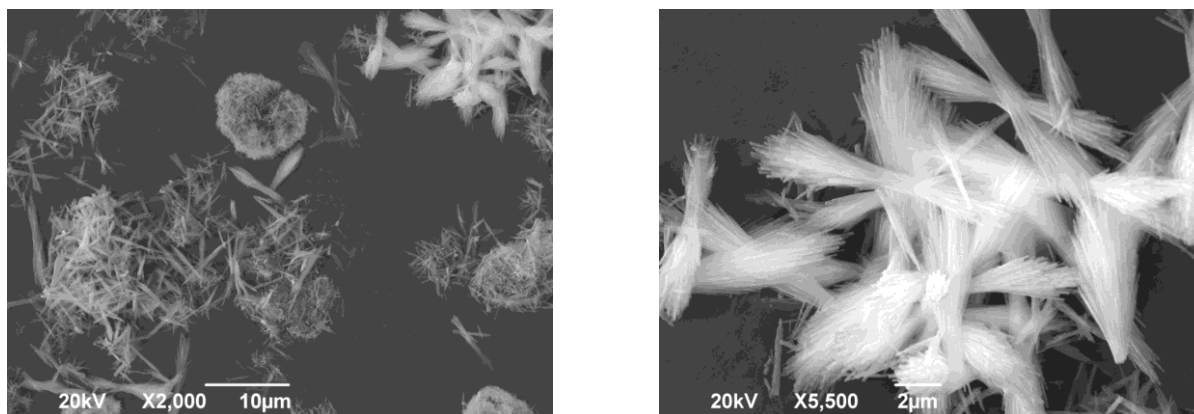


Abbildung 7.2: Zeolith ZSM-22 synthetisiert mit 150 Gew.-% an Aluminium, Silizium und Templat bei gleichbleibender Menge an KOH und deionisiertem Wasser.

Der Effekt eines keimbildungshemmenden Additivs, wie etwa Triethanolamin, auf die Kristallitgröße von Zeolithen ist seit langem bekannt [119-124]. Allerdings ist zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine Anwendung in der Synthese von Zeolith ZSM-22 publiziert. Es wurden verschiedene Mengen des verwendeten deionisierten Wassers durch Triethanolamin ersetzt, beginnend bei 13 Gew.% bis hin zu 64 Gew.%. Zusätzlich musste auch die Kristallisationsdauer erhöht werden, um eine vollständige Kristallisation zu gewährleisten. Das beste Ergebnis ermöglichte ein Austausch von rund 32 Gew.% (ca. 28,3 g Triethanolamin) des eingesetzten deionisierten Wassers. Durch Kombination dieser Modifikation der Synthesevorschrift mit der Vorgehensweise von Smith *et al.* und Erhöhung der Kristallisationsdauer auf 6 Tage, konnten regelmäßig große Kristallite von circa 5 µm Länge erhalten werden. Ein Nebeneffekt war allerdings eine deutliche Menge an Zeolith ZSM-5. Daher konnte auch dieses Syntheseprodukt nicht für die spätere Katalyse genutzt werden (siehe Abbildung 7.3). Durch eine zusätzliche Inkubation bei Raumtemperatur über 24 Stunden und Steigerung der Kristallisationsdauer auf insgesamt 7 Tage bei permanenter Durchmischung wurden phasenreine ZSM-22-Kristallite mit einer Größe von circa 1-5 µm erhalten. Damit wurden Kristallite erhalten, die im Durchschnitt die zweifache Größe der Kristallite aus der Standardsynthese aufwiesen (siehe Abbildung 7.4). Im Folgenden wird dieser Katalysator als HZSM-22 (**B**) bezeichnet.

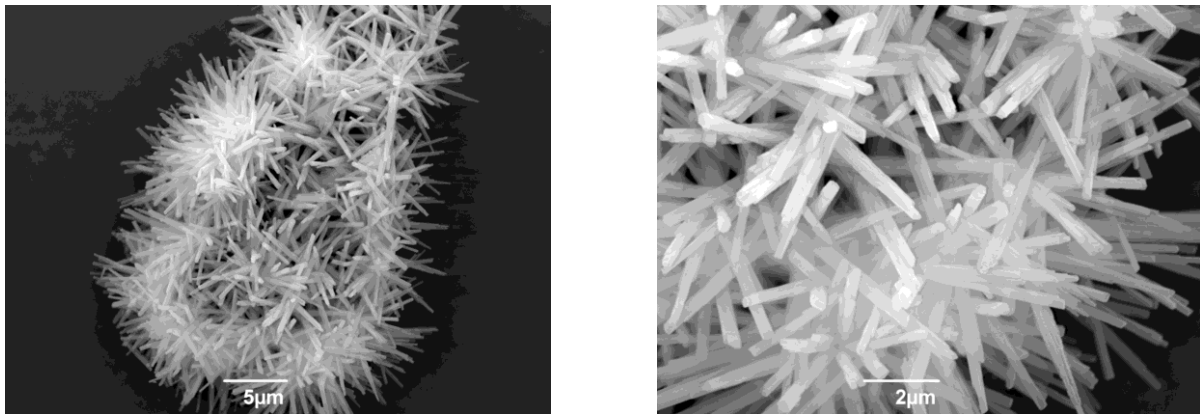


Abbildung 7.3: Zeolith ZSM-22 synthetisiert mit Triethanolamin als keimbildungshemmendem Additiv und Kristallisation unter statischen Bedingungen nach Smith *et al.* [125].

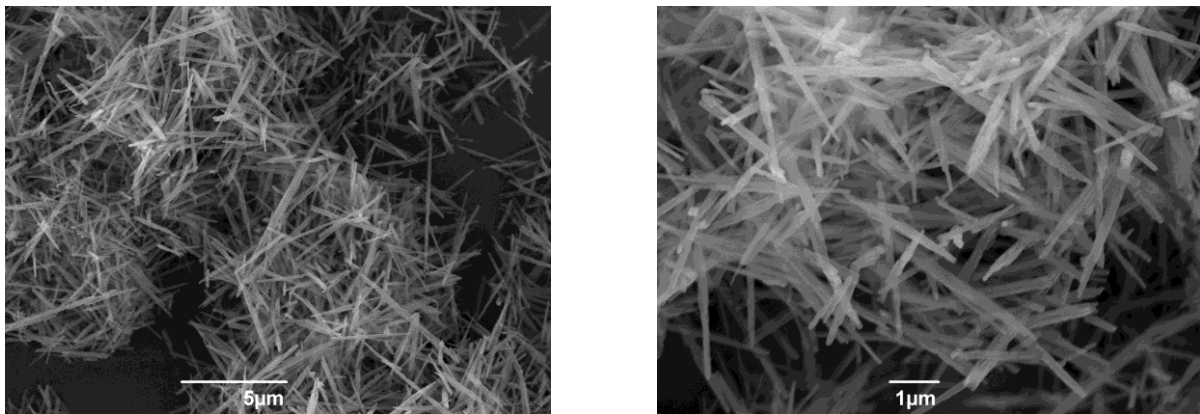


Abbildung 7.4: Zeolith ZSM-22 synthetisiert mit Triethanolamin als keimbildungshemmendem Additiv (ZSM-22 (B)).

Um die durchschnittliche Kristallitgröße zu senken, wurde der Zeolith ZSM-22 gemäß der Standardsynthese vorbereitet und das Synthesegel im Edelstahlautoklaven für 24 Stunden bei 100 °C unter permanenter Durchmischung inkubiert. Anschließend erfolgte die Kristallisation bei 160 °C innerhalb von 5 Tagen. Die Kristallitgröße des erhaltenen Materials betrug <math><0,5 \mu\text{m}</math> bis circa

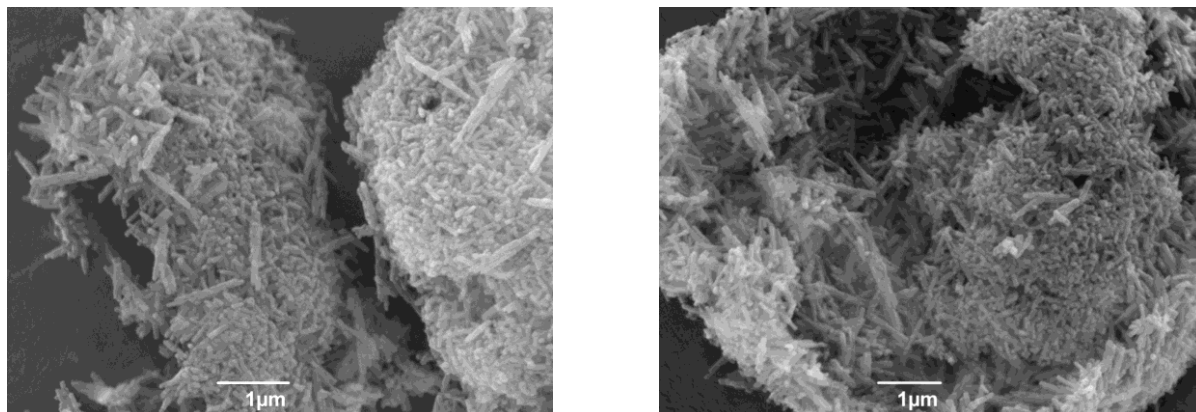


Abbildung 7.5: Zeolith ZSM-22 synthetisiert mit vorheriger Inkubation bei 100 °C unter permanenter Durchmischung (ZSM-22(C)).

Neben Zeolith ZSM-22 mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 wurde auch die Kristallitgröße für Zeolith ZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 100$  modifiziert. Unter Standardsynthesebedingungen wird Zeolith ZSM-22 auch für dieses  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis als nadelförmige Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  erhalten. Allerdings ist durch den niedrigeren Aluminiumgehalt die Kristallitgröße zu einem gewissen Anteil auch auf bis zu 4  $\mu\text{m}$  erhöht (siehe Abbildung 7.6). Dieser Effekt, hervorgerufen durch den niedrigen Aluminiumgehalt im Synthesegel, ist bereits aus der Literatur bekannt [119]. Das entsprechende Material wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. Sascha Follmann bereitgestellt. Der entsprechende Katalysator wird im Folgenden als HZSM-22 (D) bezeichnet.

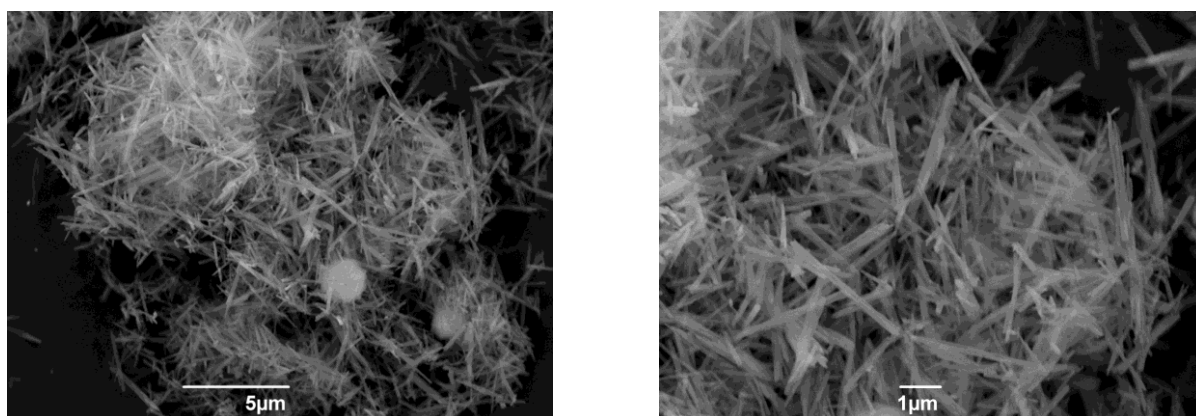


Abbildung 7.6: Zeolith ZSM-22 synthetisiert nach der Standardsynthese mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 100 im Gel (ZSM-22 (D)).

Durch den Ersatz des Templates 1,6-Diaminohexan durch 1-Ethylpyridiniumbromid konnten eine gänzlich andere Morphologie und Kristallitgröße erhalten werden. Im Gegensatz zur Standardsynthese bildete sich Zeolith ZSM-22 hierbei in der Form von ineinander

verwachsenen, fast ovalen Plättchen aus, mit einer Länge von über 10  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von rund 3  $\mu\text{m}$  (siehe Abbildung 7.7). Zwar wurde im Rasterelektronenmikroskop auch eine leichte Verunreinigung mit Zeolith ZSM-5 festgestellt, da diese aber nicht im Pulver-Röntgendiffraktogramm zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Verunreinigung nur geringfügig ist. Im Folgenden wird dieser Katalysator als HZSM-22 (E) bezeichnet. Der Versuch diese Vorgehensweise auf ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 zu übertragen, führte allerdings zu keiner signifikanten Änderung der Kristallitgröße.

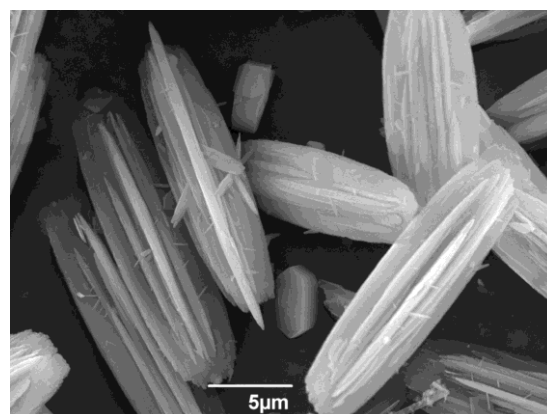
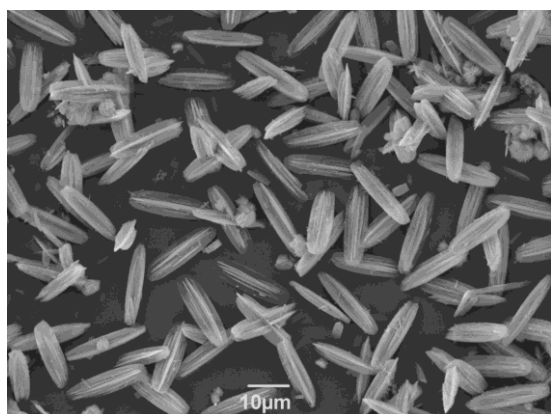


Abbildung 7.7: Zeolith ZSM-22 synthetisiert mit 1-Ethylpyridiniumbromid als Templat und einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  Verhältnis von 100 im Gel (ZSM-22 (E)).

Indem in der Synthese mit 1-Ethylpyridiniumbromid zusätzlich auch die Base Kaliumhydroxid durch Lithiumhydroxid ausgetauscht wurde, konnte Zeolith ZSM-22 mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  erhalten werden (siehe Abbildung 7.8). Dieser Katalysator trägt im Folgenden die Bezeichnung HZSM-22 (F).

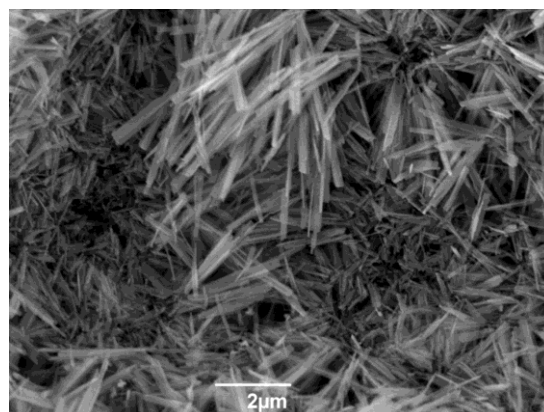
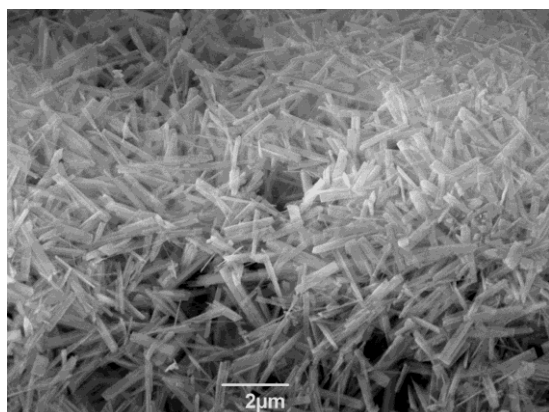


Abbildung 7.8: Zeolith ZSM-22 synthetisiert mit 1-Ethylpyridiniumbromid als Templat und Lithiumhydroxid als Base mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 100 im Gel (ZSM-22(F)).

Die Modifikation der Synthesebedingungen und der Zusammensetzung des Synthesegels könnten prinzipiell einen deutlichen Einfluss auf die Verteilung des Aluminiums innerhalb der Zeolithkristallite haben. Zum einen kann das Aluminium inhomogen im Kristallit verteilt sein. Es können unterschiedliche starke Konzentrationen im Kern oder in der Hülle auftreten (engl. "Zoning") [20, 147, 148]. Dies könnte Auswirkungen auf das Desaktivierungsverhalten haben. Eine aluminiumreiche Hülle könnte tendenziell auch mehr Aluminiumzentren an der äußeren Kristallitoberfläche aufweisen, was die Bildung von Aromaten und Koks fördern würde [54]. Zum anderen könnten die unterschiedlichen T-Positionen in der Einheitszelle je nach Synthese unterschiedlich besetzt sein [147]. Dies wiederum könnte Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators haben, da die unterschiedlichen T-Positionen auch verschiedene Säurestärken aufweisen können [97]. Daher wird in der Charakterisierung und den katalytischen Experimenten insbesondere auf Hinweise geachtet, die auf eine unterschiedliche Aluminiumverteilung hindeuten.

## 7.2 Charakterisierung von Zeolith HZSM-22 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 30$

Tabelle 7.1 zeigt die spezifischen Oberflächen, die spezifischen Porenvolumina und die ermittelten  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den drei Katalysatoren. Sowohl die Werte der spezifischen Oberflächen als auch diejenigen der spezifischen Porenvolumina liegen im typischen Bereich. Durch die ähnlichen Aluminiumgehalte sind die Katalysatoren zudem gut miteinander vergleichbar.

Tabelle 7.1: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina und  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von Zeolith HZSM-22 mit unterschiedlichen Kristallitgrößen.

HZSM-22	A	B	C
$A_{\text{spez., BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	300	240	240
$V_{\text{spez.}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,15	0,13	0,12
$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	26	32	30
Kristallitgröße / $\mu\text{m}$	0,5-2	2-5	<0,5-1

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der unterschiedlichen HZSM-22-Katalysatoren in ihrer Brønsted-sauren Form sind in Abbildung 7.9 dargestellt. In allen drei Fällen stimmt das Spektrum gut überein mit den von der IZA publizierten Spektren [128].



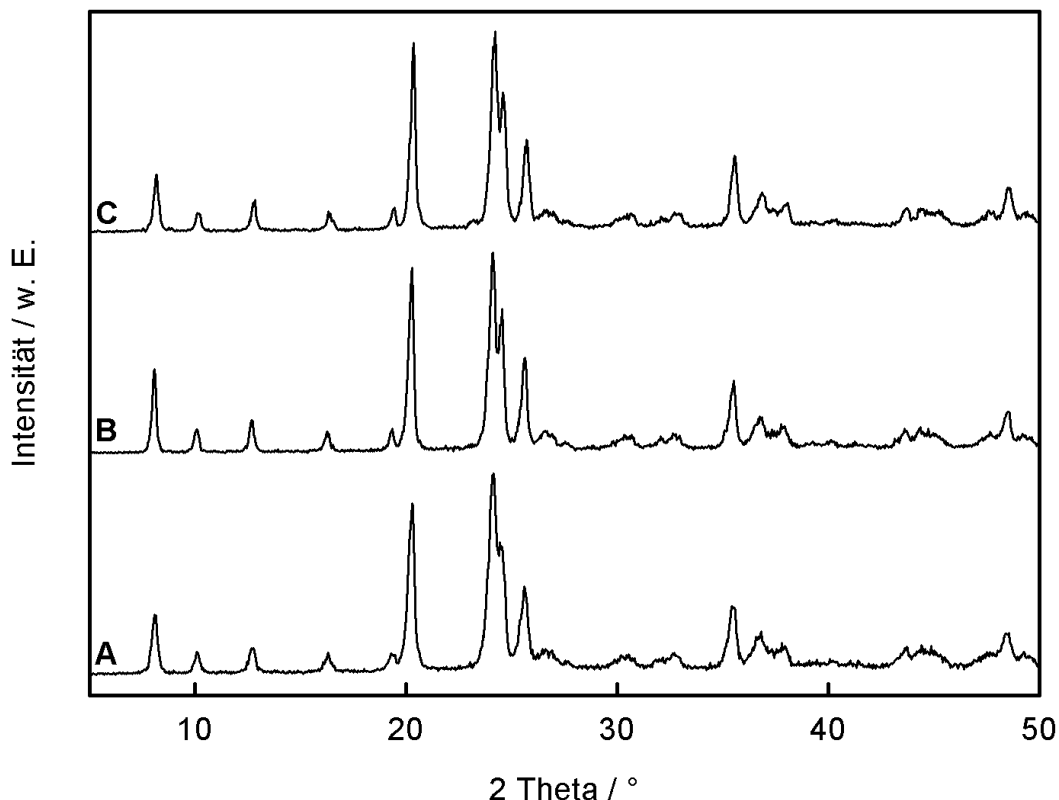


Abbildung 7.9: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 30$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**A** 0,5-2  $\mu\text{m}$ , **B** 2-5  $\mu\text{m}$ , **C** <0,5-1  $\mu\text{m}$ ).

In den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 7.10) zeigen sich je nach Synthesemethode deutliche Unterschiede. Dabei weisen die Spektren des Zeoliths HZSM-22 (**A**) und des durch Zugabe von Triethanolamin hergestellten Zeolith HZSM-22 (**B**) eine gute Übereinstimmung auf. Der durch Inkubation vorbehandelte Zeolith HZSM-22 (**C**) zeigt allerdings ein deutlich verändertes Spektrum. Dies betrifft insbesondere die Verteilung der Signale für Brønsted-sauren Zentren. Den Signalen um 2,5 ppm und 0,8 ppm werden endständige Silanolgruppen sowie etwaige Fehlstellen im Zeolithgerüst zugeordnet. Einem Signal bei 3,4 ppm (**A**, **C**) bzw. 3,5 ppm (**B**) werden die Aluminiumhydroxidgruppen des Nicht-Gerüstaluminiums zugeordnet. Allen Signalen mit einer chemischen Verschiebung von mehr als 3,8 ppm werden die Brønsted-sauren Zentren mit unterschiedlichen Säurestärken (je nach chemischer Verschiebung) zugeordnet [129, 130]. Im Falle des standardmäßig hergestellten Zeoliths HZSM-22 (**A**) kann ein deutliches breites Signal um 6,3 ppm beobachtet werden sowie eine leichte Schulter im Bereich von 5,0 ppm. Somit sind mindestens zwei unterschiedliche Brønsted-saure Zentren mit unterschiedlicher Säurestärke im Zeolith vorhanden [97]. Im Falle der größeren Kristallite von Zeolith HZSM-22 (**B**) wird nur ein breites Signal bei 6,4 ppm beobachtet. Das für HZSM-22 (**A**) beobachtete Signal bei  $\delta = 5,0$  ppm tritt bei HZSM-22 (**B**) nicht auf. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass durch

die Verwendung von Triethanolamin das eingebrachte Aluminium an diesen T-Positionen nicht im Zeolithgerüst eingebaut werden kann [147]. Ein sehr deutlicher Unterschied zeigt sich im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum des durch Inkubation mit kleineren Kristalliten synthetisierte HZSM-22 (**C**). Das Signal bei 6,9 ppm ist nur noch schwach ausgeprägt, hingegen hat das Signal um 4,9 ppm deutlich zugenommen. Dieses Ergebnis deutet stark daraufhin, dass durch die Inkubation bei 100 °C das Aluminium mit einer anderen Verteilung hinsichtlich der unterschiedlichen T-Positionen im Zeolith eingebaut wurde [147]. Allerdings ist das Signal um 0,8 ppm deutlich geringer im Vergleich zu den ohne Inkubation hergestellten Katalysatoren, was auf weniger vorhandene Fehlstellen im Zeolithgerüst hindeuten könnte. Folglich scheint ein starker Einfluss der Inkubationszeit des Synthesegels auf die Verteilung des Aluminiums im späteren Zeolithgerüst zu existieren.

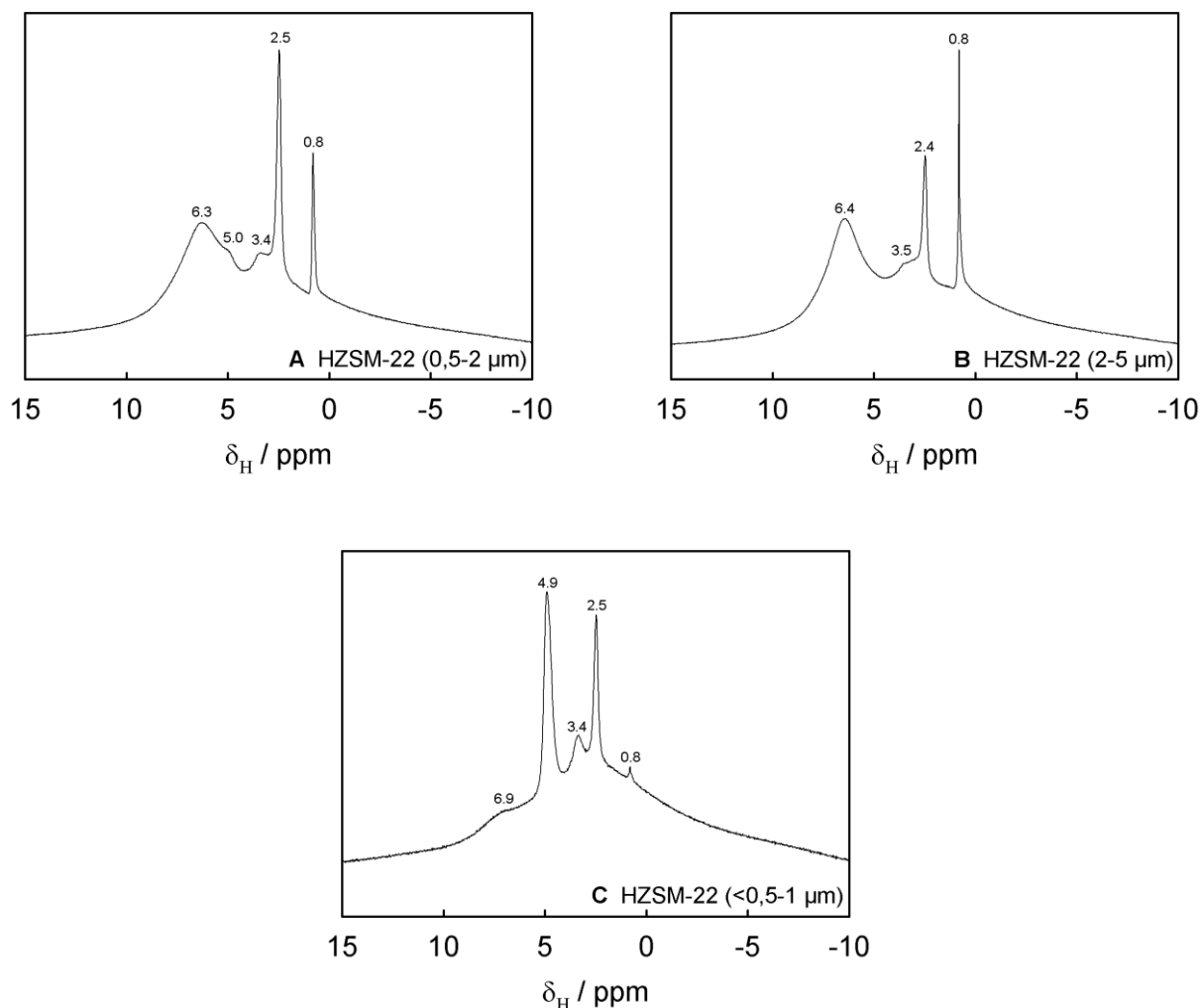


Abbildung 7.10:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 30$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**A** 0,5-2  $\mu\text{m}$ , **B** 2-5  $\mu\text{m}$ , **C** <0,5-1  $\mu\text{m}$ ).

Die in Abbildung 7.11 dargestellten  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren belegen die gute Qualität der Materialien. Stets ist nur ein sehr geringes Signal im Bereich um 0 ppm festzustellen, welches charakteristisch für oktaedrisch-kordiniertes Nicht-Gerüstaluminium ist [129, 130]. Das deutliche Signal zwischen 53 und 65 ppm ist charakteristisch für tetraedrisch-kordiniertes Aluminium, das heißt Aluminium-T-Positionen im Zeolithgerüst. Diese machen in allen drei Fällen einen Anteil von 95 bis 96 % des gesamten Aluminiums aus. Durch die ähnlichen  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse und die gleichen Anteile an Gerüstaluminium sind die drei Katalysatoren somit gut miteinander vergleichbar.

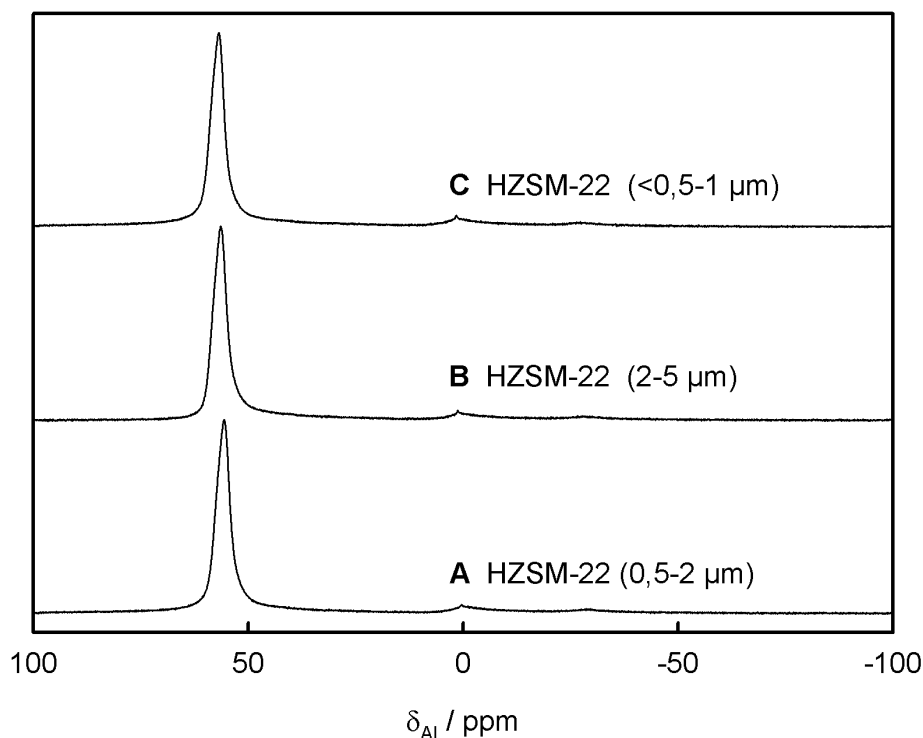


Abbildung 7.11:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 30$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**A** 0,5-2  $\mu\text{m}$ , **B** 2-5  $\mu\text{m}$ , **C** <0,5-1  $\mu\text{m}$ ).

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren der drei HZSM-22-Katalysatoren sind nahezu identisch (siehe Abbildung 7.12). In allen Fällen kann ein intensives Signal bei -113 ppm beobachtet werden sowie zwei daran anliegende Schultern bei -111 und -114 ppm. Diesen drei Signalen werden gemäß Literatur die Silizium-T-Positionen mit vier Silizium-Nachbarn zugeordnet. Die unterschiedliche chemische Verschiebung ist auf die vier nicht äquivalenten T-Positionen im Zeolithgerüst zurückzuführen [145, 146]. Dem deutlich schwächer ausgeprägten Signal bei -104 bzw. -105 ppm werden Silizium-T-Positionen mit drei Silizium- und einem Aluminium-Nachbar zugeordnet. Durch den niedrigen Aluminiumgehalt werden keine Signale für Silizium-T-Positionen mit mehr als einem Aluminium-Nachbar beobachtet [129, 130].

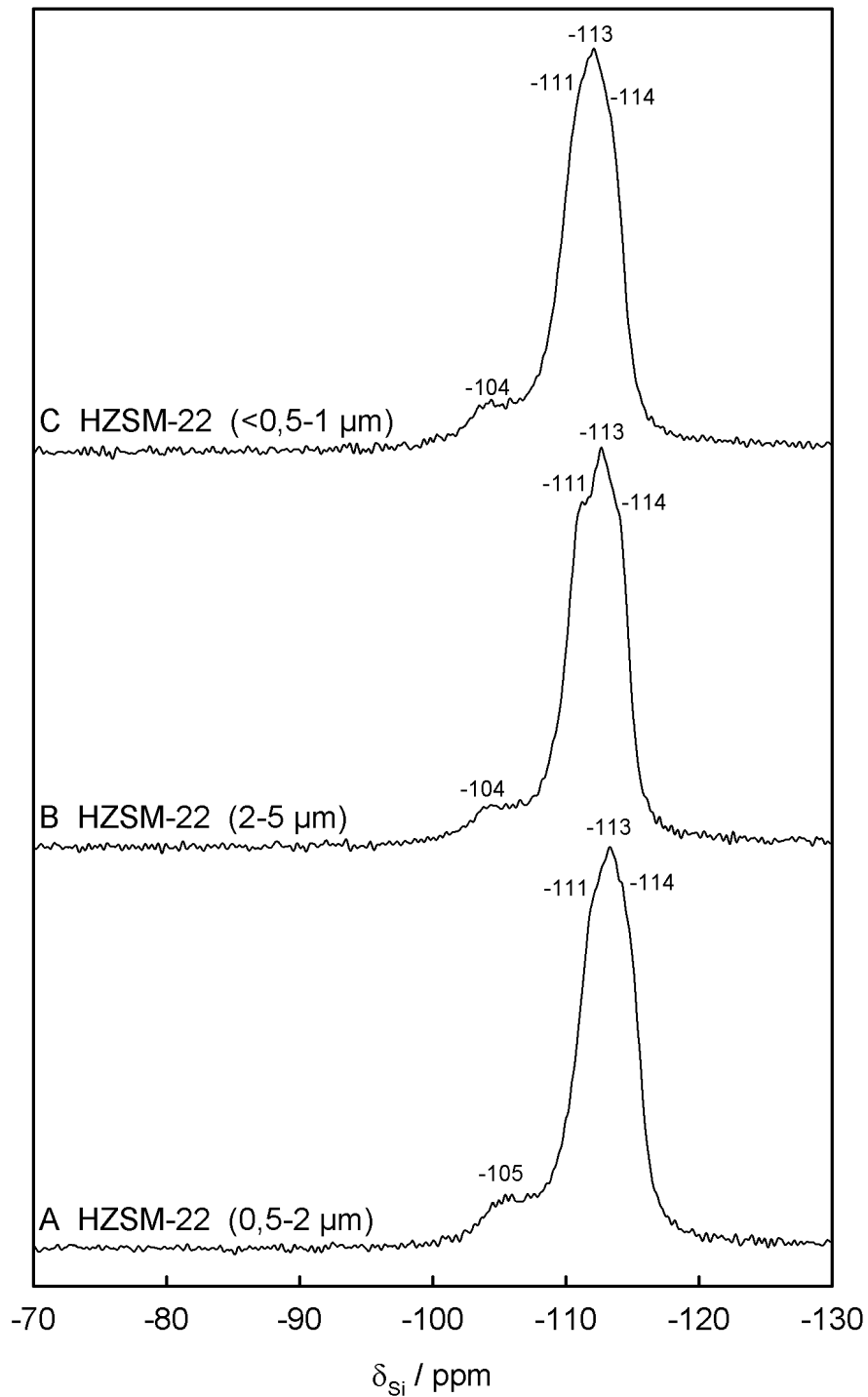


Abbildung 7.12:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 30$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**A** 0,5-2  $\mu\text{m}$ , **B** 2-5  $\mu\text{m}$ , **C** <0,5-1  $\mu\text{m}$ ).

### 7.3 Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-22 mit $n_{Si}/n_{Al} \approx 30$

#### 7.3.1 Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C

Zunächst wurde auch hier das Laufzeitverhalten der unterschiedlichen Kristallitgrößen untersucht. Hierzu wurden Laufzeitmessungen bei 500 °C und einer  $WHSV$  von  $0,33 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Die Analyse des Produktgasstromes erfolgte alle 30 Minuten beginnend nach 15 Minuten Laufzeit. Die Änderung des Umsatzes mit der Laufzeit der drei Katalysatoren ist in Abbildung 7.13 dargestellt.

Alle drei untersuchten Katalysatoren zeigen zu Beginn der Experimente (also nach 15 Minuten Laufzeit) eine vergleichbare Aktivität. Somit scheinen die unterschiedlich langen Diffusionswege in den intrakristallinen Poren keinen signifikanten Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei 500 °C auszuüben. Zu diesem Ergebnis kamen auch Mochizuki *et al.* in ihrer Studie zum katalytischen Cracken von *n*-Hexan an Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen Kristallitgrößen [103]. Auch hier erreichten alle untersuchten Katalysatoren einen vergleichbaren Umsatz zu Beginn der Laufzeitmessungen. Es zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede in der Desaktivierung durch Koksbildung mit veränderter Kristallitgröße der Zeolithe.

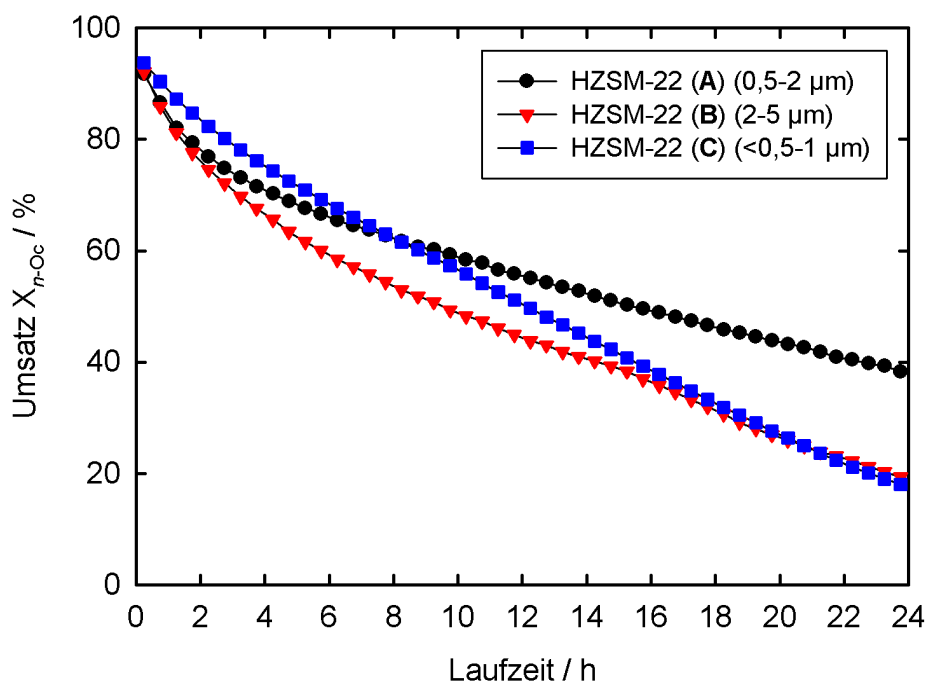


Abbildung 7.13: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} \approx 30$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen ((A) 0,5-2 µm, (B) 2-5 µm und (C) <0,5-1 µm) bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Auch für Zeolith HZSM-22 zeigen sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen deutliche Unterschiede im Desaktivierungsverhalten. Der gemäß der Standardsynthese synthetisierte Zeolith HZSM-22 (**A**) zeigt eine deutliche Abnahme der Aktivität innerhalb der ersten 2 Stunden. Die Abnahme flacht später leicht ab und die Aktivität nimmt ab diesem Zeitpunkt annähernd linear ab. Ein ähnliches Desaktivierungsverhalten wird auch für die größeren Kristallite von Zeolith HZSM-22 (**B**) beobachtet, jedoch ist der Gradient des Aktivitätsverlustes deutlich stärker ausgeprägt als bei Zeolith HZSM-22 (**A**). Die gestiegene mittlere Kristallitgröße führt folglich zu einer schnelleren Desaktivierung des Katalysators. Grund hierfür dürfte eine längere Verweilzeit innerhalb des Porensystems durch die längeren Diffusionswege sein [142], wodurch Folgereaktionen begünstigt werden. Es wird bei einer längeren Diffusionsstrecke wahrscheinlicher, dass gebildete Olefine an den aktiven Zentren zu Aromaten umgesetzt werden. Diese werden anschließend an der äußeren Kristallitoberfläche weiter zu Koksablagerungen umgesetzt [54]. Ähnliche Ergebnisse und Interpretationen wurden beispielsweise bereits von Rownaghi *et al.* [102] und Mochizuki *et al.* [103] diskutiert (siehe dazu auch Kapitel 3.8).

Im Vergleich dazu zeigt der Katalysator mit den kleineren Kristalliten (HZSM-22 (**C**)) ein deutlich anderes Desaktivierungsverhalten. Hier wurde über den gesamten untersuchten Zeitraum ein nahezu gleichbleibender Gradient beobachtet. Dieser ist in den ersten zwei Stunden weniger stark ausgeprägt als für die größeren Kristallite (**A**) und (**B**). Jedoch flacht die Umsatzkurve im späteren Zeitverlauf nicht ab. Stattdessen wird ein gleichbleibender, annähernd linearer Aktivitätsverlust beobachtet. Letztendlich führt dies im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Studien [101-103] zu einer insgesamt schnelleren Desaktivierung. Gemäß Literatur wäre eigentlich eine höhere Laufzeitstabilität zu erwarten, da kleinere Kristallite durch die gestiegene Anzahl an Porenöffnungen weniger durch Koksablagerungen auf der äußeren Kristallitoberfläche beeinträchtigt werden sollten [54, 144]. Gründe hierfür könnten eine andere, möglicherweise inhomogene Verteilung des Aluminiums innerhalb der Kristallite [147, 148] oder auch innerhalb der kristallographisch unterschiedlichen T-Positionen [147] sein. Ein weiterer Faktor könnte sein, dass bei kleineren Kristalliten das Verhältnis aus äußerer Kristallitoberfläche zu Kristallitvolumen größer wird. Dadurch steigt die Anzahl an aktiven Zentren auf der Kristallitoberfläche pro Masseneinheit Katalysator an. Aufgrund der fehlenden sterischen Restriktionen an der Kristallitoberfläche können diese aktiven Zentren zu einer verstärkten Koksabildung führen [3, 20].

Eine andere Verteilung auf die kristallographisch unterschiedlichen T-Positionen wird durch die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie gestützt (siehe Kapitel 7.2). Hier zeigen sich deutliche Unterschiede in der relativen Verteilung der Brønsted-sauren Zentren. Diese können durch einen anderen Bindungswinkel am Aluminium-Tetraeder auch eine unterschiedliche Säurestärke aufweisen, was wiederum die Bildung von Koks begünstigen könnte.

Die Verteilung des Aluminiums im Kern und in der Schale eines Zeolithkristalliten kann auf verschiedenen Wegen charakterisiert werden. Eine Methode mittels Elementaranalyse (EDX) wurde beispielsweise von van Bokhoven *et al.* genutzt [147, 148]. Hierzu zerteilten sie einen Kristallit von Zeolith HZSM-5 entlang der Querachse und untersuchten die Schnittfläche mittels EDX. Durch das so erstellte "Elemental Mapping" konnten sie eine Aussage über die Verteilung des Aluminiums innerhalb des Zeolith-Kristallits treffen. Sie stellten fest, dass Aluminium keineswegs homogen verteilt ist, sondern sich in ihrem Fall zum Beispiel in der äußeren Schale der Kristallite konzentrierte. Dies kann einen deutlichen Einfluss auf die Aktivität, die Selektivität und das Desaktivierungsverhalten eines Katalysators haben. Ein wichtiger Faktor hierbei ist die Anzahl an aktiven Zentren auf der äußeren Kristallitoberfläche [3]. Diese unterliegen anders als aktive Zentren innerhalb des Porensystems nicht den Beschränkungen durch formselektive Effekte. Daher können aktive Zentren auf der äußeren Kristallitoberfläche auch Nebenreaktionen begünstigen oder Produkte bilden, die aufgrund des Porensystems eigentlich gehemmt oder ganz unterdrückt wären [3]. Im Falle des katalytischen Crackens könnte sich dies zum Beispiel an einer gesteigerten Selektivität für Aromaten bemerkbar machen. Gleichzeitig sind diese aktiven Zentren entscheidend bei der Desaktivierung durch Koksbildung, da diese primär an der äußeren Kristallitoberfläche stattfindet [54]. Eine gestiegene Anzahl an aktiven Zentren auf der Kristallitoberfläche würde folglich zu einer beschleunigten Desaktivierung führen.

Eine weitere Methode zum Nachweis von "Aluminium Zoning" stammt von Groen *et al.* [149]. Sie beschreiben die kontrollierte Desilikalisierung von Zeolith ZSM-5. Eine inhomogene Verteilung des Aluminiums führt dabei zur Ausbildung klar erkennbarer Hohlkörper nach der Desilikalisierung. Der Zeolith wird also von innen heraus aufgelöst und die aluminiumreiche Schale bleibt bestehen. Eine gleichmäßige Verteilung müsste hingegen zu einem gleichmäßigen Auflösen der Kristallite führen. Leider ist die Charakterisierung mittels Zerteilung der Zeolithkristallite und anschließendem "Elemental Mapping" für diese Arbeit nicht möglich gewesen. Auch eine Prüfung durch kontrollierte Desilikalisierung erbrachte keinen Erfolg, wahrscheinlich aufgrund der zu kleinen Kristallite von Zeolith ZSM-22. Diese bilden keine stabilen Hohlkörper, sondern werden durch die Behandlung vollständig zerstört.

Daher müssen auf verschiedene andere Indizien zurückgegriffen werden, wie der Selektivität zu Aromaten und der Beladung mit Koks im Anschluss an die Laufzeitmessungen (siehe Tabelle 7.2)

Die über thermogravimetrischen Analysen ermittelten Koksbeladungen nach 24 Stunden Laufzeit zeigen, dass diese mit steigender Kristallitgröße in der folgenden Reihe abnehmen 2,1 Gew.-% (**B**) < 2,5 Gew.-% (**A**) < 3,4 Gew.-% (**C**). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Rownaghi *et al.* [102], Mochizuki *et al.* [103] und einer neueren Studie von Konno *et al.* [104]. In allen drei Studien zum katalytischen Cracken von *n*-Hexan an Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen Kristallitgrößen konnte stets eine Zunahme der Beladung mit Koks mit steigender Kristallitgröße beobachtet werden. Dies kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht bestätigt werden. Die kleinsten untersuchten Kristallite (**C**) zeigen hier eine deutlich gestiegene Beladung an Koks. Dies könnte auf eine andere Verteilung des Aluminiums innerhalb der Kristallite hindeuten, bedingt durch die längere Inkubation über 24 Stunden bei 100 °C. Möglicherweise resultierte diese in einer gestiegenen Anzahl an aktiven Zentren auf der Partikeloberfläche. Das wiederum würde die gestiegene Koksmenge und auch die schnellere Desaktivierung erklären.

Die Produktverteilungen in Abbildung 7.14 und Tabelle 7.2 lässt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Produktausbeute und der Kristallitgröße erkennen. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Unterschiede zwischen den Produktverteilungen nur marginal sind. Im untersuchten Größenbereich scheint die unterschiedliche Kristallitgröße keinen signifikanten Einfluss auf die Selektivität des Katalysators zu haben. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass es sich in keinem der drei Fälle um eine einheitliche Kristallitgröße handelt, sondern stets um eine Größenverteilung. Dadurch überschneiden sich die einzelnen Katalysatoren zumindest teilweise in ihrer Kristallitgröße, was auch für die recht ähnlichen Ergebnisse verantwortlich sein könnte. Gestützt werden die hier vorliegenden Ergebnisse jedoch auch durch die Arbeit von Konno *et al.* [101] und Mochizuki *et al.* [103]. Beide beobachteten in ihren Studien zum katalytischen Cracken von *n*-Hexan an Zeolith ZSM-5 ebenfalls nur einen geringen Einfluss der Kristallitgröße auf die Produktverteilung. Einzig die Ausbeute an BTX-Aromaten wurde signifikanter beeinflusst. In beiden Studien wurde eine gestiegene Ausbeute an Aromaten mit sinkender Kristallitgröße beobachtet. Auch hier zeigt sich bei den Ergebnissen mit Zeolith HZSM-22 kein eindeutiger Trend. Sowohl für die größeren als auch für die kleineren Kristallite wurde eine leicht erhöhte Ausbeute an Aromaten festgestellt, nämlich von ursprünglich 3,0 Gew.-% (**A**) auf 4,1 Gew.-% (**B**) bzw. 4,3 Gew.-% (**C**). Die erhöhte Ausbeute an Aromaten im Falle der



größeren Kristallite (**B**) könnte durch die längeren Diffusionswege und der damit gestiegenen Verweilzeit innerhalb des Porensystems erklärt werden. Durch diese wird es wahrscheinlicher, dass gebildete Olefine an einem weiteren aktiven Zentrum erneut adsorbiert werden und in einer Folgereaktion weiter umgesetzt werden können [104]. Im Falle der kleineren Kristallite (**C**) könnte die Ursache der erhöhten Ausbeute an Aromaten durch eine gestiegene Anzahl an aktiven Zentren auf der äußeren Kristallitoberfläche erklärt werden. Ein Grund hierfür könnte das gestiegene Verhältnis von äußerer Kristallitoberfläche zu Kristallitvolumen pro Masseneinheit Katalysator für kleinere Kristallite sein. Weiterhin könnte es ein Indiz für eine möglicherweise gestiegene Konzentration von Aluminium in der äußeren Schale der Kristallite sein. Dies wäre ein Hinweis auf eine inhomogene Verteilung des Aluminiums im Kristallit ("Aluminium Zoning"). Allerdings ist zu beachten, dass in beiden Fällen (**B**) und (**C**) auch die leicht erhöhte Ausbeute an Olefinen wie Propen und Butenen die Bildung von Aromaten bereits fördert. Der Grund hierfür ist, dass vor allem aus diesen beiden Crackprodukten in Folgereaktionen Aromaten und letztendlich auch Koks gebildet werden [54, 150].

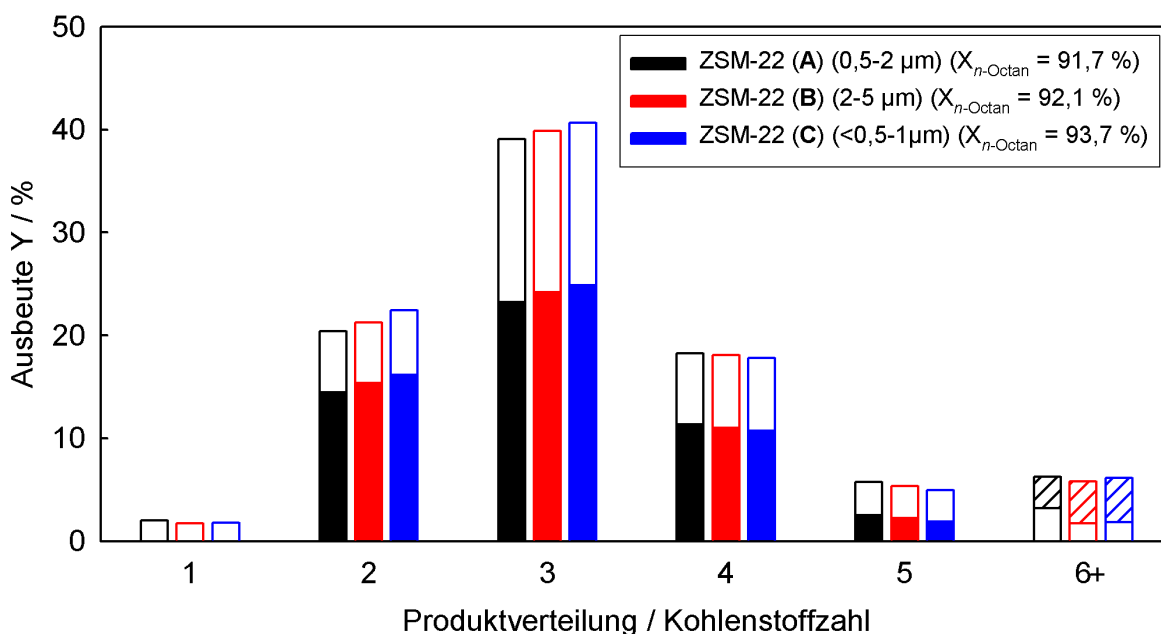


Abbildung 7.14: Produktverteilungen für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} \approx 30$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen ((**A**) 0,5-2  $\mu\text{m}$ , (**B**) 2-5  $\mu\text{m}$  und (**C**) <0,5-1  $\mu\text{m}$ ) bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  (Balken: voll = Olefine, leer = Alkane, schraffiert = Aromaten).

Tabelle 7.2: Produktverteilungen für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} \approx 30$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen von (A) 0,5-2  $\mu\text{m}$ , (B) 2-5  $\mu\text{m}$  und (C) <0,5-1  $\mu\text{m}$  bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$ .

HZSM-22	(A)	(B)	(C)
Kristallitgröße	0,5-2 $\mu\text{m}$	2-5 $\mu\text{m}$	<0,5-1 $\mu\text{m}$
Umsatz $X$ / %	91,7	92,1	93,7
Y(Methan) / %	2,0	1,7	1,8
Y(Ethan) / %	5,8	5,9	6,2
Y(Ethen) / %	14,6	15,4	16,3
Y(Propan) / %	15,7	15,7	15,7
Y(Propen) / %	23,3	24,2	25,0
Y(iso-Butan) / %	0,4	0,5	0,5
Y(n-Butan) / %	6,4	6,6	6,5
Y(t-2-Buten) / %	2,8	2,8	2,8
Y(1-Buten) / %	1,7	1,6	1,5
Y(iso-Buten) / %	4,8	4,6	4,5
Y(c-2-Buten) / %	2,0	2,0	1,9
Y(Pentane) / %	3,1	3,1	2,9
Y(Pentene) / %	2,6	2,2	2,0
Y(C <sub>6+</sub> ) / %	3,1	1,7	1,8
Y(Benzol) / %	0,6	1,0	1,0
Y(Toluol) / %	2,4	3,1	3,3
Gesamtausbeute an Aromaten / %	3,0	4,1	4,3
$\frac{m_{Koks}}{m_{Zeolith}}$ / Gew. %	2,5	2,1	3,4

### 7.3.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Kristallitgröße auf die Aktivität und die Selektivität von Zeolith HZSM-22 bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Messungen bei 300 bis 500 °C durchgeführt. Die Analyse des Produktgasstromes erfolgte dabei nach 15 Minuten Laufzeit. Für jeden Messpunkt wurde frischer Katalysator verwendet, in keinem Fall wurde für eine Messung reaktivierter Katalysator eingesetzt. Die Ergebnisse hinsichtlich des Umsatzes und der Selektivitäten im Bereich der C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen sind in Abbildung 7.15 bis 7.16 dargestellt.

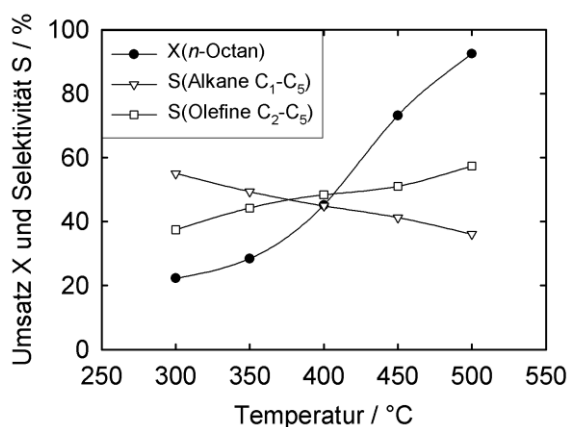


Abbildung 7.15: Umsatz X und Selektivität S für Zeolith HZSM-22 (A) (0,5-2 µm) bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

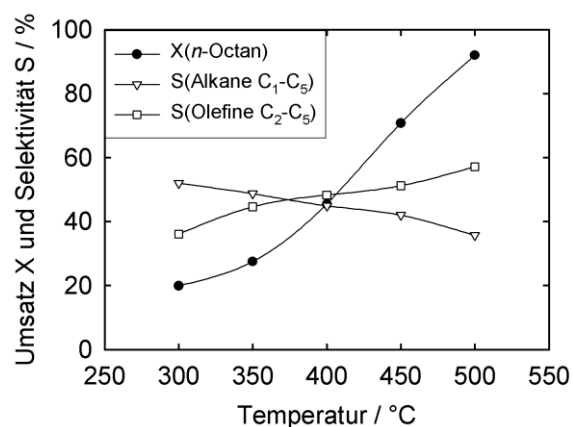


Abbildung 7.16: Umsatz X und Selektivität S für Zeolith HZSM-22 (B) (2-5 µm) bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

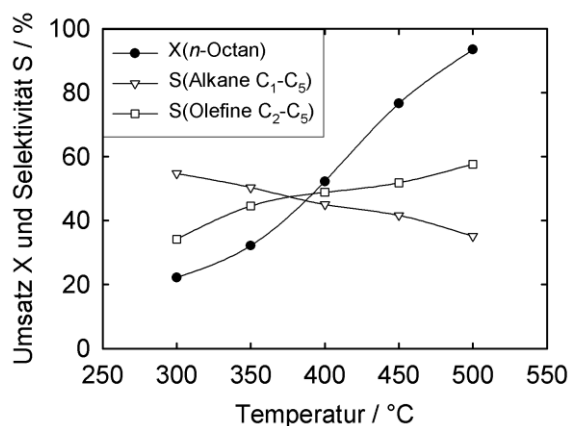


Abbildung 7.17: Umsatz X und Selektivität S für Zeolith HZSM-22 (C) (<0,5-1 µm) bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Alle drei Katalysatoren zeigen ein nahezu identisches Verhalten. Wie zu erwarten wird eine deutliche Zunahme der Aktivität mit steigender Reaktionstemperatur beobachtet, begleitet von einer Steigerung der Selektivität für ungesättigte Produkte. Dies deckt sich mit den Ergebnissen für Zeolith HZSM-22 in der Untersuchung zum Einfluss der Porenarchitektur und des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses (siehe dazu Kapitel 5.2 und 6.4). Einen signifikanten Unterschied in der Aktivität bei niedriger Reaktionstemperatur um 300 °C wird nicht beobachtet. Dies wäre aufgrund der kürzeren Diffusionswege innerhalb kleinerer Zeolithkristallite zu erwarten [142]. Wahrscheinlich ist allerdings, dass die Kristallite dafür noch zu groß sind. Ein positiver Effekt dürfte sich daher erst für Kristallite mit einer Kristallitgröße von deutlich unter einem Nanometer zeigen. Bereits bekannt ist der Effekt einer verbesserten Diffusionsgeschwindigkeit zum Beispiel für Zeolith ZSM-5 mit Kristalliten  $\ll 1$  nm [102-104].

#### 7.4 Charakterisierung von Zeolith HZSM-22 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 100$

Die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption und der Atomabsorptionsspektroskopie in Tabelle 7.3 liegen für alle Katalysatoren im erwarteten Bereich. Somit sind die drei Materialien gut miteinander vergleichbar. In Abbildung 7.18 sind die Pulver-Röntgendiffraktogramme der drei hier verwendeten HZSM-22-Katalysatoren dargestellt. In allen Fällen stimmt das Spektrum gut mit den von der IZA publizierten Spektren überein [128]. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden bereits in Kapitel 6.1 diskutiert.

Tabelle 7.3: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina und  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von Zeolith HZSM-22-Proben mit unterschiedlichen Kristallitgrößen.

HZSM-22	D	E	F
$A_{\text{spez., BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	330	340	290
$V_{\text{spez.}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,17	0,15	0,14
$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	94	95	92
Kristallitgröße / $\mu\text{m}$	1-4	>10	1-2

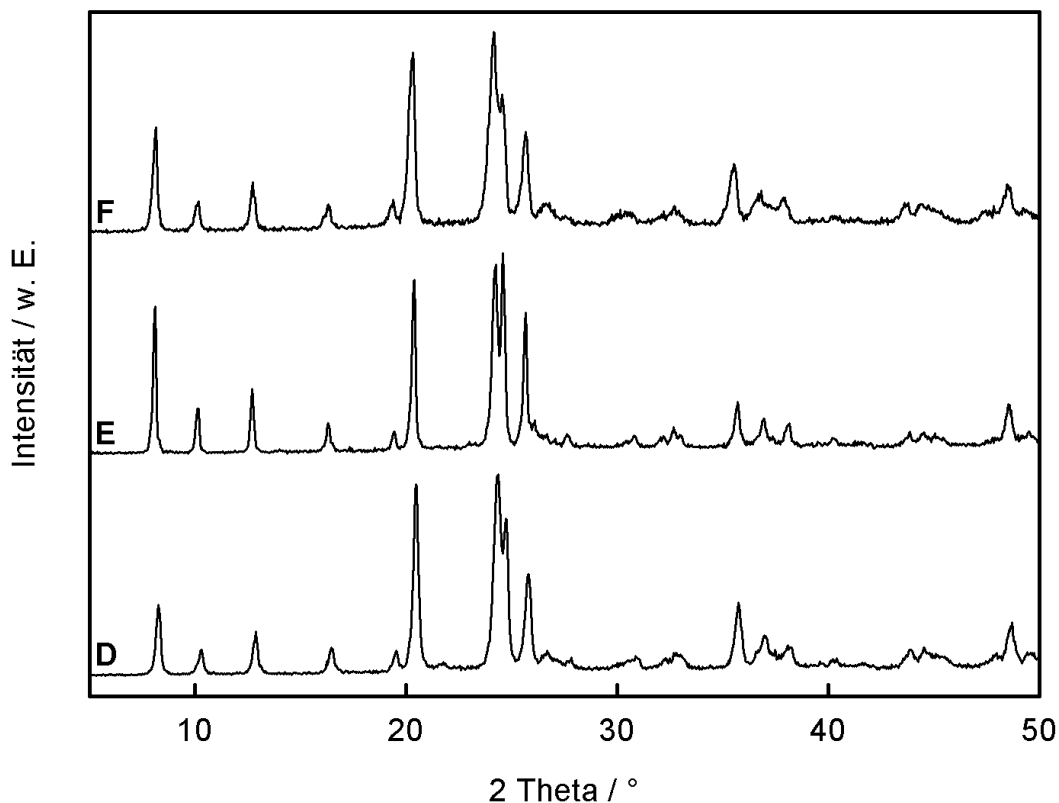


Abbildung 7.18: Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 100$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**D** 1-4  $\mu\text{m}$ , **E** >10  $\mu\text{m}$ , **F** 1-2  $\mu\text{m}$ ).

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 7.19 zeigen eine gute Übereinstimmung miteinander. Jedoch sind Unterschiede im Bereich der Brønsted-sauren Zentren vorhanden. Den Signalen bei 2,5 ppm (**D**, **F**) bzw. 2,9 ppm (**E**) sowie dem Signal bei 0,8 ppm können endständige Silanolgruppen sowie eventuell im Zeolith vorhandene Fehlstellen zugeordnet werden. Die Aluminiumhydroxidgruppen von Nicht-Gerüstaluminium werden den Signalen bei 3,0, 3,1 bzw. 3,7 ppm zugeordnet. Alle Signale bei einer chemischen Verschiebung größer als 3,8 ppm werden den Brønsted-sauren Zentren zugeordnet [129, 130]. Dabei deutet die unterschiedliche chemische Verschiebung von 4,9 ppm und 6,5 bzw. 7,1 ppm auf Brønsted-saure Zentren mit einer unterschiedlicher Säurestärke hin [97]. Auffällig ist, dass der mit Lithiumhydroxid hergestellte Zeolith HZSM-22 (**F**) im Gegensatz zu den beiden anderen Katalysatoren nur eines der beiden Signale zeigt, nämlich das hochfeldverschobene Signal um 6,5 ppm. Das ansonsten erkennbare Signal um 4,9 ppm könnte hier nur schwach ausgeprägt sein und durch das sehr breite Signal in diesem Bereich überdeckt werden. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch den Einsatz von Lithiumhydroxid Aluminium bevorzugt auf anderen T-Positionen im Zeolithgerüst eingebaut wird, als dies der Fall unter

Standardsynthesebedingungen ist [147]. Die Zeolithe HZSM-22 (**D**) und (**E**) zeigen eine gute Übereinstimmung, die unterschiedlichen Template scheinen keinen signifikanten Einfluss auf die Verteilung der Brønsted-sauren Zentren zu haben.

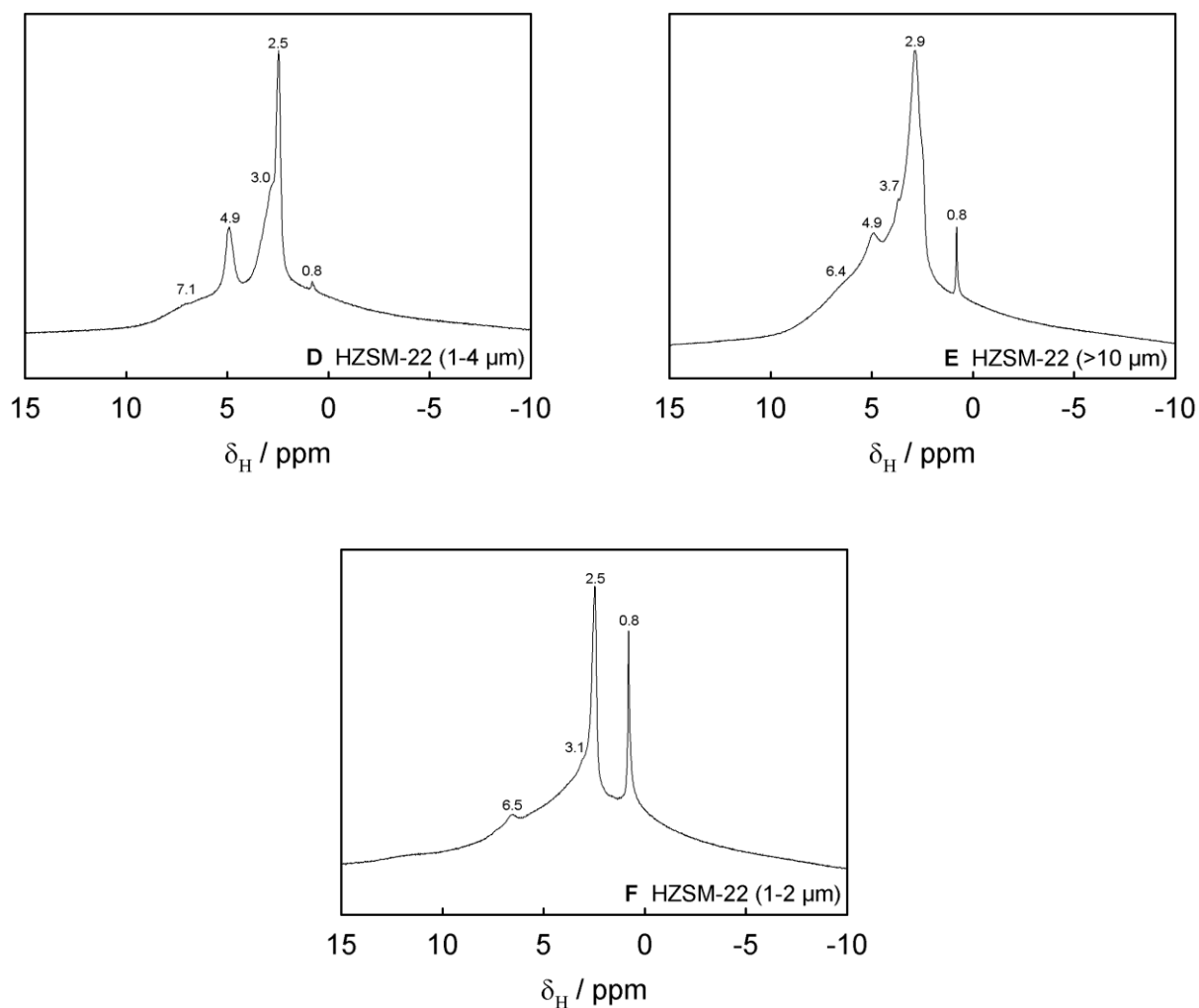


Abbildung 7.19:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 100$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**D** 1-4  $\mu\text{m}$ , **E** >10  $\mu\text{m}$ , **F** 1-2  $\mu\text{m}$ ).

Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 7.20 belegen auch die Qualität der hergestellten Materialien. Stets ist ein deutliches Signal zwischen 53 und 65 ppm zu beobachten, welches charakteristisch ist für tetraedrisch koordiniertes Gerüstaluminium, d.h. Aluminium-T-Positionen im Zeolith. Das für oktaedrisch koordiniertes Nicht-Gerüstaluminium charakteristische Signal um 0 ppm ist in allen Fällen nur sehr schwach ausgeprägt bzw. im Falle von Zeolith HZSM-22 (**E**) nicht erkennbar [129, 130]. Zeolith HZSM-22 (**F**) weist einen Anteil von ca. 95 % Aluminium auf tetraedrischen Gerüstpositionen auf. Im Falle der beiden anderen Zeolithe (**D**) und (**E**) beträgt dieser Anteil >99%.

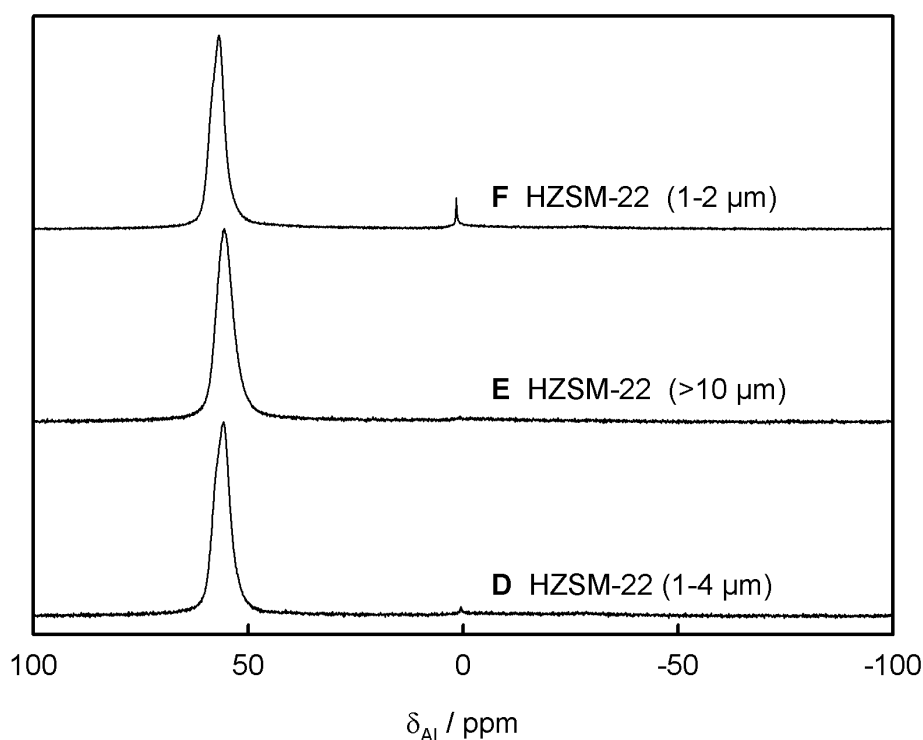


Abbildung 7.20:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 100$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**D** 1-4  $\mu\text{m}$ , **E** >10  $\mu\text{m}$ , **F** 1-2  $\mu\text{m}$ ).

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (siehe Abbildung 7.21) zeigen das zu erwartende Ergebnis. Bei allen Katalysatoren kann für Silizium-T-Positionen mit drei Silizium-Nachbarn und einem Aluminium-Nachbar stets nur ein schwaches Signal um -104 ppm detektiert werden. Dies war aufgrund des niedrigen Aluminiumgehalts in den Katalysatoren zu erwarten. Den Signalen zwischen -111 und -114 ppm werden die Silizium-T-Positionen mit vier Silizium-Nachbarn zugeordnet [129, 130]. Die unterschiedlichen Signale werden dabei durch die vier nicht äquivalenten T-Positionen im Zeolith hervorgerufen [145, 146]. Je nach Material sind diese unterschiedlichen Signale mehr oder weniger deutlich ausgeprägt. Im Falle der großen Kristallite von Zeolith HZSM-22 (**E**) ist nur ein einziges Signal bei -113 ppm erkennbar.

Zusätzliche Signale sind höchstens als leichte Schultern vorhanden. Der unter Standard-Synthesebedingungen hergestellte Zeolith HZSM-22 (**D**) zeigt zwei deutliche Schultern bei -111 und -114 ppm. Der mit Lithiumhydroxid hergestellte Zeolith HZSM-22 (**F**) zeigt drei deutlich aufgelöste Signale.

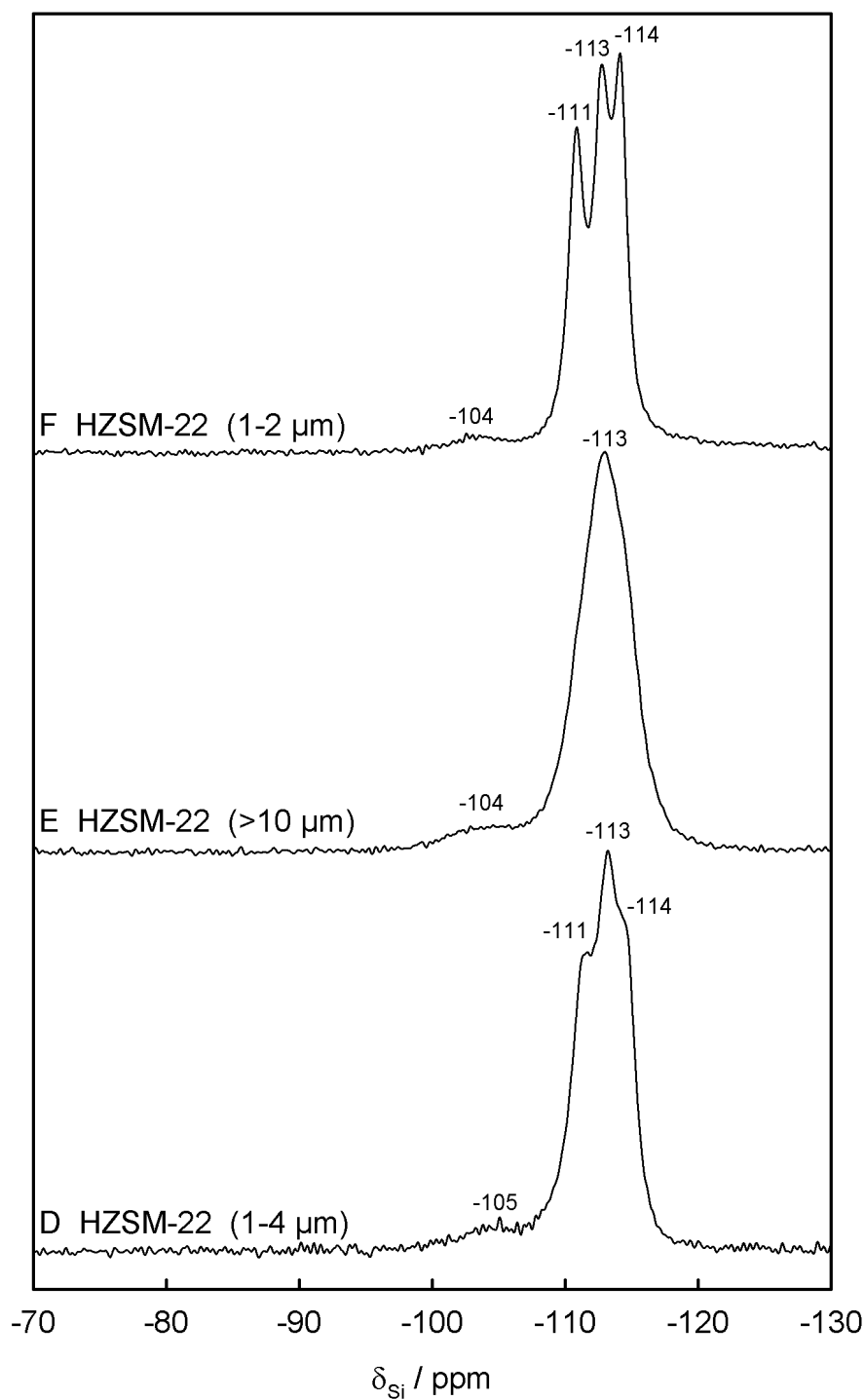


Abbildung 7.21:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} \approx 100$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen (**D** 1-4  $\mu\text{m}$ , **E** >10  $\mu\text{m}$ , **F** 1-2  $\mu\text{m}$ ).



## 7.5 Katalytische Ergebnisse für Zeolith HZSM-22 mit $n_{Si}/n_{Al} \approx 100$

### 7.5.1 Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C

Um den Einfluss der Kristallitgröße auf die Aktivität und Selektivität sowie auf das Desaktivierungsverhalten zu untersuchen, wurden zunächst Laufzeitmessungen bei 500 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden durchgeführt. Die Analyse des Produktstroms erfolgte dabei zuerst nach 15 Minuten Laufzeit, danach alle 30 Minuten. Im Anschluss an die katalytischen Messungen wurde die Beladung mit Koks durch eine thermogravimetrische Analyse ermittelt. Die Änderung der Aktivität mit der Laufzeit ist in Abbildung 7.22 dargestellt. Die Produktverteilung nach 15 Minuten Laufzeit zeigt Abbildung 7.23. Eine detailliertere Darstellung der Produktverteilung gibt Tabelle 7.4.

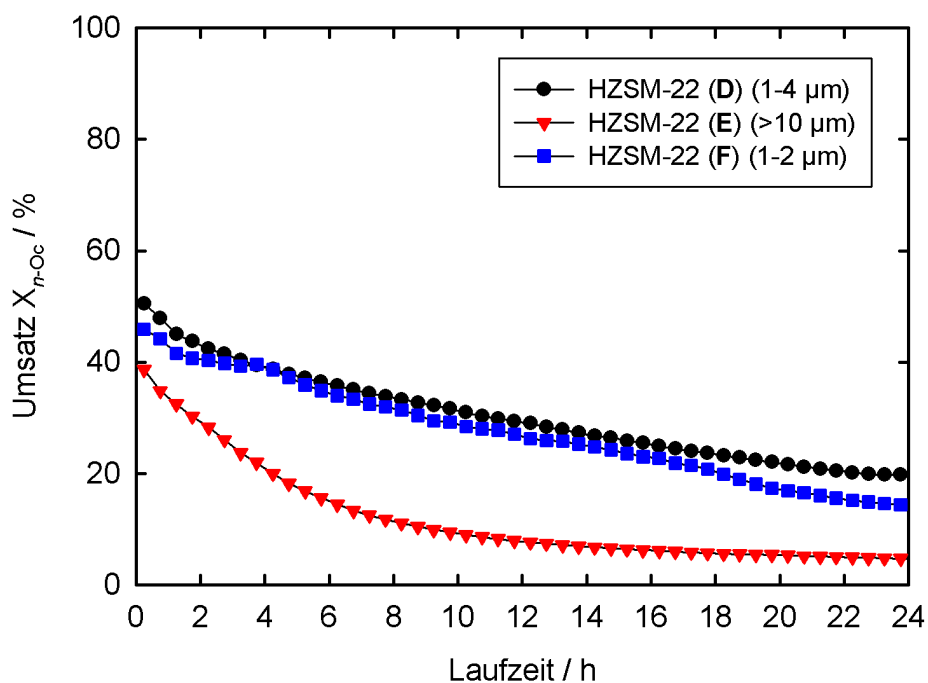


Abbildung 7.22: Laufzeitverhalten für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} \approx 100$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen ((D) 1-4 µm, (E) >10 µm, (F) 1-2 µm) bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Die beiden Katalysatoren mit kleineren Kristalliten zeigen ein vergleichbares Desaktivierungsverhalten. Es ist kein Einfluss durch die unterschiedlichen in der Synthese eingesetzten Template oder die Basen erkennbar. In beiden Fällen kann eine fortlaufende Desaktivierung der Katalysatoren mit der Zeit beobachtet werden. Zeolith HZSM-22 (E) zeigt ein deutlich anderes Verhalten. Zum einen ist eine signifikant geringere Aktivität zu Beginn der Messung erkennbar. Da die Charakterisierung durch Atomabsorptionsspektroskopie

gezeigt hat, dass alle drei Katalysatoren ein vergleichbares  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis aufweisen, kann ein Einfluss durch eine unterschiedliche Anzahl aktiver Zentren hier ausgeschlossen werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die gesunkene Aktivität durch die längeren Diffusionswege innerhalb der größeren Kristallite und die damit längere Verweilzeit der Reaktanden und Produkte im Katalysator verursacht wird [142]. Die Ergebnisse deuten somit auf einen gestiegenen Einfluss der Porendiffusion auf die effektive Reaktionskinetik im Falle der großen Kristallite von Zeolith HZSM-22 (**E**) hin. Auch ist deutlich die schnellere Desaktivierung dieses Katalysators erkennbar. Durch die größeren Kristallite weist der Katalysator unter anderem eine niedrigere spezifische äußere Oberfläche auf. Der Katalysator wird dadurch deutlich stärker durch die Bildung von Koks beeinflusst. Vor allem das Blockieren von Poreneingängen hat durch die ebenfalls niedrigere Anzahl an Porenöffnungen für große Kristallite einen verstärkten Einfluss auf die Desaktivierung [54]. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit den Studien von Konno *et al.* [99, 101, 104], Mochizuki *et al.* [103] und Rownaghie *et al.* [102]. In allen Studien konnte mit zunehmender Kristallitgröße eine erhöhte Desaktivierungsrate der jeweiligen Katalysatoren beobachtet werden.

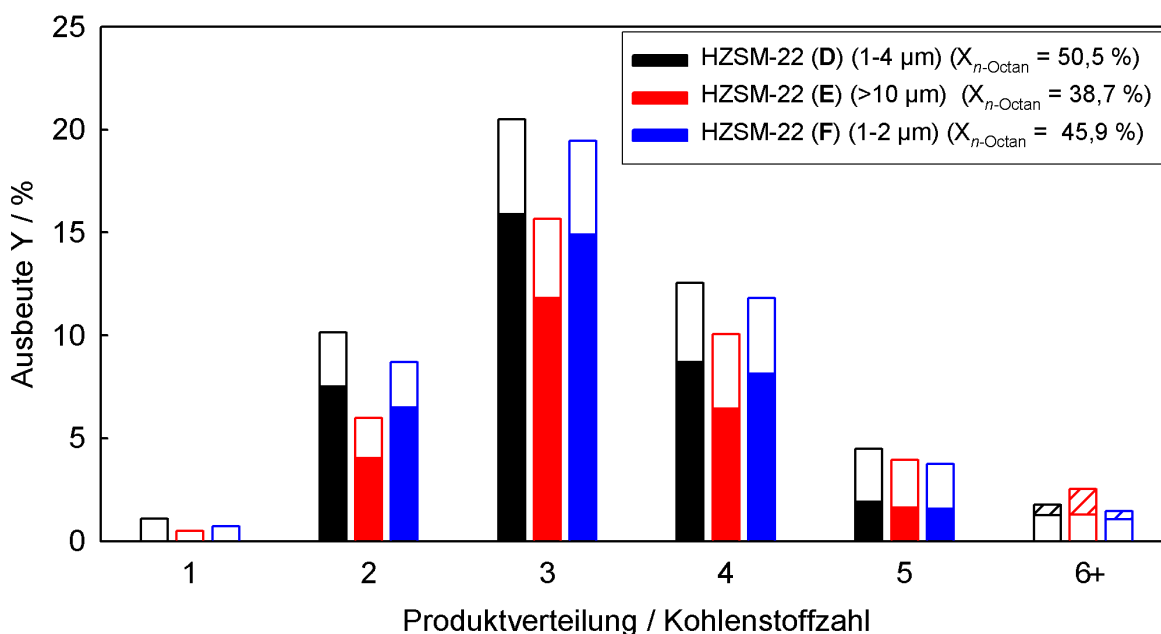


Abbildung 7.23: Produktverteilung für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} \approx 100$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen ((**D**) 1-4  $\mu\text{m}$ , (**E**) >10  $\mu\text{m}$ , (**F**) 1-2  $\mu\text{m}$ ) bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  (Balken: voll = Olefine, leer = Alkane, schraffiert = Aromaten).

Die Produktverteilung (Abbildung 7.23 und Tabelle 7.4) zeigt ebenso wie bereits die Laufzeitmessungen vergleichbare Ergebnisse für die beiden Zeolithe HZSM-22 (**D**) und HZSM-22 (**F**). Es ist auch hier kein deutlicher Einfluss der unterschiedlichen in der Synthese eingesetzten Template und Kationen auf die Selektivität der Katalysatoren erkennbar. Die geringfügig niedrigeren Ausbeuten mit Zeolith HZSM-22 (**F**) lassen sich durch den niedrigeren Umsatz von 45,9 % gegenüber 50,5 % für Zeolith HZSM-22 (**D**) erklären. Durch den geringeren Umsatz von nur 38,7 % im Falle der großen Kristallite von Zeolith HZSM-22 (**E**) ist die Gesamtausbeute an den kurzkettingen Kohlenwasserstoffen C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> erwartungsgemäß deutlich niedriger. Allerdings ist die Ausbeute an C<sub>5</sub>- und C<sub>6+</sub>-Kohlenwasserstoffen vergleichbar mit denen der beiden anderen Katalysatoren. Auch zeigt Zeolith HZSM-22 (**E**) mit 1,3 Gew.% eine dreifach höhere Ausbeute an Aromaten. Dies kann durch die längeren Diffusionswege innerhalb der größeren Kristallite erklärt werden. Durch die somit gestiegene Verweilzeit der Crackprodukte und damit verbunden die gestiegene Wahrscheinlichkeit einer Readsorption an einem weiteren aktiven Zentrum werden Folgereaktionen der leichten Olefine gefördert [54, 144]. So etwa die Oligomerisierung und die Bildung von cyclischen Produkten und Aromaten.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die schnellere Desaktivierung durch die erhöhte Bildung von Koks an großen Kristalliten bedingt ist, zeigt sich beim Vergleich der mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmten Beladung an Koks auf den benutzten Katalysatoren nach 24 Stunden Laufzeit. Diese nimmt mit kleiner werdenden Kristalliten in der Reihe (**E**) > (**D**) > (**F**) ab. Durch die längeren Diffusionswege in den großen Kristalliten wird es wahrscheinlicher, dass gebildete Olefine in Folgereaktionen weiter zu Vorstufen für Koks, wie Naphthene und Aromaten, umgesetzt werden und schließlich an den aktiven Zentren auf der äußeren Kristallitoberfläche bzw. an den Poreneingängen zu Koksablagerungen umgesetzt werden [54, 104, 142, 144]. Auch diese Ergebnisse decken sich gut mit den Studien von Konno *et al.* [99, 104], Mochizuki *et al.* [103] und Rownaghie *et al.* [102].

Tabelle 7.4: Produktausbeuten für Zeolith HZSM-22 mit  $n_{Si}/n_{Al} \approx 100$  und unterschiedlichen Kristallitgrößen bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

HZSM-22	(D)	(E)	(F)
Kristallitgröße	1-4 $\mu\text{m}$	>10 $\mu\text{m}$	1-2 $\mu\text{m}$
Umsatz $X$ / %	50,5	38,6	45,9
Y(Methan) / %	1,1	0,5	0,7
Y(Ethan) / %	2,6	1,9	2,2
Y(Ethen) / %	7,6	4,0	6,6
Y(Propan) / %	4,5	3,9	4,5
Y(Propen) / %	16,0	11,8	15,0
Y( <i>iso</i> -Butan) / %	0,2	0,2	0,1
Y( <i>n</i> -Butan) / %	3,6	3,4	3,5
Y( <i>t</i> -2-Buten) / %	2,3	1,7	2,1
Y(1-Buten) / %	1,2	0,9	1,1
Y( <i>iso</i> -Buten) / %	3,6	2,6	3,4
Y( <i>c</i> -2-Buten) / %	1,6	1,2	1,5
Y(Pentane) / %	2,5	2,3	2,1
Y(Pentene) / %	2,0	1,6	1,6
Y(C <sub>6+</sub> ) / %	1,2	1,3	1,1
Y(Benzol) / %	0,1	0,4	0,1
Y(Toluol) / %	0,4	0,9	0,3
Gesamtausbeute an Aromaten / %	0,5	1,3	0,4
$\frac{m_{Koks}}{m_{zeolith}}$ / Gew. %	1,6	2,2	1,1

### 7.5.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz und die Selektivität von Zeolith HZSM-22 mit unterschiedlicher Kristallitgröße zu untersuchen, wurden katalytische Experimente bei Temperaturen von 300 bis 500 °C durchgeführt. Dabei wurde stets eine  $WHSV$  von  $0,33 \text{ h}^{-1}$  gewählt und für jede Messung frischer Katalysator eingesetzt. Die Analyse des Produktgasstromes erfolgte nach 15 Minuten Laufzeit. Die Ergebnisse für die drei untersuchten Zeolithe HZSM-22 (**D**), (**E**) und (**F**) sind in den Abbildungen 7.24 bis 7.26 dargestellt.

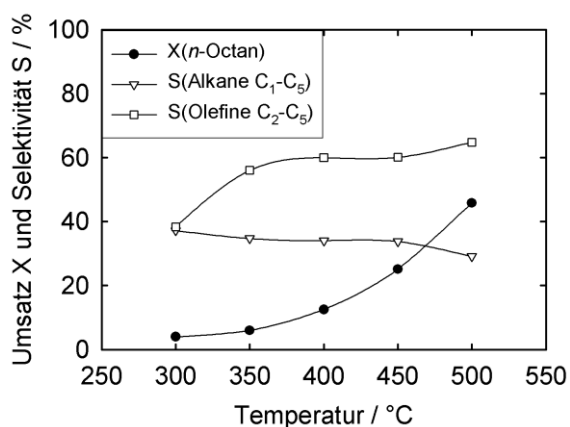


Abbildung 7.24: Umsatz X und Selektivität S für Zeolith HZSM-22 (**D**) (1-4 µm) bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

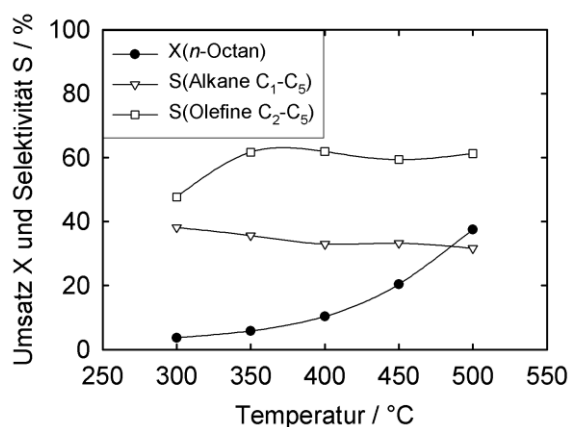


Abbildung 7.25: Umsatz X und Selektivität S für Zeolith HZSM-22 (**E**) (>10 µm) bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

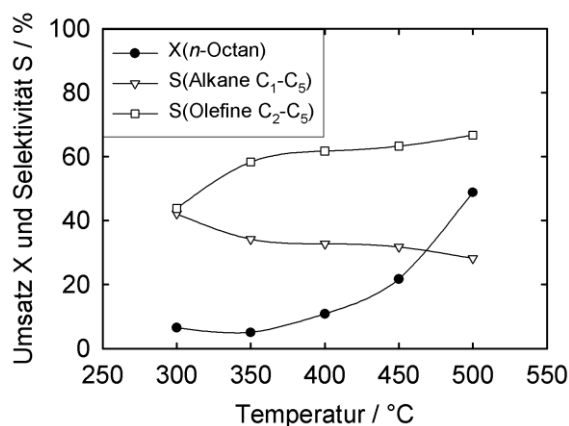


Abbildung 7.26: Umsatz X und Selektivität S für Zeolith HZSM-22 (**F**) (1-2 µm) bei 300 bis 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Wie bereits in Kapitel 7.3.2 für das  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 30 beobachtet, kann auch hier kein signifikanter Einfluss der Kristallitgröße auf den Umsatz bzw. die Selektivität im Bereich der  $C_1$ - bis  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe beobachtet werden. Einzig Zeolith HZSM-22 (**E**) zeigt eine geringfügig niedrigere Steigerung der Aktivität mit steigender Reaktionstemperatur. Wie bereits im vorhergehenden Kapitel 7.5.1 diskutiert, wird dies auf eine zunehmend limitierend wirkende Porendiffusion durch die längeren Diffusionswege in den großen Kristalliten zurückgeführt. In allen Fällen zeigt sich das erwartete Bild. Stets ist nur eine geringfügige Aktivität bei niedriger Reaktionstemperatur zu beobachten, hervorgerufen durch die geringe Anzahl an aktiven Zentren und durch das eindimensionale Porensystem. Ebenso zu erwarten war die steigende Selektivität für ungesättigte Verbindungen mit steigender Reaktionstemperatur. Auch dieser Effekt konnte bereits hinlänglich in den vorhergehenden Experimenten beobachtet und diskutiert werden.

## 7.6 Kapitelzusammenfassung

In Kapitel 5 wurde der Einfluss der Porenarchitektur untersucht. Dabei zeigte sich eine gute Ausbeute an Propen und Butenen für Zeolith HZSM-22, bedingt durch sein eindimensionales Porensystem. Dieser Zeolith wurde im Anschluss in Kapitel 6 hinsichtlich des Einflusses des  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisses untersucht. Es zeigte sich, dass Zeolith HZSM-22 für eine hohe Aktivität eine deutlich höhere Anzahl an aktiven Zentren benötigt, als es der Fall für den Referenzkatalysator Zeolith HZSM-5 war. Das beste Ergebnis, das heißt eine hohe Aktivität und auch eine hohe Ausbeute an Propen und Butenen konnte mit HZSM-22 bei einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 26 bzw. 35 erreicht werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde für das Verhältnis von  $n_{Si}/n_{Al} = 30$  der Einfluss der Kristallitgröße untersucht. Es wurden verschiedene bekannte Modifikationen zur Änderung der Kristallitgröße auf die Synthese des Zeoliths ZSM-22 übertragen. Durch die Verwendung von Triethanolamin als keimbildungshemmendes Additiv war es möglich, die durchschnittliche Kristallitgröße auf 1-4  $\mu\text{m}$  zu steigern. Durch eine vorhergehende Inkubation des Standardsynthesegels bei 100 °C konnte die durchschnittliche Kristallitgröße entsprechend verkleinert werden.

Die durchgeführten katalytischen Experimente zeigen, dass die Kristallitgröße keinen signifikanten Einfluss auf die anfängliche Aktivität der Katalysatoren hatte, auch nicht bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Auch wurde kein deutlicher Einfluss auf die Produktverteilung beobachtet. Jedoch zeigten sich große Unterschiede im Desaktivierungsverhalten. Im Vergleich zum mittels Standardsynthese hergestellten Zeolith

HZSM-22 desaktivierten die größeren Kristallite deutlich schneller. Dies kann mit der niedrigeren Anzahl an Porenöffnungen pro Masse an Zeolith für große Kristallite erklärt werden. Dadurch wird der Katalysator durch die Bildung von Koks an der äußeren Kristallitoberfläche deutlich stärker beeinflusst, als ein Katalysator mit kleineren Kristalliten [54]. Zum anderen werden durch die längeren Diffusionswege in den großen Kristalliten die Folgereaktionen der leichten Olefine zu Aromaten begünstigt und somit die Bildung von Koks zusätzlich gefördert [54, 144]. Dies ließ sich auch anhand der Produktverteilung nachvollziehen.

Im Gegensatz zum erwarteten Ergebnis zeigten auch die kleineren Kristallite eine schnellere Desaktivierung sowie eine höhere Selektivität zu Aromaten und eine gestiegene Beladung mit Koks. Begründet werden kann dies möglicherweise mit einer anderen Verteilung des Aluminiums durch die Inkubation. Die Analyse der Brønsted-sauren Zentren mittels Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie zeigte einen deutlichen Unterschied in der Verteilung der aktiven Zentren im Vergleich zu den beiden anderen Katalysatoren. Dies deutet auf eine andere Verteilung des Aluminiums auf die kristallographisch unterschiedlichen T-Positionen hin. Auch konnte eine mögliche inhomogene Verteilung des Aluminiums im Kristallit nicht ausgeschlossen werden. Hierdurch könnte die Anzahl an aktiven Zentren auf der äußeren Kristallitoberfläche gestiegen sein, sollten die Kristallite eine aluminiumreiche Schale aufweisen. Da diese nicht den Restriktionen des formselektiven Porensystems unterliegen, können an diesen Reaktionen wie die Übertragung von Wasserstoff und Hydridtransfer-Reaktionen effektiver stattfinden. Hierdurch würde die Bildung von Koks begünstigt werden und der Katalysator schneller desaktivieren.

Durch den Einsatz von 1-Ethylpyridiniumbromid als Templat in der Synthese konnte Zeolith HZSM-22 bei einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 100 mit sehr großen Kristalliten über 10  $\mu\text{m}$  erhalten werden. Diese wiesen die Form von ineinander verwachsenen ovalen Plättchen auf. Allerdings zeigte sich dieser Effekt nicht bei einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 30. Um einen Einfluss durch das veränderte Templat auszuschließen, wurde Zeolith HZSM-22 mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 100 unter Verwendung von Lithiumhydroxid und 1-Ethylpyridiniumbromid mit einer Kristallitgröße von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  synthetisiert. Die Ergebnisse der katalytischen Experimente mit diesem Katalysator und mit dem nach der Standard-Synthese hergestellten Katalysator sind gut vergleichbar. Ein Einfluss durch das geänderte Templat kann daher ausgeschlossen werden.

Durch den signifikanteren Unterschied hinsichtlich der Kristallitgröße zeigte sich deren Einfluss auf die Aktivität und das Desaktivierungsverhalten deutlicher zwischen den verschiedenen Katalysatoren. Die großen Kristallite wurden wesentlich stärker durch die

Bildung von Koks in ihrer Aktivität beeinflusst. Dies führte zu einer raschen Desaktivierung des Katalysators. Auch zeigte der Katalysator mit größeren Kristalliten bereits zu Beginn der katalytischen Experimente eine niedrigere Aktivität, als die Katalysatoren mit kleineren Kristalliten. Hervorgerufen wurde dies vermutlich durch eine stärker ausgeprägte Porendiffusion aufgrund der längeren Diffusionswege in den großen Kristalliten. Zusätzlich wurden für die großen Kristallite eine höhere Beladung an Koks und eine gestiegene Selektivität für Aromaten beobachtet. Generell war jedoch kein signifikanter Unterschied in der sonstigen Produktverteilung der drei untersuchten Katalysatoren feststellbar. Auch bei anderen Reaktionstemperaturen zwischen 300 und 500 °C zeigte sich kein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Kristallitgrößen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Kristallitgröße vor allem einen deutlichen Einfluss auf die Desaktivierung des Katalysators hat. Durch kleinere Kristallite wird eine höhere Stabilität des Katalysators erreicht, da durch eine bessere Diffusion aus dem Porensystem heraus die gebildeten Olefine weniger wahrscheinlich an weiteren aktiven Zentren reabsorbiert und zu Naphthenen und Aromaten umgesetzt werden. Dadurch weist der Katalysator eine insgesamt niedrigere Selektivität für Koks auf. Des Weiteren wird er durch die größere spezifische äußere Oberfläche und die gestiegene Anzahl an Porenöffnungen weniger stark durch die Blockierung der Poreneingänge mit Koksablagerungen beeinflusst. Ein Einfluss auf die Produktverteilung zeigte sich nur in der Ausbeute an Aromaten. Diese nimmt aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit von Folgereaktionen der Olefine zu Koks mit steigender Kristallitgröße zu. Generell scheint die Produktverteilung jedoch nicht stark durch die Kristallitgröße beeinflusst zu werden, zumindest nicht im hier untersuchten Größenbereich. Den größten Einfluss dürften nach wie vor die Porenarchitektur und die Anzahl an aktiven Zentren haben. Einzig die mit sinkender Kristallitgröße steigende Anzahl an aktiven Zentren auf der äußeren Kristallitoberfläche könnte bei sehr kleinen Kristalliten im Nanobereich an Bedeutung gewinnen, da diese nicht den formselektiven Restriktionen des Porensystems unterlegen sind. Daher ist eine optimale Kristallitgröße zu erwarten, die ein Optimum zwischen der Laufzeitstabilität und der Produktselektivität bietet.



## 8 Modifikation mit Phosphor

Neben vielen anderen Faktoren muss ein Crackkatalysator effektiv gegen eine Dealuminierung geschützt sein, um der sonst zügigen Zerstörung der Aktivkomponente im FCC-Prozess entgegenzuwirken. Die Modifikation mit Phosphor ist ein Beispiel für eine gängige Methode, die Aluminium-T-Positionen in Zeolithen zu stabilisieren und ein Dealuminieren durch Steamen zu unterdrücken [50, 105, 109]. Dabei werden Phosphatgruppen zwischen das Aluminiumzentrum und das Brønsted-saure Zentrum eingebracht. Als eine der Ersten entdeckten Forscher bei Mobil den Effekt der Phosphorimpregnierung auf die Stabilität und die Formselektivität von Zeolith ZSM-5 [50]. Die größere Phosphatgruppe kann die negative Teilladung am Aluminiumzentrum wesentlich besser stabilisieren, als es nur durch das Proton möglich ist [106, 107]. Die Brønsted-saure Eigenschaft des Katalysators selbst bleibt dabei erhalten. Jedoch kann durch die Modifikation eine Änderung der Säurestärke aufgrund der veränderten Umgebung des Brønsted-sauren Zentrums auftreten [106, 109, 151, 152]. Es kann dabei vorteilhaft sein, die Säurestärke herabzusetzen, um Folgereaktionen der gebildeten Olefine zu verlangsamen und dadurch die Bildung von Koks bzw. dessen Vorstufen zu hemmen [54, 144]. Allerdings geht dies zu Lasten der spezifischen Oberfläche, da die eingebrachten Phosphatgruppen einen großen Raum im Porensystem einnehmen. Eventuell könnte eine langsamere Diffusionsgeschwindigkeit von Reaktanten und oder Produkten die Folge sein. Auch ist bereits bekannt, dass die Phosphormodifikation selbst zu einer teilweisen Dealuminierung des Zeoliths führt [105, 106, 153-155]. Jedoch sind die im Gerüst verbleibenden modifizierten Aluminiumzentren deutlich unempfindlicher gegenüber einer weiteren Dealuminierung, wodurch der Katalysator seine Aktivität über insgesamt mehr Katalysezyklen beibehält, als es für einen unbehandelten Katalysator der Fall ist [50, 54, 155].

Die hier verwendeten Katalysatoren wurden wie in Kapitel 4.1.7 beschrieben modifiziert. Die entsprechenden Materialien werden im Folgenden als P-HZSM-5 (**m**) bzw. P-HZSM-22 (**m**) mit der entsprechenden Masse **m** Phosphor in Gew.-% bezeichnet. Untersucht wurde dabei Zeolith ZSM-22 mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von ca. 30. Dieses hatte sich in Kapitel 6 als der Katalysator mit der höchsten Ausbeute an Propen herausgestellt. Auch wurde der Katalysator gemäß der Standardsynthesvorschrift hergestellt, um möglichst kleine Kristallite zu erhalten, ohne dabei einen signifikanten Einfluss auf die Verteilung des Aluminiums zu nehmen (vgl. Kapitel 7). Um eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen zu gewährleisten, wurde der Referenzkatalysator Zeolith HZSM-5 ebenfalls mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von ca. 30 hergestellt.

## 8.1 Charakterisierung von Zeolith P-HZSM-5

Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte wie bereits in den vorherigen Kapiteln mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, Stickstoff-Physisorption, Atomabsorptionsspektroskopie, rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ ). Die in Abbildung 8.1 gezeigten Pulver-Röntgendiffraktogramme zeigen für alle hergestellten Katalysatoren eine sehr gute Übereinstimmung mit den durch die IZA publizierten Spektren [128]. Mit zunehmender Phosphorbeladung zeigt sich zwar eine deutliche Dealuminierung (siehe Tabelle 8.1), dennoch bleibt auch bei einer hohen Beladung mit bis zu 5 Gew.-% Phosphor die Struktur des Zeoliths erhalten. Die Atomabsorptionsspektroskopie ergab ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von ca. 30 für alle hier verwendeten Katalysatoren.

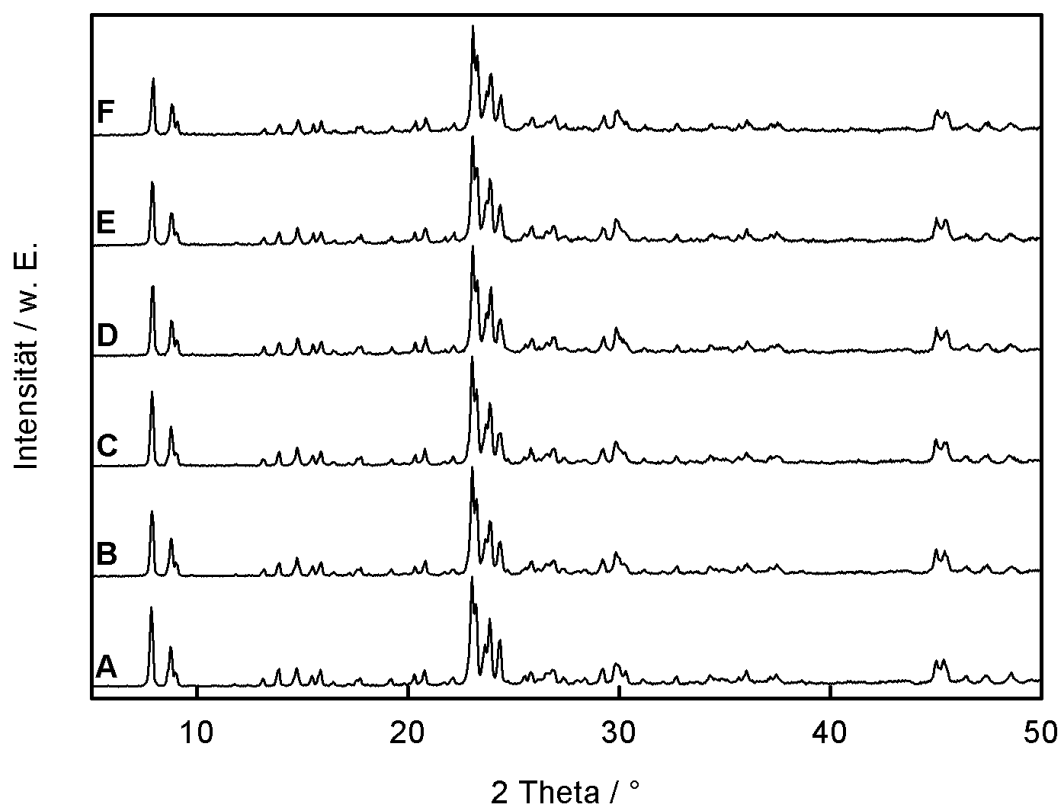


Abbildung 8.1 : Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith HZSM-5 unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (B), 2 Gew.-% (C), 3 Gew.-% (D), 4 Gew.-% (E) und 5 Gew.-% (F).

Die Menge an aufgebrachtem Phosphor und die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption sowie des mittels  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie ermittelten Anteils an tetraedrisch-koordiniertem Gerüstaluminium sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass durch die Imprägnierung mit Phosphor die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen mit zunehmender Beladung an Phosphor abnehmen. Dies wird zum einen durch das Blockieren von Porenöffnungen bzw. Porendurchgängen innerhalb des Zeoliths durch die großen Phosphatgruppen hervorgerufen. Zum andern könnte aber auch die Dealuminierung des Zeoliths einen zusätzlichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche bzw. das spezifische Porenvolumen haben. Die Dealuminierung nimmt mit steigender Beladung an Phosphor zu. Sind in Zeolith HZSM-5 (A) noch über 98 % des Aluminiums auf T-Positionen in das Gerüst eingebaut, so sind es schon bei einer Beladung mit nur 1 Gew.-% Phosphor nur noch 58 %. Dieser Trend setzt sich mit steigender P-Beladung weiter fort, bis schließlich bei einer Beladung mit Phosphor von 5 Gew.-% weniger als 10 % des Aluminiums noch im Gerüst eingebaut sind. Aufgrund des hohen Siliziumgehaltes ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ ) scheint der Zeolith auch bei diesem starken Grad an Dealuminierung immer noch stabil zu sein. Es deutet nichts darauf hin auf größere Strukturschäden hin.

Tabelle 8.1: Beladung mit Phosphor, spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina sowie das Verhältnis von Gerüst- zu Nicht-Gerüst-Aluminium (Ermittelt mittels  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie) der verwendeten P-HZSM-5 Katalysatoren.

HZSM-5	A	B	C	D	E	F
$\frac{m_{\text{Phosphor}}}{m_{\text{Zeolith}}} / \text{Gew.}\%$	0	1	2	3	4	5
$A_{\text{spez., BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	490	470	440	340	330	270
$V_{\text{spez.}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,24	0,24	0,23	0,18	0,18	0,15
$\frac{n_{\text{Al, Gerüst}}}{n_{\text{Al, Nicht-Gerüst}}}$	96 %	58 %	47 %	21 %	12 %	9 %

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren in Abbildung 8.2 verdeutlichen den starken Einfluss der Imprägnierung mit Phosphor auf den Zeolith bzw. dessen Acidität. Im Falle des nicht-modifizierten Zeolith HZSM-5 werden den Signalen bei 0,8 ppm und 2,5 ppm gemäß Literatur [129, 130] die endständige Silanolgruppen sowie die eventuell im Zeolith vorhandenen Fehlstellen zugeordnet. Das Signal für die Hydroxidgruppen am Nicht-Gerüstaluminium ist bei 3,3 ppm erkennbar. Alle Signale oberhalb von 3,8 ppm werden den Brønsted-sauren Zentren zugeordnet. Im vorliegenden Fall konnte ein Signal bei 4,9 ppm detektiert werden.

Bei einer Beladung mit 1 Gew.-% Phosphor (**B**) wird ein zusätzliches Signal bei 2,1 ppm im Bereich der Silanolgruppen detektiert. Dabei dürfte es sich um die gebildeten Silanolnester bzw. Hydroxynester durch die fortschreitende Dealuminierung des Zeoliths handeln. Weiterhin kann ein zusätzliches Signal bei 3,9 ppm festgestellt werden. Gemäß Literatur würde dies für Brønsted-saure Zentren sprechen. Allerdings könnte es sich dabei auch um Hydroxidgruppen an Nicht-Gerüstaluminium handeln, deren chemische Verschiebung sich durch eine Anlagerung von Phosphor geändert hat. Diese Möglichkeit wird unter anderem von Caeiro *et al.* diskutiert [105]. Des Weiteren ist ein scharfes Signal bei 7,2 ppm sowie eine sehr breite Schulter bei 5,9 ppm zu erkennen. Bei beiden Signalen könnte es sich sowohl um verbleibende nicht-modifizierte Brønsted-saure Zentren handeln als auch um Hydroxidgruppen aus den eingebrachten Phosphaten.

Durch eine Verdopplung der Phosphorbeladung auf 2 Gew.-% (**C**) ändert sich das  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum erneut deutlich. Für die endständigen Silanolgruppen sind nur zwei Signale bei 0,8 und 2,5 ppm zu detektieren. Dabei hat das Signal bei 0,8 ppm deutlich an Intensität zugenommen. Somit könnte es sich um die Fehlstellen im Zeolith handeln, die durch die Dealuminierung entsprechend zunehmen. Jedoch sind noch immer zwei Signale für Aluminiumhydroxid vorhanden. Zum einen eine Schulter bei 3,0 ppm, welche durch den höheren Grad der Dealuminierung entsprechend größer geworden ist, zum anderen ein Signal um 4,1 ppm. Dieses wird auch hier wiederum den Aluminiumhydroxidgruppen an Nicht-Gerüstaluminium zugeordnet, deren chemische Verschiebung durch eine Anlagerung des Phosphors geändert wurde. Im Bereich der Brønsted-sauren Zentren kann nur ein Signal bei 6,5 ppm detektiert werden. Eventuell vorhandene weitere Signale könnten aber auch durch das breite Signal überdeckt werden und nur als leichte Schulter vorhanden sein.

Für eine Beladung von 3 Gew.-% Phosphor (**D**) steigt die Grundlinie bereits deutlich an. Dies wird durch die Vielzahl und Menge an OH-Funktionen der verschiedenen Phosphatgruppen verursacht. Dennoch können auch wieder zwei Signale der Silanolgruppen und etwaiger Fehlstellen bei 2,9 ppm bzw. 0,8 ppm beobachtet werden. Auch das Signal bei 4,2 ppm für die Hydroxidgruppen am Nicht-Gerüstaluminium, deren chemische Verschiebung durch die Anlagerung von Phosphor geändert wurde, ist zu erkennen. Bei höheren chemischen Verschiebungen sind zwei Signale bei 6,2 und 7,2 ppm zu erkennen. In beiden Fällen handelt es sich dabei wahrscheinlich um die Hydroxidgruppen der eingebrachten Phosphatgruppen oder Brønsted-saure Zentren.

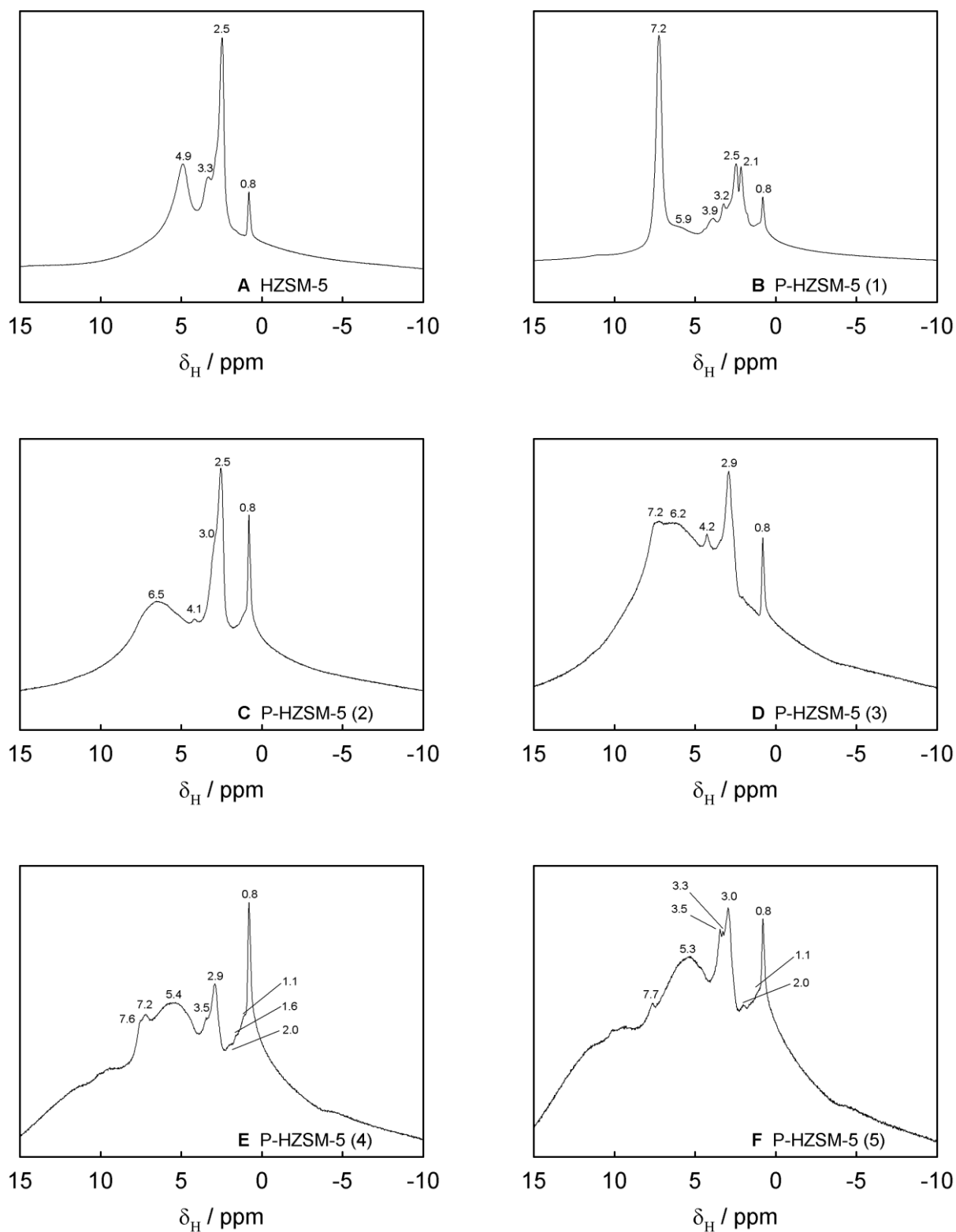


Abbildung 8.2:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (B), 2 Gew.-% (C), 3 Gew.-% (D), 4 Gew.-% (E), 5 Gew.-% (F).

Im Falle der beiden größten Phosphorbeladungen mit 4 und 5 Gew.-% (**E** und **F**) verändern sich die Spektren erneut stark. Im Bereich von 0,8 bis 3,0 ppm werden mehrere Signale beobachtet, welche durch die endständigen Silanolgruppen sowie die zunehmenden Fehlstellen hervorgerufen werden. Weiterhin sind Signale der Aluminiumhydroxidgruppen am Nicht-Gerüstaluminium bei 3,3 und 3,5 ppm zu beobachten. Im Bereich oberhalb von 3,8 ppm sind mehrere unterscheidbare Signale zu erkennen. In allen Fällen dürfte es sich hierbei um Wasserstoff aus den Phosphatgruppen handeln. Jedoch deuten die unterschiedlichen Signale darauf hin, dass die Phosphorfunktion nicht in einer einzigen Form im Zeolith vorliegt, sondern sich vielmehr unterschiedliche Modifikationen ausgebildet haben. Wie diese Gruppen aussehen könnten, wird unter anderem in einer Studie von Blasco *et al.* diskutiert [106]. Genannt werden dabei zum Beispiel die in Abbildung 8.3 dargestellten möglichen Phosphatgruppen.

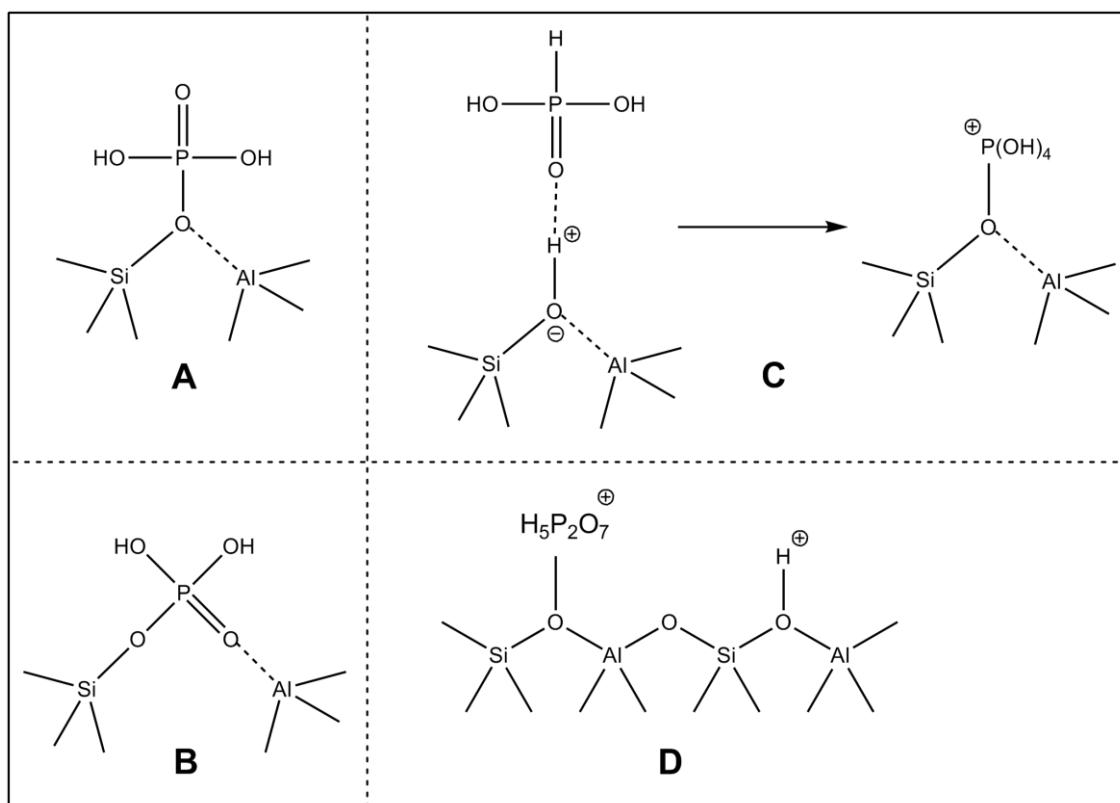


Abbildung 8.3: Diskutierte Modelle zur Anlagerung von Phosphorgruppen an Brønsted-saure Zentren in Zeolithen (Nach Védrine *et al.* (**A**) [156], Kaeding *et al.* (**B**) [157], Lercher *et al.* (**C**) [158] und Blasco *et al.* (**D**) [106]; die Abbildung entstammt dem Artikel von Blasco *et al.* [106]).

Auch die im Weiteren noch dargestellte  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie in Abbildung 8.4 belegt die unterschiedlichen Phosphormodifikationen, die nach der Imprägnierung im Zeolith vorhanden sind. Die aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren werden gemäß den Arbeiten von Caeiro *et al.* [105], Blasco *et al.* [106], Zhuang *et al.* [160] und Xue *et al.* [161] interpretiert. Dem Signal bei 0 ppm wird das nicht eingebaute Diammoniumhydrogenphosphat bzw. die beim Kalzinieren daraus resultierende Phosphorsäure zugeordnet. Dies wird durch das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum des zur Imprägnierung genutzten Diammoniumhydrogenphosphates bestätigt. Es fällt auf, dass das entsprechende Signal mit steigender Phosphorbeladung an Intensität zunimmt. Scheinbar wird bei einer zu hohen Beladung mit Phosphor dieser nicht komplett im Zeolith eingebaut. Dem Signal bei -6 ppm werden Phosphoratome in Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure, engl. "pyrophosphoric acid") oder die terminalen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppen in anderen Polyphosphorsäuren zugeordnet. Charakteristisch für die mittleren Phosphorgruppen der entsprechenden Pyrophosphate oder für Phosphor in kurzkettigen Polyphosphaten ist das Signal bei -12 ppm. Im Bereich von -20 bis -40 ppm sind die Signale für längere Polyphosphate sowie für Nicht-Gerüstaluminiumphosphat und für kondensierte Polyphosphate zu erwarten. Dem Signal um -32 bis -35 ppm werden die Aluminiumphosphate des Nicht-Gerüstaluminiums zugeordnet. Weiterhin zu sehen sind Signale für kondensierte Polyphosphate bei -40 ppm. Dem zusätzlichen Signal bei -46 ppm werden  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Gruppen zugeordnet [162]. Aus den aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren wird deutlich, dass der Phosphor auf unterschiedlichste Arten nach dem Imprägnieren und Kalzinieren im Zeolith vorliegt.

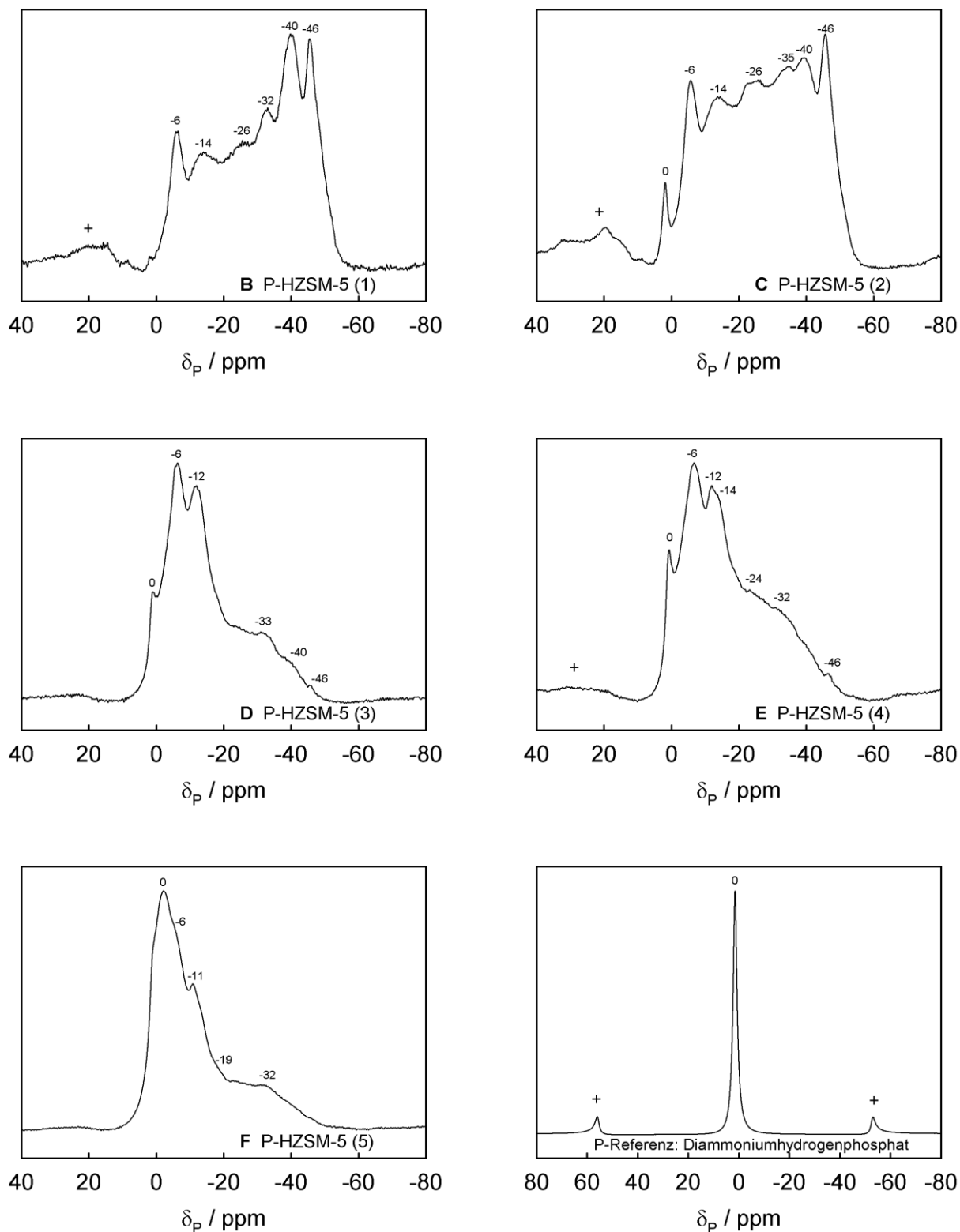


Abbildung 8.4:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (B), 2 Gew.-% (C), 3 Gew.-% (D), 4 Gew.-% (E), 5 Gew.-% (F). Rotationsseitenbanden sind mit "+" markiert.



Die in Abbildung 8.5 dargestellten  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren verdeutlichen die fortschreitende Dealuminierung von Zeolith HZSM-5 mit steigender Beladung an Phosphor. Der Anteil an tetraedrisch-koordinierten Aluminium-T-Positionen (Signal bei 54 bis 56 ppm) nimmt stetig ab, während der Anteil an oktaedrisch-koordiniertem Aluminium (Signal zwischen -13 bis 0 ppm) zunimmt. Mit steigendem Phosphorgehalt verändert sich die chemische Verschiebung des Nicht-Gerüstaluminiums dabei von 0 ppm zu -8 bzw. -11 und -13 ppm. Hervorgerufen wird dies durch die Anlagerung von Phosphatgruppen an das Nicht-Gerüstaluminium [106, 159]. Weiterhin zu erkennen ist eine Zunahme von tetraedrisch-ungeordnetem oder pentaedrisch-koordiniertem Nicht-Gerüstaluminium durch das breite Signal um 39 ppm [129, 130]. Bei höheren Phosphorbeladungen tritt teilweise ein weiteres Signal dieser Aluminiumspezies um 10 ppm auf. Auch dies wird vermutlich durch eine Anlagerung von Phosphor an diese Aluminiumspezies hervorgerufen [105].

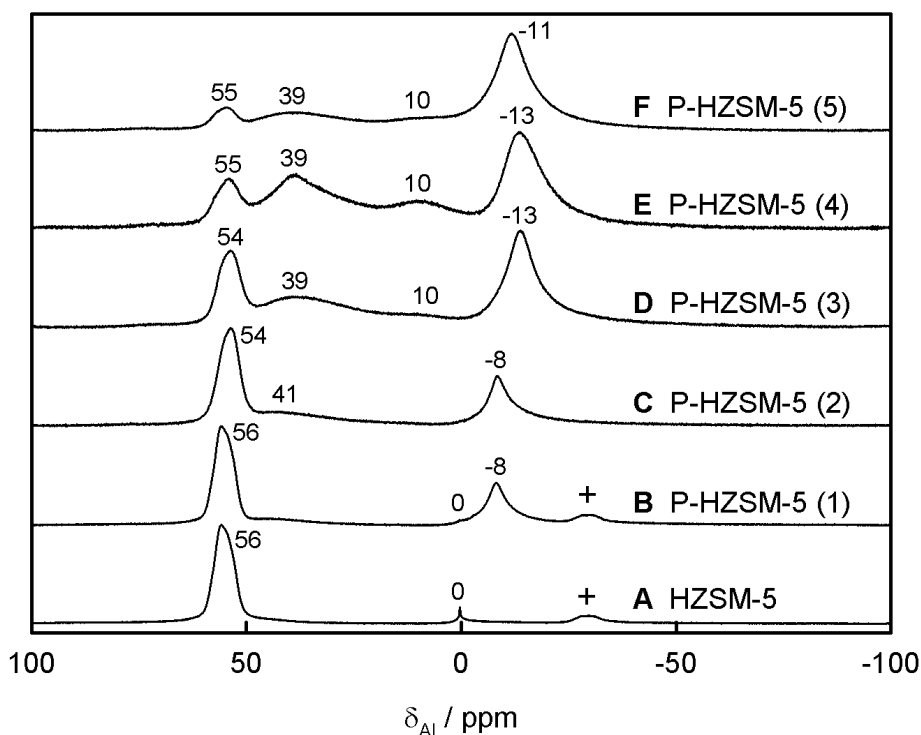


Abbildung 8.5:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (B), 2 Gew.-% (C), 3 Gew.-% (D), 4 Gew.-% (E), 5 Gew.-% (F). Rotationsseitenbanden sind mit "+" markiert.

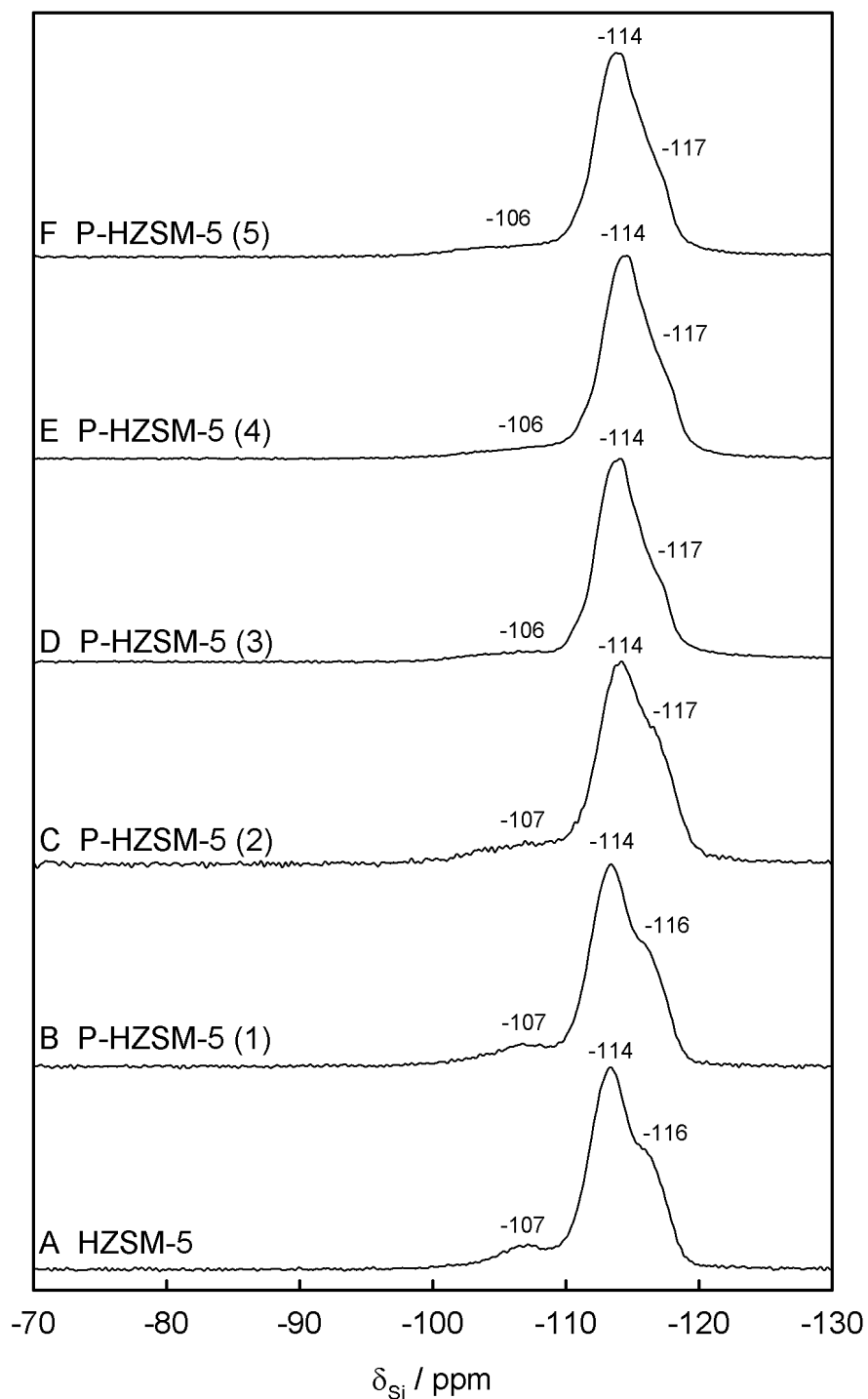


Abbildung 8.6:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (B), 2 Gew.-% (C), 3 Gew.-% (D), 4 Gew.-% (E), 5 Gew.-% (F).

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren zeigen in allen Fällen das zu erwartende Ergebnis (siehe Abbildung 8.6). Stets ist ein deutliches Signal um -114 ppm und -116 bzw. -117 ppm zu beobachten, welches charakteristisch für Silizium-T-Positionen mit vier Silizium-Nachbarn ist sowie ein breites deutlich schwächer ausgebildetes Signal um -106 bzw. -107 ppm für Silizium-T-Positionen mit einem Aluminium- und drei Silizium-Nachbarn. Deren Signalfläche nimmt mit steigender Phosphorbeladung aufgrund der stärker ausgeprägten Dealuminierung des Zeoliths ab. Bedingt durch den niedrigen Aluminiumgehalt bei einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 werden in der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie keine Signale für Silizium-T-Positionen mit mehreren Aluminiumzentren in direkter Nachbarschaft beobachtet.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (siehe Abbildung 8.7) zeigen, dass der Zeolith ZSM-5 als regelmäßige, annähernd gleichgroße, kreuzförmig ineinander verwachsene Kristallite mit einer durchschnittlichen Größe von circa 5  $\mu\text{m}$  entstanden ist.

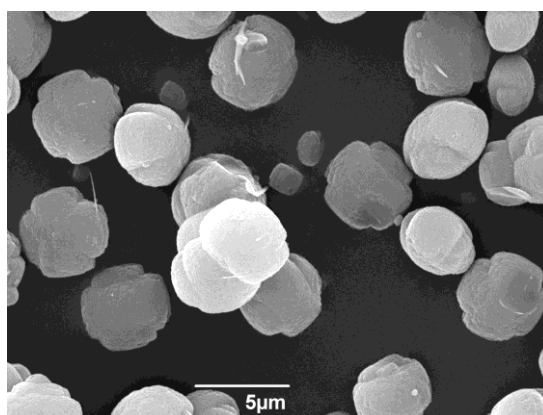


Abbildung 8.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolith ZSM-5.

## 8.2 Katalytische Ergebnisse für Zeolith P-HZSM-5

### 8.2.1 Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C

Um den Einfluss der Modifizierung auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators zu untersuchen, wurden Laufzeitmessungen bei 500 °C und einer  $WHSV$  von  $0,33 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Die Analyse des Produktstroms erfolgte zunächst nach 15 Minuten Laufzeit, danach wurde alle 30 Minuten über einen Zeitraum von 24 Stunden gemessen. Die Laufzeitmessungen wurden dabei nur für die Phosphorbeladungen von 0 Gew.-%, 1 Gew.-% und 2 Gew.-% durchgeführt, alle höheren Phosphorbeladungen wurden nicht untersucht, da ihre Aktivität bereits zu stark abgenommen hat. Die Ergebnisse der

Laufzeitmessungen sind in Abbildung 8.8 dargestellt, die Produktverteilung nach 15 Minuten Laufzeit ist in Abbildung 8.9 zusammengefasst sowie in Tabelle 8.2 exakt aufgelistet. Die Produktverteilung für Zeolith HZSM-5 mit 0 Gew.-%, 1 Gew.-% und 2 Gew.-% an Phosphor entstammt den Laufzeitmessungen nach 15 Minuten Laufzeit, die Ergebnisse der anderen Katalysatoren (3 – 5 Gew.-%) werden aus den temperaturabhängigen Messungen entnommen (siehe Kapitel 8.2.2).

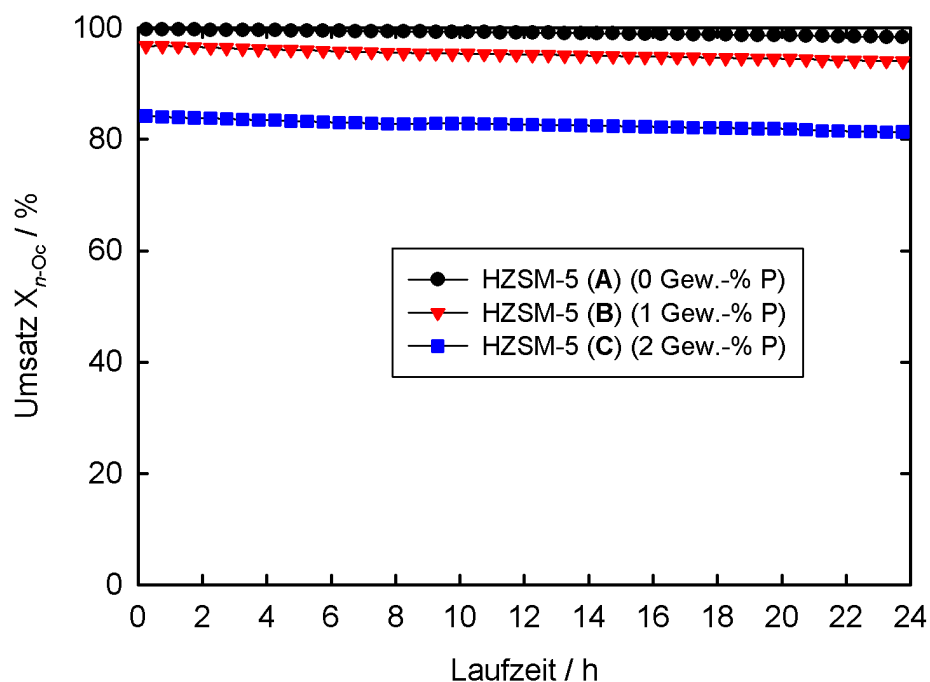


Abbildung 8.8: Laufzeitverhalten bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  für Zeolith HZSM-5 ( $n_{Si}/n_{Al} = 30$ ) unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (B) und 2 Gew.-% (C).

In Abbildung 8.8 lässt sich gut erkennen, dass sowohl der nicht-modifizierte Zeolith HZSM-5 als auch die beiden mit Phosphor imprägnierten Katalysatoren eine sehr stabile Aktivität im untersuchten Zeitraum aufweisen. Die eingebrachte Menge an Phosphor hat folglich keinen negativen Einfluss auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit, etwa durch das teilweise Blockieren der Porenöffnungen oder das verringerte Porenvolumen (vgl. Stickstoff-Physisorption). Auch die sinkende Anzahl aktiver Zentren durch die Dealuminierung bei 1 und 2 Gew.-% Phosphor hat somit keinen signifikanten Einfluss auf die Laufzeitstabilität. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen zur Untersuchung von Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen in Kapitel 6.2.

Die Produktverteilung in Abbildung 8.9 und Tabelle 8.2 lässt ein deutliches Optimum zwischen der abnehmenden Aktivität des Katalysators und der zunächst steigenden Ausbeute an Propen und Butenen bzw. der kontinuierlich sinkenden Ausbeute an Aromaten erkennen. Für höhere Beladungen nimmt die Aktivität bedingt durch die starke Dealuminierung des Katalysators deutlich ab und folglich auch die Gesamtausbeute an Produkten. Daneben wird noch eine relative Zunahme der ungesättigten Verbindungen gegenüber den gesättigten und den aromatischen Verbindungen beobachtet. Dies deckt sich bis zu einem gewissen Grad gut mit den Studien von Caeiro *et al.* [105] und Blasco *et al.* [106]. Allerdings beschäftigen sich beide Studien mit der Aktivität und der Produktverteilung nachdem der Katalysator gesteamt wurde. In beiden Fällen konnte dabei nicht nur eine Stabilisierung von Zeolith HZSM-5 gegen Steamen beobachtet werden, sondern auch gleichzeitig eine Steigerung der Selektivität für kurzkettige Olefine im Falle der gesteamten phosphormodifizierten Katalysatoren gegenüber den gesteamten nicht-modifizierten Katalysatoren. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten P-HZSM-5-Katalysatoren zeigen auch ohne Steamen bereits eine Steigerung der Ausbeute an leichten Olefinen gegenüber dem unmodifizierten HZSM-5. Dies lässt sich noch einmal gut in Abbildung 8.10 erkennen. Es ist deutlich zu sehen, dass sowohl die Summe der Ausbeuten an gesättigten Produkten als auch die der Aromaten mit steigendem Phosphorgehalt abnehmen. Dagegen durchläuft die Summe der Ausbeuten an Olefinen ein klares Maximum. Auch zeigt sich, dass die Aktivität bis zu einer Beladung von 2 Gew.-% mit Phosphor zum großen Teil erhalten bleibt. Bei höheren Beladungen nimmt die Aktivität der Katalysatoren deutlich ab, so dass damit auch die Ausbeute an Olefinen stark abnimmt. Somit wird für das hier eingesetzte  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 30 eine optimale Beladung mit Phosphor durchlaufen, in diesem Fall bei einer Beladung um 2 Gew.-% Phosphor. Das Vorhandensein einer optimalen Beladung mit Phosphor in Abhängigkeit vom  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis wurde auch bereits in einer Studie von Corma *et al.* berichtet und diskutiert [109].

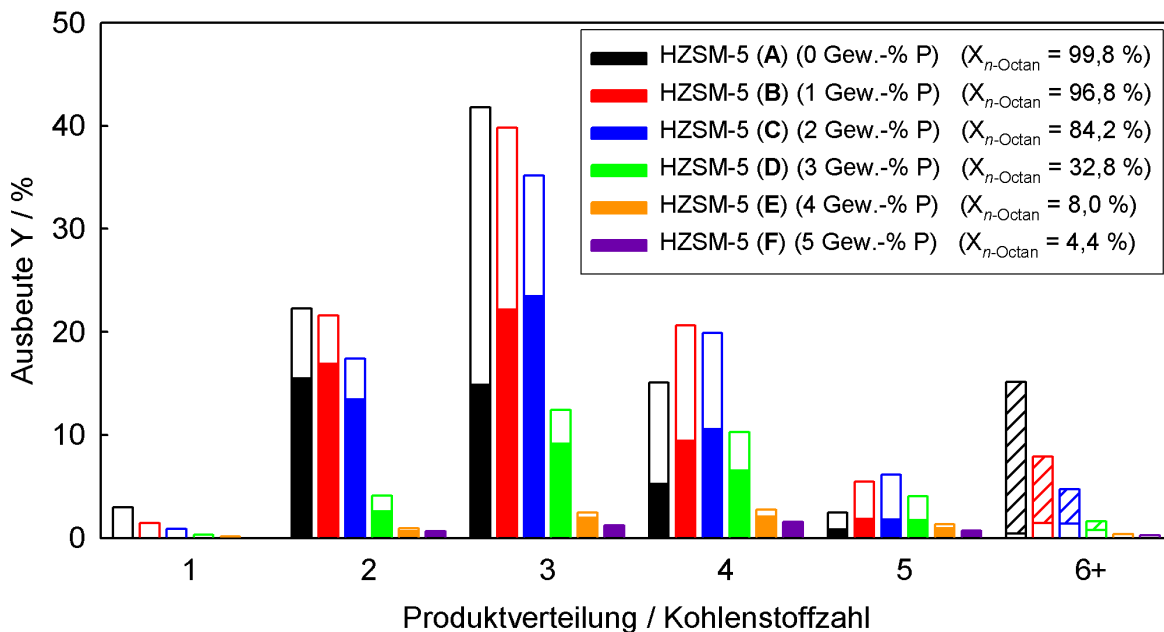


Abbildung 8.9: Produktverteilung von Zeolith HZSM-5 unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  (Balken: voll = Olefine, leer = Alkane, schraffiert = Aromaten).

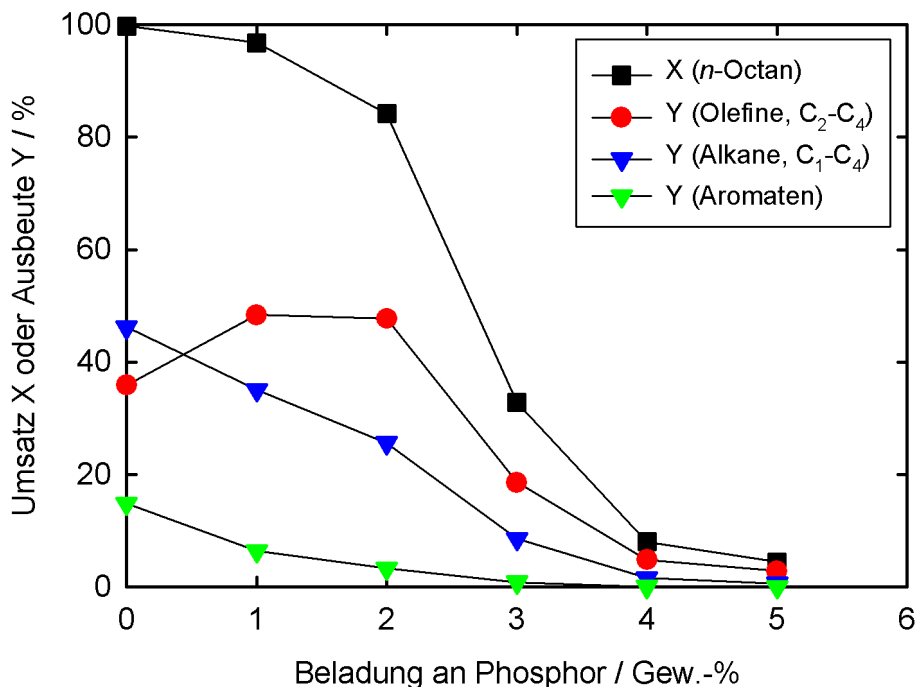


Abbildung 8.10: Umsatz X an *n*-Octan und Ausbeuten Y an Alkanen und Olefinen im Bereich von C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> sowie Ausbeuten Y an Aromaten bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  für Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen.

Die Steigerung der Ausbeute an kurzkettigen Olefinen bei Phosphorbeladungen von 1 bzw. 2 Gew.-% (**B**, **C**) kann durch verschiedene Gründe hervorgerufen werden. Zum einen sollte die veränderte Säurestärke einen Einfluss auf die Selektivität haben. Durch die Phosphatgruppen an den Brønsted-sauren Zentren werden diese tendenziell schwächer [106, 109, 151, 152]. Damit verringert sich die Wahrscheinlichkeit, dass gebildete Olefine an den aktiven Zentren reabsorbieren und dort in Folgereaktionen zu Aromaten umgesetzt werden. Dies deckt sich auch gut mit den ermittelten Produktverteilungen. Die Ausbeute an Aromaten nimmt bei 1 und 2 Gew.-% Beladung mit Phosphor trotz immer noch hoher Aktivität deutlich ab. Dadurch steigt auch die Ausbeute an kurzkettigen Olefinen, insbesondere Propen und Butenen. Ein weiteres Indiz für die veränderte Säurestärke ist die abnehmende Aktivität der Katalysatoren, wenngleich dies zum Teil auch durch die abnehmende spezifische Oberfläche und das abnehmende spezifische Porenvolumen hervorgerufen wird. Auch die leichte bis starke Dealuminierung des Zeoliths durch die Imprägnierung trägt zur sinkenden Aktivität bei. Gemäß den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren sind im Falle von Katalysator (**B**) und (**C**) nur noch circa 58 % bzw. 47 % des Aluminiums im Zeolith eingebaut. Dies entspricht rechnerisch  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von rund 50 bzw. 64. Die Untersuchungen zum Einfluss des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf die Aktivität und Produktverteilung in Kapitel 6.2 hatte gezeigt, dass mit sinkendem Aluminiumgehalt die Selektivität für kurzkettige Olefine deutlich zunimmt. Dabei kommen sich die Ergebnisse von Zeolith P-HZSM-5 (**B**) (1 Gew.-%) und von HZSM-5 mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 76 in ihren Produktverteilungen sogar recht nahe. Jedoch zeigt das  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum, dass sich die Phosphatgruppen auch an oktaedrisch-kordinierten Aluminiumzentren bzw. am tetraedrisch-ungeordneten Nicht-Gerüstaluminium anlagern. Dies kann an der geänderten chemischen Verschiebung der betreffenden Signale im  $^1\text{H}$ -NMR bei -18 ppm bzw. 10 ppm erkannt werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass dabei auch weitere aktive Zentren gebildet werden, abhängig davon welche Typen von Phosphatgruppen vorliegen. Zu diesem Schluss kommen auch Caeiro *et al.* in ihrer Studie [105] zum katalytischen Cracken von *n*-Hexan an phosphorimprägnierten und gesteamten HZSM-5-Katalysatoren. Sie diskutieren dabei vor allem die Phosphatgruppen am tetraedrisch-ungeordneten Nicht-Gerüstaluminium als potentiell zusätzliche aktive Zentren.

Tabelle 8.2: Produktverteilung für phosphormodifizierten Zeolith HZSM-5 ( $n_{Si}/n_{Al} = 30$ ) mit Beladungen von 0 Gew.-% (**A**), 1 Gew.-% (**B**), 2 Gew.-% (**C**), 3 Gew.-% (**D**), 4 Gew.-% (**E**) und 5 Gew.-% (**F**), bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$ .

$\frac{m_{Phosphor}}{m_{Zeolith}} / \text{Gew.}\%$	0	1	2	3	4	5
Katalysator	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
Umsatz $X / \%$	99,8	96,8	84,2	32,8	8,0	4,4
$Y(\text{Methan}) / \%$	3,0	1,4	0,9	0,3	0,1	0,1
$Y(\text{Ethan}) / \%$	6,7	4,7	3,9	1,4	0,3	0,1
$Y(\text{Ethen}) / \%$	15,6	16,7	13,6	2,7	0,7	0,6
$Y(\text{Propan}) / \%$	26,8	17,7	11,6	3,2	0,5	0,2
$Y(\text{Propen}) / \%$	15,0	22,2	23,6	9,3	2,0	1,0
$Y(\text{iso-Butan}) / \%$	4,1	2,8	1,0	0,1	0,05	0,05
$Y(n\text{-Butan}) / \%$	5,7	8,5	8,2	3,5	0,6	0,2
$Y(t\text{-2-Buten}) / \%$	1,4	2,5	2,8	1,8	0,6	0,3
$Y(1\text{-Buten}) / \%$	0,7	1,2	1,4	0,9	0,3	0,2
$Y(\text{iso-Buten}) / \%$	2,3	4,0	4,4	2,8	0,8	0,5
$Y(c\text{-2-Buten}) / \%$	1,0	1,7	2,0	1,2	0,4	0,2
$Y(\text{Pentane}) / \%$	1,5	3,6	4,2	2,2	0,4	0,2
$Y(\text{Pentene}) / \%$	0,9	1,9	1,9	1,8	0,9	0,6
$Y(C_{6+}) / \%$	0,4	1,4	1,4	0,8	0,3	0,2
$Y(\text{Benzol}) / \%$	4,5	1,7	0,8	0,2	0,05	0
$Y(\text{Toluol}) / \%$	10,2	4,8	2,5	0,6	0	0
$\frac{Y(n - \text{Butan})}{Y(\text{iso} - \text{Butan})}$	1,4	3,0	8,2	35	-	-
$\frac{Y(C_{2-4} - \text{Olefine})}{Y(C_{2-4} - \text{Paraffine})}$	0,8	1,4	1,9	2,2	-	-
$\frac{m_{Koks}}{m_{Zeolith}} / \text{Gew.}\%$	2,6	1,9	1,7	-	-	-



In Tabelle 8.2 ist ein klarer Trend des *n*-Butan zu *iso*-Butan Verhältnisses zu erkennen, dieses steigt mit zunehmender Phosphorbeladung deutlich an. Dies deutet darauf hin, dass die phosphorimprägnierten Katalysatoren vermehrt monomolekulares Cracken fördern, was wiederum auch die steigende Selektivität zu Olefinen erklärt. Zu beachten bleibt aber, dass alleine schon der sinkende Umsatz zu einer stärkeren Bedeutung des monomolekularen Crackens führt, wie es in den Arbeiten von Haag und Dessau ausführlich beschrieben wird [70, 71, 75]. Die durchgeführten thermogravimetrischen Analysen der benutzten Katalysatoren zeigen, dass die Menge an Koksablagerungen durch die Modifikation mit Phosphor in der Reihe 2,6 Gew.-% (A) > 1,9 Gew.-% (B) > 1,7 Gew.-% (C) sinkt. Dies deckt sich gut mit den Produktverteilungen. Es wird eine sinkende Ausbeute an Aromaten mit steigender Beladung an Phosphor beobachtet. Somit scheinen die eingebrachten Phosphatgruppen die Bildung von Koks bzw. dessen Vorstufen effektiv zu hemmen. Teilweise kann dies aber auch auf die niedrigere Aktivität der modifizierten Katalysatoren zurückgeführt werden.

### 8.2.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur auf Ausbeute und Selektivität zu untersuchen, wurden katalytische Experimente bei 300 °C bis 500 °C und einer *WHSV* von  $0,33 \text{ h}^{-1}$  durchgeführt. Die Analyse des Produktstromes erfolgte dabei stets nach 15 Minuten Laufzeit. Eingesetzt wurde der nicht-modifizierte Zeolith HZSM-5 sowie die mit 1 bis 4 Gew.-% Phosphor imprägnierten Katalysatoren. Der Katalysator mit 5 Gew.-% Phosphor zeigte bereits bei 500 °C nur einen Umsatzes von 4,4%. Daher wurde dieser Katalysator ausschließlich bei dieser Reaktionstemperatur getestet.

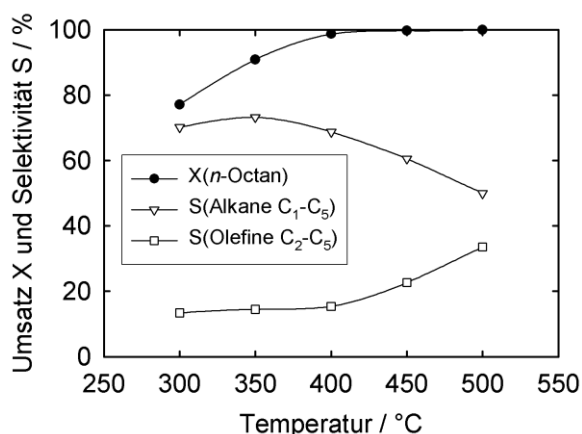


Abbildung 8.11: Umsatz *X* und Selektivitäten *S* für Zeolith HZSM-5 (0 Gew.-%) (A) bei 300 bis 500 °C und *WHSV* =  $0,33 \text{ h}^{-1}$ .

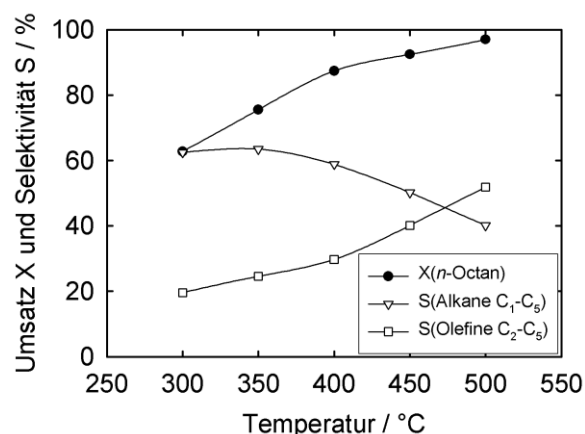


Abbildung 8.12: Umsatz *X* und Selektivitäten *S* für Zeolith P-HZSM-5 (1 Gew.-%) (B) bei 300 bis 500 °C und *WHSV* =  $0,33 \text{ h}^{-1}$ .

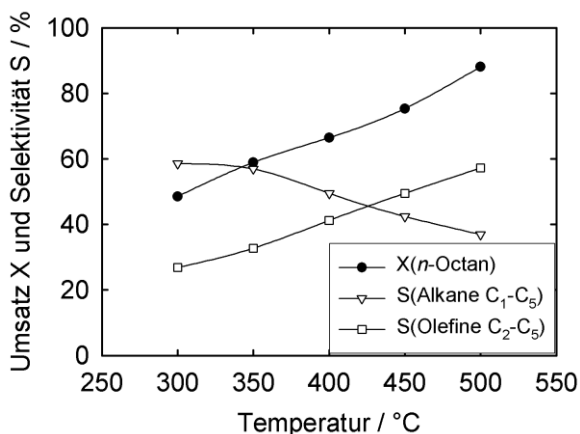


Abbildung 8.13: Umsatz X und Selektivitäten S für Zeolith P-HZSM-5 (2 Gew.-%) (C) bei 300 bis 500 °C und WHSV = 0,33 h<sup>-1</sup>.

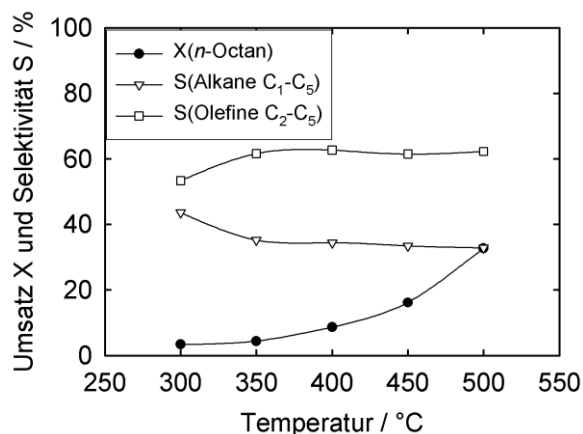


Abbildung 8.14: Umsatz X und Selektivitäten S für Zeolith P-HZSM-5 (3 Gew.-%) (D) bei 300 bis 500 °C und WHSV = 0,33 h<sup>-1</sup>.

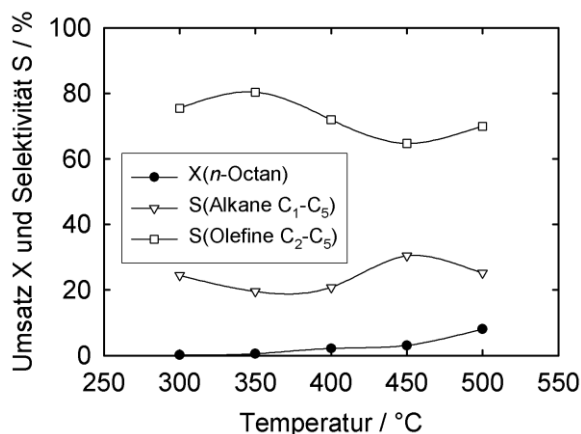


Abbildung 8.15: Umsatz X und Selektivitäten S für Zeolith P-HZSM-5 (4 Gew.-%) (E) bei 300 bis 500 °C und WHSV = 0,33 h<sup>-1</sup>.

Die fünf untersuchten Katalysatoren zeigen deutliche Unterschiede in ihrem temperaturabhängigen Aktivitätsverlauf. Im Falle des nicht-modifizierten Zeoliths HZSM-5 (A) und des mit 1 Gew.-% Phosphor imprägnierten Zeoliths P-HZSM-5 (B) zeigt sich ein starker Anstieg der Aktivität bei niedrigen Reaktionstemperaturen, welcher bei ca. 450 °C in ein Plateau mündet. Bei einer Beladung mit 2 Gew.-% Phosphor (C) wird hingegen eine annähernd lineare Zunahme der Aktivität mit steigender Reaktionstemperatur beobachtet. Für die höheren Beladungen von 3 Gew.-% (D) und 4 Gew.-% (E) nimmt hingegen die Aktivität erst mit höherer Reaktionstemperatur signifikant zu. Mit steigender Beladung an Phosphor nimmt die Anzahl starker saurer Zentren immer weiter ab, zum einen durch die fortschreitende Dealuminierung aufgrund der Imprägnierung mit Phosphor, zum anderen

durch die Änderung der Säurestärke der noch im Gerüst verbleibenden Aluminium-T-Positionen durch die angelagerten Phosphatgruppen [151, 152]. Diese Zentren scheinen zu schwach zu sein, um bei niedrigeren Reaktionstemperaturen eine hohe Aktivität zu gewährleisten. Daher wird mit steigender Beladung an Phosphor stets eine höhere Temperatur benötigt, um die Aktivität des Katalysators signifikant zu steigern. Einen zusätzlichen Effekt können auch die sinkende spezifische Oberfläche und das sinkende spezifische Porenvolumen mit steigender Beladung an Phosphor haben. Durch das sinkende spezifische Porenvolumen aufgrund der großen Phosphatgruppen werden bimolekulare Reaktionen zunehmend gehemmt. Allerdings werden gerade diese bei niedrigeren Reaktionstemperaturen gefördert [70, 71, 75]. Dadurch wird der Umsatz bei niedrigeren Temperaturen schon bereits aufgrund der zunehmenden sterischen Zwänge in den modifizierten Katalysatoren verringert.

### 8.3 Charakterisierung von Zeolith P-HZSM-22

Die hergestellten Katalysatoren wurden mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, Stickstoff-Physisorption, Atomabsorptionsspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie sowie Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{31}\text{P}$ ) charakterisiert. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 8.16 gezeigt. Diese zeigt die typischen nadelförmigen Kristallite mit einer durchschnittlichen Länge von circa  $1\ \mu\text{m}$ . Die Bestimmung des  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses mittels Atomabsorptionsspektroskopie ergab für den hier untersuchten Zeolith HZSM-22 ein  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30.

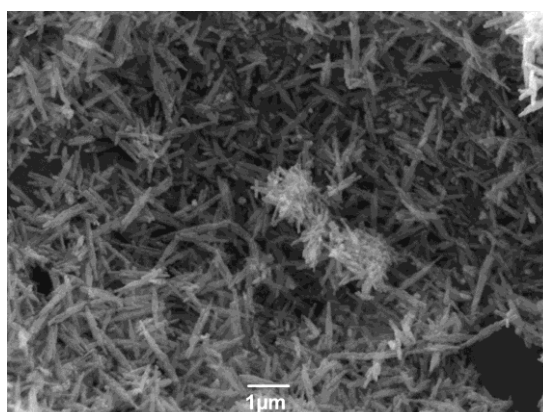


Abbildung 8.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unmodifiziertem Zeolith HZSM-22.

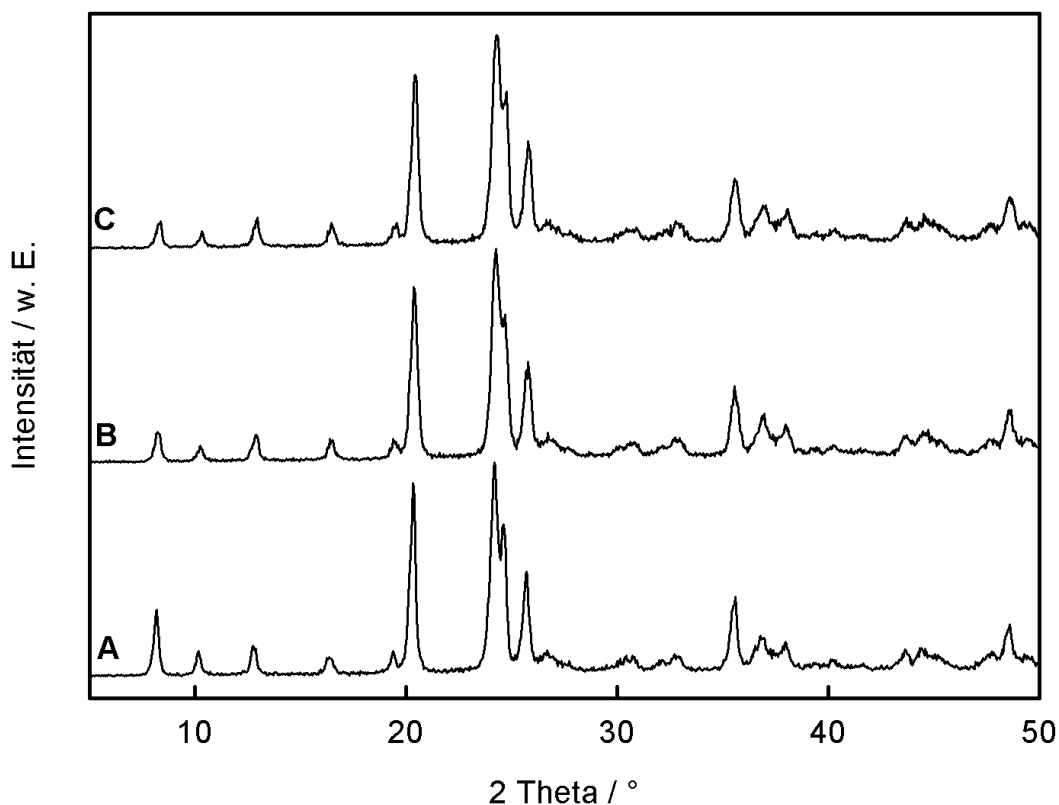


Abbildung 8.17: Pulver-Röntgendiffraktogramme von unmodifiziertem Zeolith HZSM-22 (A) sowie Zeolith HZSM-22 imprägniert mit 0,5 Gew.-% (B) und 1 Gew.-% (C) Phosphor.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme in Abbildung 8.17 aller hergestellten Katalysatoren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von der IZA publizierten Strukturdaten [128]. Die in Tabelle 8.3 zusammengefassten Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption zeigen, dass durch das Einbringen von Phosphor die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen sehr deutlich abnehmen. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme belegen, dass der Zeolith nach der Modifikation in seiner Struktur erhalten bleibt. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die Phosphatgruppen, die sich an die aktiven Zentren anlagern, so groß sind, dass dadurch das Porensystem teilweise blockiert wird. Jedoch verdeutlichen die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren auch für Zeolith HZSM-22 eine fortschreitende Dealuminierung mit steigender Beladung an Phosphor. Dies könnte ebenfalls mit einer Ursache für die abnehmenden spezifischen Oberflächen und die abnehmenden spezifischen Porenvolumina sein.

Tabelle 8.3: Beladung mit Phosphor, spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina sowie Anteil des im Gerüst eingebauten Aluminiums für phosphorimprägnierten Zeolith HZSM-22 (mit  $n_{Si}/n_{Al} = 30$ ).

HZSM-22	A	B	C
$\frac{m_{Phosphor}}{m_{Zeolith}} / \text{Gew.}\%$	0	0,5	1
$A_{\text{spez., BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	270	100	70
$V_{\text{spez.}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0,17	0,10	0,09
$\frac{n_{Al, Gerüst}}{n_{Al, Nicht-Gerüst}} / \%$	95 %	83 %	60 %

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 8.18) zeigen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoren. Den Signalen bei 0,8 ppm sowie bei 2,5 bzw. 2,6 ppm werden die endständigen Silanolgruppen sowie eventuell vorhandene Fehlstellen im Zeolith zugeordnet. Das typische Signal für Aluminiumhydroxid an Nicht-Gerüstaluminium kann bei 3,4 ppm beobachtet werden. Allen Signalen oberhalb einer chemischen Verschiebung von 3,8 ppm werden die Brønsted-sauren Zentren zugeordnet. Je nach chemischer Verschiebung weisen diese eine unterschiedliche Säurestärke auf. Beim Vergleich der drei Katalysatoren untereinander zeigen sich deutliche Unterschiede in der Verteilung der Signale. Im Falle des nicht-modifizierten Zeoliths HZSM-22 (**A**) ist ein scharfes Signal bei 4,9 ppm zu erkennen sowie eine daran anliegende breite Schulter um 6,9 ppm, was auf mindestens zwei Brønsted-sauren Zentren mit unterschiedlicher Säurestärke hindeutet. Für den mit 0,5 Gew.-% imprägnierten Zeolith HZSM-22 (**B**) ist ein deutlich gestiegenes Signal für Aluminiumhydroxid aufgrund der beginnenden Dealuminierung erkennbar. In Relation zu den übrigen Signalen scheinen die Signale der Brønsted-sauren Zentren stärker ausgebildet zu sein. Bei dem Signal bei 6,7 ppm dürfte es sich daher auch zum Teil um die Hydroxidgruppen der eingebrachten Phosphatgruppen handeln. Die Signale für Brønsted-saure Zentren sind bei 1 Gew.-% Phosphor (**C**) noch einmal ausgeprägter. Hier sind zwei Signale bei 4,8 ppm sowie 7,2 ppm erkennbar. Daneben wird ein weiteres Signal für Silanolgruppen bei 2,1 ppm beobachtet. Dabei dürfte es sich um die durch die Dealuminierung entstehenden Silanolnester im Zeolith handeln. Auffällig ist, dass das Signal der Aluminiumhydroxidgruppen nicht detektiert wurde, obwohl es schon deutlich zu einer Dealuminierung gekommen ist (siehe  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektroskopie). Eine Erklärung wäre, dass sich die Phosphatgruppen auch am oktaedrisch-kordinierten bzw. tetraedrisch-ungeordneten Nicht-

Gerüstaluminium anlagern und dadurch die chemische Verschiebung geändert wurde. Eventuell könnte es sich hier um die Schulter bei 4,4 ppm handeln [129, 130].

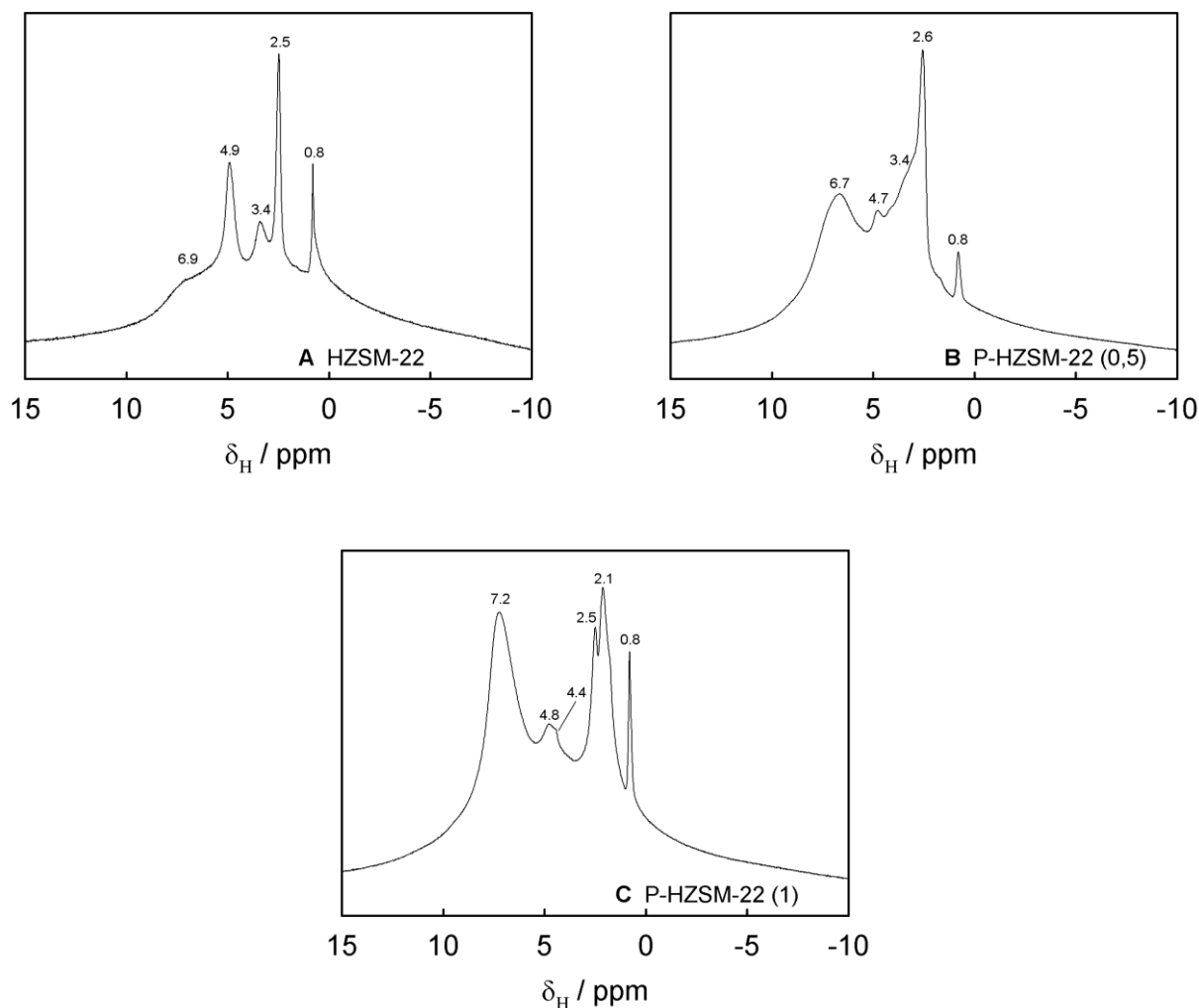


Abbildung 8.18:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von unmodifiziertem Zeolith HZSM-22 (A) sowie Zeolith HZSM-22 imprägniert mit 0,5 Gew.-% (B) und 1 Gew.-% (C) Phosphor.

Die aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 8.19) können basierend den Arbeiten von Caeiro *et al.* [105], Blasco *et al.* [106], Zhuang *et al.* [160] und Xue *et al.* [161] interpretiert werden. Einem Signal bei 0 ppm würde das nicht eingebaute Diammoniumhydrogenphosphat bzw. die beim Kalzinieren daraus resultierende Phosphorsäure zugeordnet. Da ein solches Signal in beiden Fällen nicht erkennbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass das eingebrachte Phosphat nahezu vollständig an den aktiven Zentren eingebaut wurde. Dem Signal bei -6 ppm werden Phosphoratome in Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure, engl. "pyrophosphoric acid") oder terminale  $\text{PO}_4^{3-}$ -

Gruppen in anderen Polyphosphorsäuren zugeordnet. Charakteristisch für die Phosphorgruppen innerhalb der Kette der entsprechenden Pyrophosphate oder für den Phosphor in kurzkettigen Polyphosphaten ist das Signal bei -12 ppm. Des Weiteren wird das Signal bei -39 ppm dem Aluminiumphosphat an Nicht-Gerüstaluminium zugeordnet sowie das Signal um -43 ppm den kondensierten Polyphosphaten. Diese beiden Signale fallen aber im Vergleich zu den vorher genannten deutlich geringer aus. Somit scheint der eingebrachte Phosphor primär als Pyrophosphat vorzuliegen sowie zu einem gewissen Teil als Aluminiumphosphat am Nicht-Gerüstaluminium.

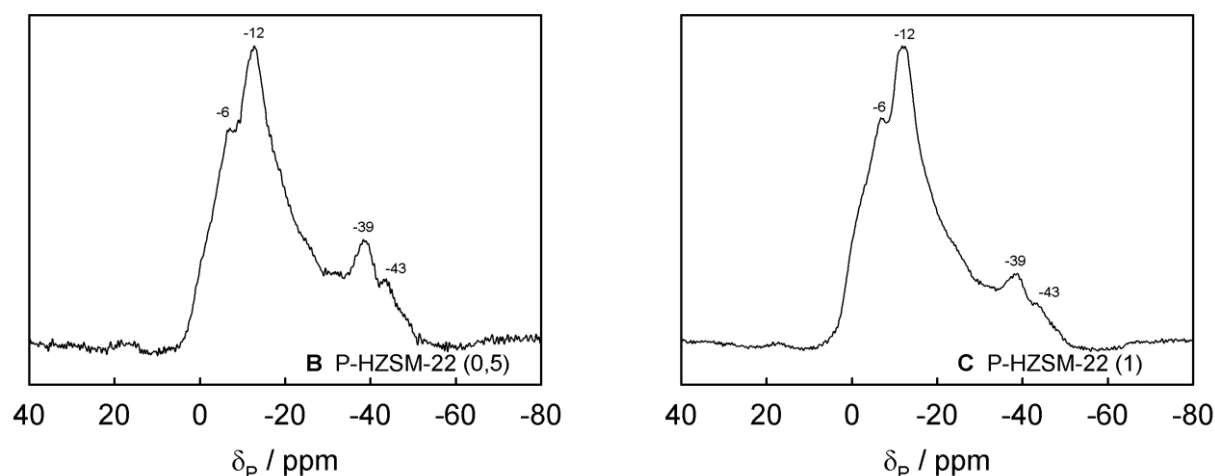


Abbildung 8.19:  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-22 imprägniert mit 0,5 Gew.-% (B) und 1 Gew.-% (C) Phosphor.

Die aufgenommenen  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 8.20) zeigen deutlich die fortschreitende Dealuminierung des Zeoliths durch die Imprägnierung mit Phosphor. Charakteristisch dafür ist eine Zunahme des Signals für oktaedrisch-kordiniertes Nicht-Gerüstaluminium bei 0 ppm. Die chemische Verschiebung dieses Signals wird durch die Anlagerung von Phosphatgruppen an diese Aluminiumspezies zu -13 ppm und -7 ppm verändert. In allen Fällen ist aber stets ein deutliches Signal für tetraedrisch-kordiniertes Gerüstaluminium bei 54 – 56 ppm erkennbar. Ein deutliches Signal für tetraedrisch-ungeordnetes Nicht-Gerüstaluminium konnte nicht festgestellt werden, einzig die leicht angehoben Grundlinie um 35 ppm könnte auf dieses hindeuten [129, 130].

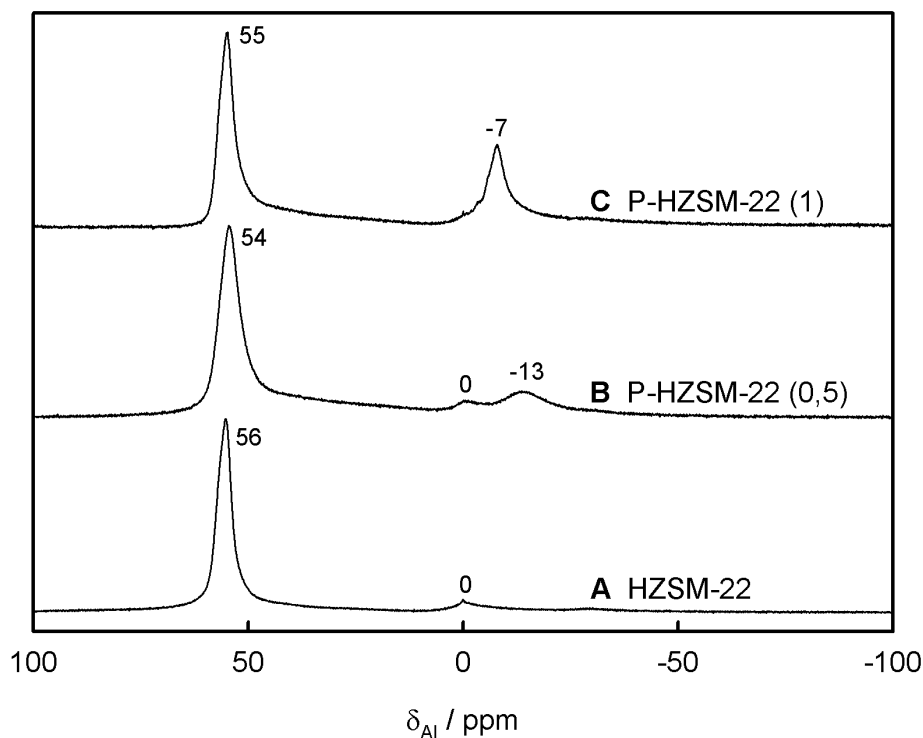


Abbildung 8.20:  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren von unmodifiziertem Zeolith HZSM-22 (**A**) sowie Zeolith HZSM-22 imprägniert mit 0,5 Gew.-% (**B**) und 1 Gew.-% (**C**) Phosphor.

Die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung aller drei Katalysatoren (siehe Abbildung 8.21). In allen Fällen ist ein deutliches Signal bei -114 ppm sowie eine daran anliegende Schulter bei -115 ppm erkennbar. Beide Signale sind charakteristisch für Silizium-T-Positionen mit vier weiteren Silizium-T-Positionen in direkter Nachbarschaft. Das ebenfalls in allen Fällen beobachtete flache und breite Signal bei -106 ppm ist den Silizium-T-Positionen mit drei Silizium- und einer Aluminium-T-Position in direkter Nachbarschaft zugeordnet. Aufgrund des niedrigen Aluminiumgehaltes ( $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 30$ ) werden keine Signale für Silizium-T-Positionen mit mehr als einem Aluminium-Nachbarn beobachtet [129, 130].

Insgesamt zeigt es sich, dass die Modifikation mit Phosphor im Falle von Zeolith HZSM-22 zu einer Blockierung des eindimensionalen Porensystems führt. Dies wird durch die stark abnehmende spezifische Oberfläche des Katalysators mit steigender Beladung an Phosphor verdeutlicht. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme zeigen, dass der Zeolith Großteils in seiner Struktur erhalten bleibt. Eine starke Beschädigung des Gerüsts kann folglich als Grund für die Abnahme der spezifischen Oberfläche ausgeschlossen werden.



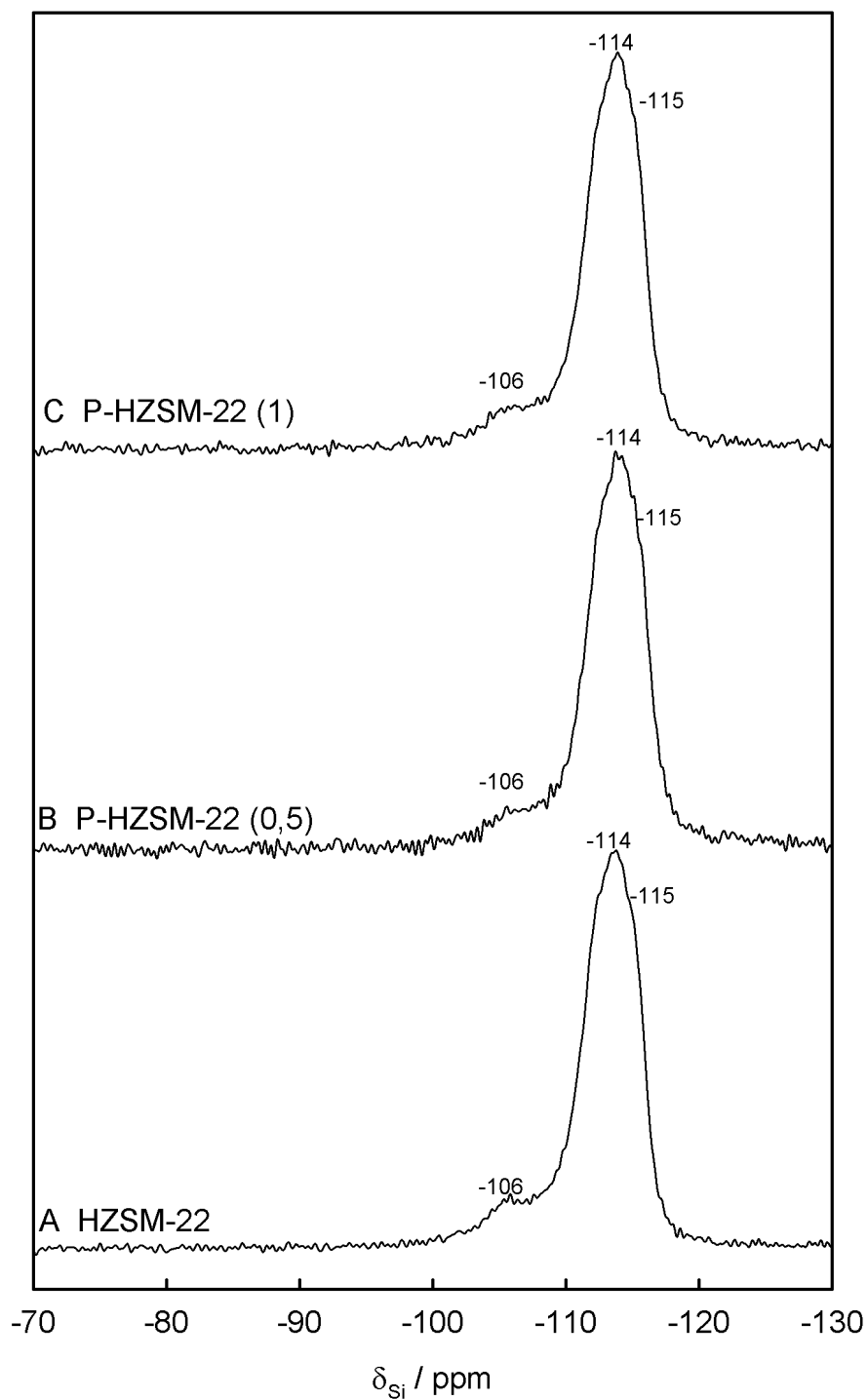


Abbildung 8.21:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von unmodifiziertem Zeolith HZSM-22 (A) sowie Zeolith HZSM-22 imprägniert mit 0,5 Gew.-% (B) und 1 Gew.-% (C) Phosphor.

## 8.4 Ergebnisse für Zeolith P-HZSM-22

### 8.4.1 Laufzeitverhalten und Produktverteilung bei 500 °C

Um eine Aussage über die Auswirkung der Modifikation mit Phosphor auf das Desaktivierungsverhalten und die Selektivität treffen zu können, wurden zunächst Laufzeitmessungen bei 500 °C über einen Zeitraum von 24 Stunden durchgeführt. Die Analyse des Produktstroms erfolgte zunächst nach 15 Minuten Laufzeit, danach wurde alle 30 Minuten über einen Zeitraum von 24 Stunden gemessen. Am Ende des jeweiligen Experimentes wurde der Koksgehalt des Katalysators mittels einer thermogravimetrischen Analyse ermittelt. Die Ergebnisse hinsichtlich der Änderung der Aktivität mit der Reaktionszeit sind in Abbildung 8.22 dargestellt, die Produktverteilung nach 15 Minuten Laufzeit wird in Abbildung 8.23 sowie in Tabelle 8.4 dargestellt.

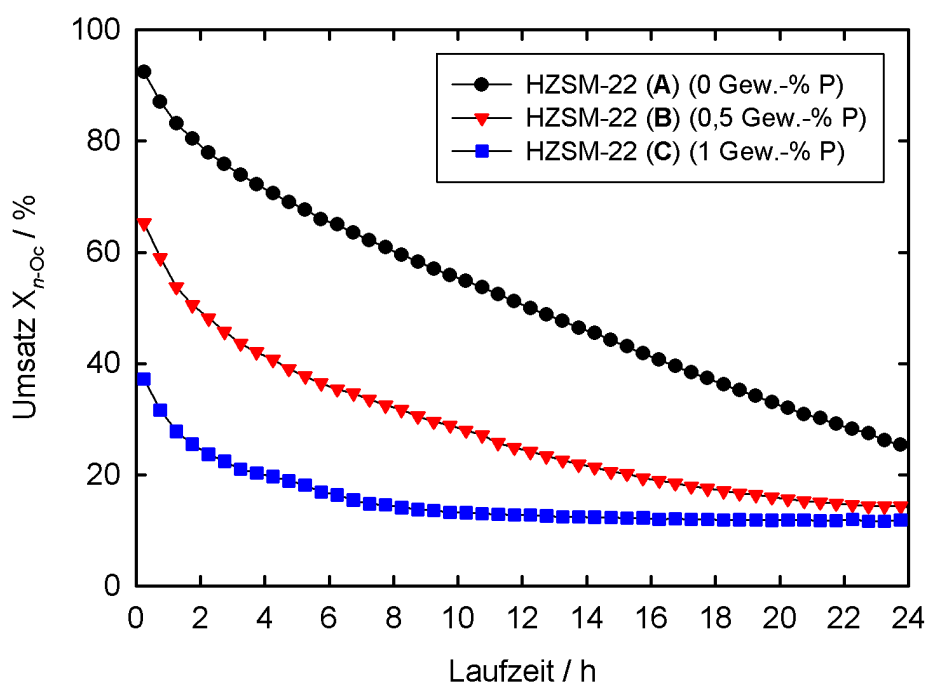


Abbildung 8.22: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-22 ( $n_{Si}/n_{Al} = 30$ ) unmodifiziert (A) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (B), 2 Gew.-% (C) bei 500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Die Modifikation mit Phosphor hat einen starken Einfluss auf die anfängliche Aktivität des Zeoliths. Mit steigender Beladung an Phosphor nimmt die Aktivität deutlich ab. Der nicht modifizierte Zeolith HZSM-22 (A) zeigt einen Umsatz von 92,4 %. Währenddessen sind es im Falle von HZSM-22 (B) nur 65,3 Gew.% und für HZSM-22 (C) nur noch 37,2 Gew.%. Dies dürfte auf die teilweise Blockierung von Poreneingängen zurückzuführen sein (siehe

Charakterisierung). Durch die großen Pyrophosphatgruppen wird die Diffusion von Reaktanden in die Pore bzw. von Produkten aus der Pore heraus zunehmend erschwert. Dies dürfte auf den Fall des zuvor diskutierten Zeoliths HZSM-5 übertragbar sein. Jedoch scheint bei diesem die Blockierung durch die Phosphatgruppen einen deutlich geringeren Einfluss auf die katalytische Aktivität zu haben. Sollten einzelne Stellen im dreidimensionalen Porensystem blockiert sein, so können Reaktanden und Produkte über die Kreuzungspunkte im Porensystem weiter diffundieren. Dadurch können sie die blockierte Stelle quasi umgehen. Diese Möglichkeit besteht im eindimensionalen Porensystem des Zeoliths HZSM-22 nicht. Daher wirkt sich eine Blockierung bzw. Verengung von Poreneingängen oder Porenabschnitten deutlich gravierender auf die Aktivität aus. Dies zeigte sich auch bereits anhand der Laufzeitmessungen in der Untersuchung zum Einfluss der Porenarchitektur und des  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnisses auf das katalytische Cracken in Kapitel 5 und 6.

Es zeigt sich auch in diesen Experimenten das bereits in den vorhergehenden Kapiteln diskutierte Desaktivierungsverhalten des eindimensionalen Porensystems. In allen Fällen wird eine schnelle Desaktivierung in den ersten 2 bis 4 Stunden beobachtet. Interessant ist, dass im Falle des mit 1 Gew.-% Phosphor modifizierten Katalysators (**C**) die Aktivität nach rund 8 Stunden Laufzeit nur noch langsam von 14 % Umsatz auf 12 % sinkt bzw. nach 15 Stunden konstant bei rund 12 % Umsatz verbleibt und sich bis zum Ende des Experimentes keine signifikante Änderung mehr zeigt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass aufgrund der niedrigen Aktivität auch weniger Ausgangsstoffe zur Bildung von Koksablagerungen erzeugt werden. Dadurch würde die Desaktivierung des Katalysators verlangsamt. Die im Anschluss an die Laufzeitmessung durchgeführten thermogravimetrischen Analysen zeigen jedoch, dass die Beladung an Koks trotz der deutlich unterschiedlichen Aktivitäten der drei untersuchten Katalysatoren mit Koksgehalten von (**A**) 2,8 Gew.-%, (**B**) 3,0 Gew.-% und (**C**) 3,2 Gew.-% annähernd gleich ist. Allerdings kann die nach ca. 10 Stunden annähernd gleichbleibende Aktivität im Falle von HZSM-22 (**C**) zu einem gewissen Teil auch auf das bei 500 °C bereits auftretende thermische Cracken zurückgeführt werden (siehe Kapitel 5.2.1).

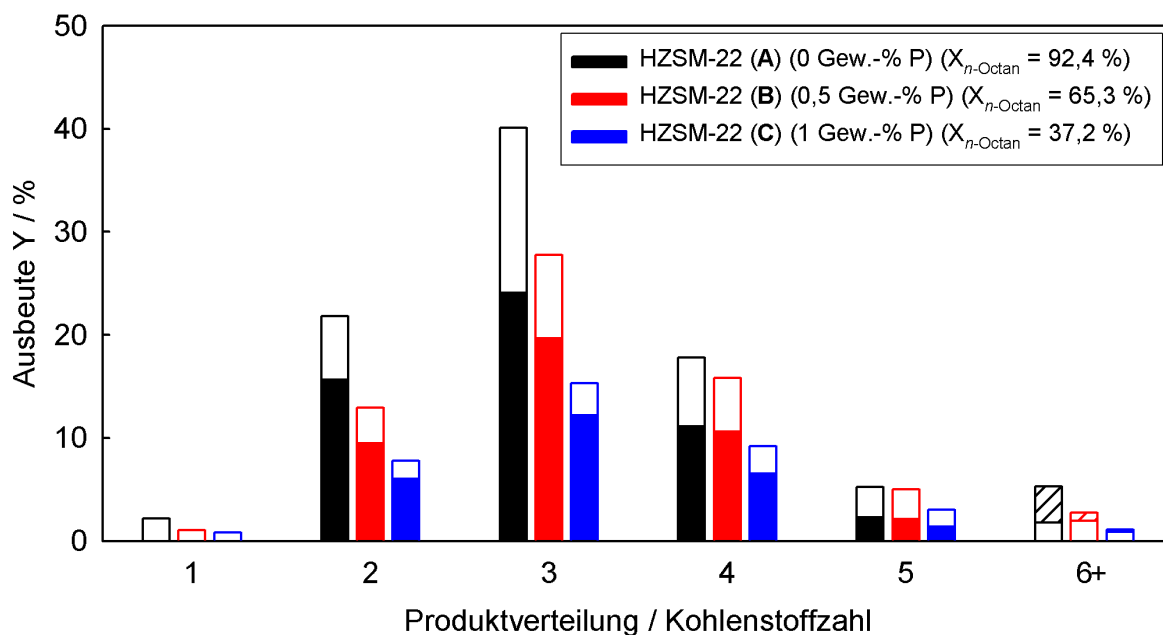


Abbildung 8.23: Produktverteilung für Zeolith HZSM-22 ( $n_{Si}/n_{Al} = 30$ ) unmodifiziert (**A**) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (**B**), 2 Gew.-% (**C**) bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$  (Balken: voll = Olefine, leer = Alkane, schraffiert = Aromaten).

Aufgrund der deutlich sinkenden Aktivität der Katalysatoren mit steigender Beladung an Phosphor nimmt entsprechend die Gesamtausbeute an Produkten ab. Die relative Verteilung der einzelnen Crackprodukte zueinander bleibt jedoch weitestgehend erhalten. Die Produktverteilung zeigt für alle untersuchten Katalysatoren die  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe als Hauptprodukt, gefolgt von etwa gleichgroßen Mengen an  $C_2$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen. Dabei nimmt mit steigender Beladung an Phosphor die Selektivität zu Olefinen zu. Jedoch ist dies auch durch den Crackmechanismus bedingt. Die niedrige Umsätze fördern das monomolekulare Cracken, wodurch die Selektivität zu ungesättigten Verbindungen entsprechend steigt [70, 71, 75]. Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen aus der Untersuchung von Zeolith HZSM-22 mit verschiedenen  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnissen in Kapitel 6 lässt eine gute Übereinstimmung der Produktverteilung bei vergleichbaren Umsätzen erkennen. Dies ist zum Beispiel der Fall für Zeolith P-HZSM-22 (**B**) mit 65,3 % Umsatz und Zeolith HZSM-22 mit einem  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von 75 mit 71,7 % Umsatz. Die Änderung in der Selektivität scheint folglich nicht ausschließlich auf den eingebrachten Phosphatgruppen zu basieren, sondern ist auch zum Teil durch die geringere Anzahl aktiver Zentren bedingt. Dennoch sollten auch die Verengung des Porensystems und die veränderte Säurestärke durch die Phosphatgruppen einen Einfluss haben.

Tabelle 8.4: Produktverteilung bzw. Ausbeuten für Zeolith HZSM-22 ( $n_{Si}/n_{Al} = 30$ ) unmodifiziert (**A**) und modifiziert mit unterschiedlichen Phosphorbeladungen von 1 Gew.-% (**B**), 2 Gew.-% (**C**) bei 500 °C,  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$  und  $TOS = 0,25 \text{ h}$ .

$\frac{m_{Phosphor}}{m_{Zeolith}} / \text{Gew.}\%$	0	0,5	1
Katalysator	(A)	(B)	(C)
Umsatz $X / \%$	92,4	65,3	37,2
$Y(\text{Methan}) / \%$	2,2	1,0	0,8
$Y(\text{Ethan}) / \%$	6,0	3,5	1,7
$Y(\text{Ethen}) / \%$	15,8	9,5	6,1
$Y(\text{Propan}) / \%$	15,9	8,1	3,0
$Y(\text{Propen}) / \%$	24,2	19,7	12,3
$Y(\text{iso-Butan}) / \%$	0,4	0,08	0,02
$Y(n\text{-Butan}) / \%$	6,1	5,1	2,5
$Y(t\text{-2-Buten}) / \%$	2,8	2,7	1,7
$Y(1\text{-Buten}) / \%$	1,6	1,6	0,9
$Y(\text{iso-Buten}) / \%$	4,7	4,4	2,8
$Y(c\text{-2-Buten}) / \%$	2,0	1,9	1,2
$Y(\text{Pentane}) / \%$	2,9	2,9	1,6
$Y(\text{Pentene}) / \%$	2,4	2,1	1,5
$Y(C_{6+}) / \%$	1,8	1,9	0,8
$Y(\text{Benzol}) / \%$	0,8	0,2	0,06
$Y(\text{Toluol}) / \%$	2,8	0,6	0,2
$\frac{Y(n - \text{Butan})}{Y(\text{iso} - \text{Butan})}$	15	64	125
$\frac{Y(C_{2-4} - \text{Olefine})}{Y(C_{2-4} - \text{Paraffine})}$	1,7	2,2	3,1
$\frac{m_{Koks}}{m_{Zeolith}} / \text{Gew.}\%$	2,8	3,0	3,2

### 8.4.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die drei hergestellten HZSM-22-Katalysatoren wurden bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (300 bis 500 °C) bei einer  $WHSV$  von  $0,33 \text{ h}^{-1}$  untersucht. Die Analyse des Produktstromes erfolgte dabei stets nach 15 Minuten Laufzeit. In jedem Experiment wurde frischer Katalysator eingesetzt.

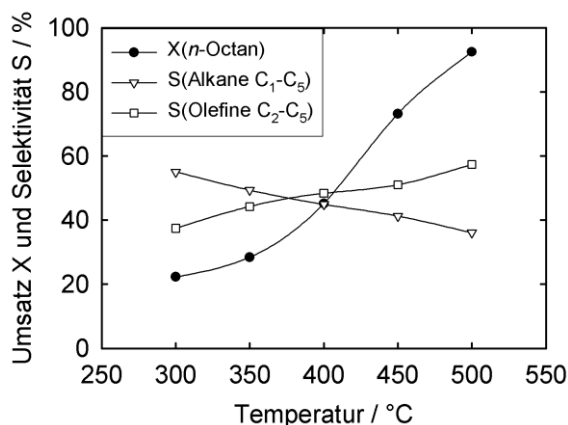


Abbildung 8.24: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith HZSM-22 (A) bei 300-500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

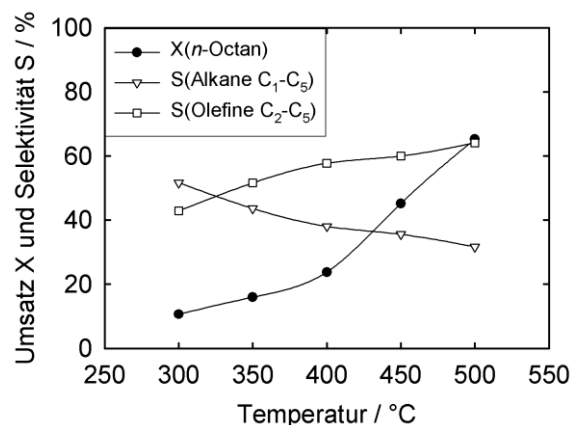


Abbildung 8.25: Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith P-HZSM-22 (B) (0,5 Gew.-% P) bei 300-500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

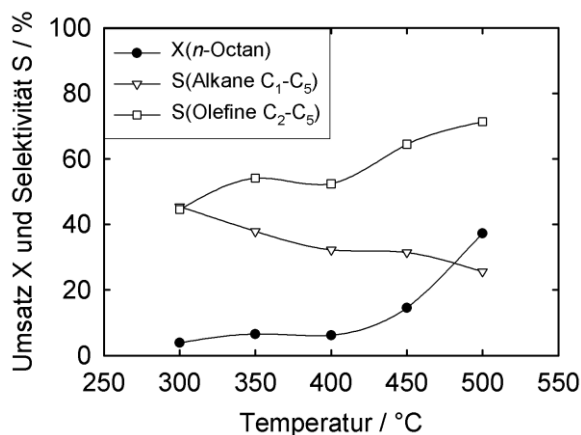


Abbildung 8.26 Umsatz  $X$  und Selektivitäten  $S$  für Zeolith P-HZSM-22 (C) (1 Gew.-% P) bei 300-500 °C und  $WHSV = 0,33 \text{ h}^{-1}$ .

Die drei untersuchten Katalysatoren zeigen prinzipiell ein vergleichbares Verhalten. Wie erwartet nimmt die Aktivität mit steigender Reaktionstemperatur deutlich zu. Ebenfalls steigt die Selektivität zu ungesättigten Verbindungen an. Auffällig ist, dass der mit 1 Gew.-% Phosphor modifizierte Katalysator (C) erst bei 450 °C deutlich an Aktivität zunimmt, wohingegen der nicht-modifizierte Zeolith HZSM-22 (A) bereits bei 400 °C signifikant aktiver

wird. Dies deutet darauf hin, dass die Brønsted-sauren Zentren durch die Phosphatgruppen abgeschwächt werden, wie es auch bereits in der Literatur für andere Materialien beschrieben und diskutiert wurde [106, 109, 151, 152]. Diese schwächeren Brønsted-sauren Zentren verlangsamten offensichtlich die bei niedrigen Reaktionstemperaturen bereits thermodynamisch und kinetisch gehemmte Crack-Reaktion zusätzlich. Weiterhin ist bei niedriger Reaktionstemperatur das bimolekulare Cracken dominierend [70, 71, 75]. Durch die verengten Poren des modifizierten Zeolith P-HZSM-22 werden bimolekulare Reaktionen allerdings stärker gehemmt. Auch dies könnte zu niedrigerem Umsatz bei niedriger Reaktionstemperatur beitragen.

## 8.5 Kapitelzusammenfassung

Die Modifikation mit Phosphor ist eine bekannte Methode zur Stabilisierung von Aluminium-T-Positionen in Zeolithen gegen eine Dealuminierung, wie sie etwa durch Steamen induziert werden kann. Es ist bekannt, dass die Phosphormodifikation selbst zu einer teilweisen Dealuminierung des Zeoliths führt [105, 106, 153-155]. Jedoch sind die im Gerüst verbleibenden modifizierten Aluminiumzentren deutlich unempfindlicher gegenüber einer weiteren Dealuminierung. Damit behält der Katalysator seine Aktivität über insgesamt mehr Katalysezyklen bei, als es für einen unbehandelten Katalysator der Fall ist [50, 54, 155].

In diesem Kapitel sollte vor allem der Einfluss dieser Phosphatmodifikation auf die Aktivität und Selektivität von Zeolith HZSM-5 und Zeolith HZSM-22 untersucht werden. Eine Untersuchung hinsichtlich des stabilisierenden Effektes war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Dies wurde bereits für Zeolith ZSM-5 in der Literatur weitreichend untersucht. Die Charakterisierung der phosphormodifizierten Zeolithe HZSM-5 und HZSM-22 zeigte deutlich, dass die Imprägnierung mit Phosphor mit steigender Beladung eine fortschreitende Dealuminierung des Zeoliths verursacht. Dies ist auch bereits aus der Literatur bekannt [105, 106]. Auch zeigten die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren, dass der eingebrachte Phosphor in Form unterschiedlicher Gruppen eingebaut werden kann, etwa als Pyrophosphate oder als langkettige oder polycyclische Phosphate. Dabei scheint die Porenarchitektur einen Einfluss zu nehmen, in welcher Form Phosphor im Zeolith vorliegt. Auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren hat die Modifikation einen signifikanten Einfluss: Im Falle des hier gewählten Referenzkatalysators Zeolith HZSM-5 mit einem  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 zeigte sich, dass bis zu einer Beladung von 2 Gew.-% Phosphor die Aktivität zu großen Teilen erhalten blieb. Mit ursprünglich ca. 99 % Umsatz fiel dieser auf ca. 97 % für den Katalysator

mit 1 Gew.-% Phosphor bzw. 84 % für den Katalysator mit 2 Gew.-% Phosphor ab. Zudem konnte eine deutliche Steigerung der Ausbeuten an Propen und Butenen bei gleichzeitig deutlich abnehmender Ausbeute an Aromaten beobachtet werden. Offenbar hemmen die eingebrachten Phosphatgruppen die Folgereaktionen von Propen und Butenen über Oligomerisierung, Cyclisierung und Dehydrierung zu Aromaten. Dies könnte auf eine veränderte Säurestärke hin zu schwächeren Brønsted-sauren Zentren zurückgeführt werden [144, 151, 152]. Auch der höhere Platzbedarf der Phosphatgruppen könnte sich durch eine zusätzliche Verengung des Porensystems positiv auf den formselektiven Charakter des Katalysators auswirken. Bei höheren Phosphorbeladungen sank der Umsatz allerdings bis auf 4,4 % für den Katalysator mit 5 Gew.-% Phosphor ab und damit auch die Ausbeute an leichten Olefinen. Daher gibt es für Zeolith HZSM-5 mit dem hier gewählten  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 30 eine optimale Beladung um 2 Gew.-% an Phosphor (siehe 8.2.1).

Mit Zeolith HZSM-22 als Katalysator zeigte sich allerdings ein anderes Ergebnis. Hier wurde bereits für geringe Beladungen von 0,5 und 1 Gew.-% Phosphor ein deutlicher Rückgang der Aktivität von ca. 92 % Umsatz auf ca. 65 % bzw. ca. 37 % beobachtet. Die Stickstoff-Physisorption zeigte deutlich verringerte spezifische Oberflächen und spezifische Porenvolumina mit steigender Beladung an Phosphor. Die  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren zeigten auch hier eine deutliche Dealuminierung des Zeoliths. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme belegten jedoch, dass die Struktur keinen signifikanten Schaden durch die Modifikation nimmt. Die Ergebnisse der Charakterisierung deuten somit stark darauf hin, dass die Poreneingänge durch die großen Phosphatgruppen blockiert bzw. verengt werden. Durch das eindimensionale Porensystem wird der Katalysator deutlich stärker in seiner Aktivität durch das Blockieren bzw. Verengen von Poreneingängen beeinflusst als dies der Fall für das dreidimensionale Porensystem von Zeolith HZSM-5 ist. Letztendlich führte die Modifikation mit Phosphor zu einer deutlichen Abnahme des Umsatzes und damit verbunden auch der Ausbeute an leichten Olefinen. Ein Vergleich des mit 0,5 Gew.-% Phosphor imprägnierten Katalysators mit dem in Kapitel 6 untersuchten Zeolith HZSM-22 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 75$  zeigte, dass bei vergleichbaren Umsätzen der beiden Katalysatoren eine gute Übereinstimmung der Produktverteilung herrscht. Daher dürfte die veränderte Selektivität des Katalysators zum Teil auch auf der verringerten Aktivität und der sinkenden Anzahl an aktiven Zentren basieren und nicht ausschließlich auf dem Einfluss der Phosphatgruppen auf die Stärke der Brønsted-sauren Zentren. Ein ähnliches Ergebnis ergab sich auch beim Vergleich von P-HZSM-5 (**B**) (1 Gew.%) und HZSM-5 mit  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 76$ .



## 9 Literatur

- [1] J.S. Plotkin, *Catal. Today* 106 (2005), 10-14.
- [2] M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005), 257-292.
- [3] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000), 175-188.
- [4] L.B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001), 381-394.
- [5] L.B. McCusker, C. Baerlocher, in: "*Introduction to Zeolite Molecular Sieves*", J.Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam 2007, 13-38.
- [6] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* 39 (1954), 92-96.
- [7] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink, E.P. Kieffer, S.T. Sie, W.H.J. Stork, in: "*Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*", J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg., Springer 1999, 437-538.
- [8] T. Maesen, in: "*Introduction to Zeolite Molecular Sieves*", J.Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam 2007, 1-12.
- [9] P.L. Llewellyn, G. Maurin, in: "*Introduction to Zeolite Molecular Sieves*", J.Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam 2007, 555-610.
- [10] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [11] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, *Database of Zeolite Structures*: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [12] J.-L. Guth, H. Kessler, in: "*Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*", J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg., Springer 1999, 1-52.
- [13] P. Cubillas, M.W. Anderson, in: "*Zeolites and Catalysis*", J. Čejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 1-56.
- [14] R.W. Thompson, in: "*Molecular Sieves: Synthesis 1*", H.G. Karge, J. Weitkamp, Hrsg., Springer 1998, 1-33.
- [15] J. Yu, in: "*Introduction to Zeolite Molecular Sieves*", J.Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam 2007, 39-104.
- [16] J. Weitkamp, M. Hunger, in: "*Introduction to Zeolite Molecular Sieves*", J.Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam 2007, 787-836.

- [17] M.S. Rigutto, R. van Veen, L. Huve, in: "*Introduction to Zeolite Molecular Sieves*", J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 168, Elsevier, Amsterdam 2007, 855-914.
- [18] G.H. Kühn, in: "*Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*", J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg., Springer 1999, 81-197.
- [19] P.B. Weisz, V.J. Frillette, J. Phys. Chem. 64 (1960), 382.
- [20] J. Weitkamp, S. Ernst, L. Puppe, in: "*Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*", J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg., Springer 1999, 327-376.
- [21] L. Forni, Catal. Today 41 (1998), 221-228.
- [22] V.J. Frillette, W.O. Haag, R.M. Lago, J. Catal. 67 (1981), 218-222.
- [23] N.S. Gnep, J. Tejada, M. Guisnet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1 (1982), 5-11.
- [24] J. Weitkamp, S. Ernst, P.A. Jacobs, H.G. Karge, Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochem. 39 (1986), 13.
- [25] J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, Zeolites 4 (1984), 98-107.
- [26] J. Weitkamp, S. Ernst, R. Kumar, Appl. Catal. 27 (1986), 207-210.
- [27] J. Weitkamp, S. Ernst, Catal. Today 3 (1988), 451-457.
- [28] M. Rigutto, in: "*Zeolites and Catalysis*", J. Čejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 547-587.
- [29] J.A.R. van Veen, J.K. Minderhoud, L.G. Huve, W.H.J. Stork, in: "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Wiley-VCH Weinheim 2008, Vol. 6, 2778-2808.
- [30] C. Perego, V. Calemma, P. Pollesel, in: "*Zeolites and Catalysis*", J. Čejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 585-622.
- [31] M.D. Moser, P.L. Bogdan, in: "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Wiley-VCH Weinheim 2008, Vol. 6, 2728-2741.
- [32] H. Weyda, E. Köhler, Catal. Today 81 (2003), 51-55.
- [33] US Patent 4,292,167, 1981 Mobil Co. (Erf. J.C. Bonacci, J.R. Patterson).
- [34] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, Technische Chemie, Wiley-VCH 2006, 541-542.
- [35] Y.K. Park, C.W. Lee, N.Y. Kang, W.C. Choi, S.H. Oh, D.S. Park, Catal. Surv. Asia 14 (2010), 75-84.
- [36] P. Giordano, Catal. Today 94 (2004), 21-26.
- [37] World Light Olefins Analysis, CMAI (Chemical Market Associates, INC.) Report (2005).
- [38] S.J. Zinger, Catal. Today 94 (2004), 14-20.

- [39] W.C. Cheng, E.T. Habib, Jr., K. Rajagopalan, T.G. Roberie, R.F. Wormsbecher, M.S. Ziebarth, in: "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Wiley-VCH Weinheim 2008, Vol. 6, 2741-2778.
- [40] P. O'Connor, in "*Fluid Catalytic Cracking VII*", M. Ocelli, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 166, Elsevier, Amsterdam 2007, 227-254.
- [41] C.J. Plank, in: B.H. Davis, W.P. Hettuler, Hrsg. ACS Monograph Nr. 222 ACS Washington DC, 1983.
- [42] R. Wormsbecher, W.C. Cheng, D. Wallenstein, Catalagran 108 (2010), 19-25.
- [43] US Patent 3,140,253, 1964, Socony Mobil Oil Company Inc. (Erf. C.J. Plank, E.J. Rosinski).
- [44] R. Deike, Chem. Ing. Tech. 84(19) (2012), 1685-1693.
- [45] Mineral Commodity, Summaries Rare Earths, U.S. Geological Survey, Reston, VA 2012.
- [46] C. Baillie, R.K. Schiller, Catalagran 109 (2011), 17-22.
- [47] O. Topete, C. Baillie, R. Schiller, Catalagran 110 (2011), 2-12.
- [48] C. Baillie, Hydrocarbon Eng. March 2011, 33.
- [49] R. Colwell, D. Jergenson, D. Hunt, S. Jale, E. Udvari, Catalagran 111 (2012), 2-11.
- [50] T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, Micropor. Mesopor. Mater. 35-36 (2000), 245-252.
- [51] Y.G. Adewuyi, D.J. Klocke, J.S. Buchanan, Appl. Catal. A 131 (1995), 121-133.
- [52] S.T. Sie, in "*Advanced Zeolite Science and Applications*", J.C. Jansen, M. Stöcker, H.G. Karge, J. Weitkamp, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 85, Elsevier, Amsterdam 1994, 587-631.
- [53] P. O'Connor in "*The Role of Diffusion in Bottoms Conversion*", Beitrag präsentiert in Ketjen Catalysts Symposium, Amsterdam, 1986.
- [54] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, J. Mol. Catal. A 292 (2008), 1-13.
- [55] Y. Fujiyama, M.H. Al-Tayyar, C.F. Dean, A. Aitani, H.H. Redhwi, in "*Fluid Catalytic Cracking VII*", M.L. Ocelli, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 166, Elsevier, Amsterdam 2007, 1-12.
- [56] European Patent Application 305,720(A2) 1989, Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC (Erf. Z. Li, L.S. Liu, X. Ge).
- [57] US Patent 5,662,868, 1997, Stone & Webster (Erf. W.S. Letsch, G. Earl).
- [58] European Patent Application 909,582(A1) 1999, Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC (Erf. Z. Shi, F. Zhang, S. Liu).
- [59] J.C. Mol, J. Mol. Catal. A 213 (2004), 39-45.

- [60] R.L. Banks, G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 3 (1964), 170-173.
- [61] K.J. Caspary, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian, M. Schwefer, in "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Wiley-VCH Weinheim 2008, Vol. 6, 3206-3229.
- [62] J.D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartz, M. Volland, R. Diercks, *Chem. Ing. Tech.* 79 (2007), 521-528.
- [63] J.C. Bricker, *Top. Catal.* 55 (2012), 1309-1314.
- [64] S.T. Seo, W. Won, K.S. Lee, C. Jung, S. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 24(6) (2007), 921-926.
- [65] K. Büker, S. Donnermeyer, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian, *Oil Gas (Hamburg, Germany)* 36(1) (2010), 40-44.
- [66] US Patent 4,866,211, 1989, Philips Petroleum Company (Erf. F.M. Brinkmeyer, D.F. Rohr Jr.).
- [67] M. Stöcker, in "*Zeolites and Catalysis*", J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 687-712.
- [68] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012), 5810-5831.
- [69] S. Kvisle, T. Fuglerud, S. Kolboe, U. Olsbye, K. P. Lillerud, B.V. Vora, in "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Wiley-VCH Weinheim 2008, Vol. 6, 2950-2965.
- [70] S. Kötter, H. Knözinger, B.C. Gates, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000), 11-20.
- [71] A. Corma, A.V. Orchillés, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000), 21-30.
- [72] B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949), 2573.
- [73] F.C. Whitmore, J.M. Church, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932), 3710.
- [74] T.M. John, B.W. Wojciechowski, *J. Catal.* 37 (1975), 240.
- [75] W.O. Haag, R.M. Dessau, in: *Proc. 8th Int. Congress on Catalysis, Berlin Vol.2*, Dechema, Frankfurt am Main, 1984, p. 305.
- [76] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983), 123-141.
- [77] G.T. Kokotailo, J.L. Schlenker, F.G. Dwyer, E.W. Valyocsik, *Zeolites* 5 (1985), 349-351.
- [78] B. Marler, *Zeolites* 7 (1987), 393-397.
- [79] A.C. Rohrman Jr., R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, J.D. Wood, E.W. Valyocsik, M.K. Rubin, J.B. Higgins, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 5 (1985), 352-354.
- [80] B. Marler, C. Deroche, H. Gies, C.A. Fyfe, H. Grondy, G.T. Kokotailo, Y. Feng, S. Ernst, J. Weitkamp, D.E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993), 636-644.

- [81] N.A. Briscoe, D.W. Johnson, M.D. Shannon, G.T. Kokotailo, L.B. McCusker, *Zeolites* 8 (1988), 74-76.
- [82] US Patent 4,537,754, 27. August 1985, Imperial Chemical Industries PLC (Erf.: J.L. Casci, B.M. Lowe, T.V. Whittam).
- [83] J.L. Schlenker, J.B. Higgins, E.W. Valyocsik, *Zeolites* 10 (1990), 293-296.
- [84] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olsen, W.M. Meier, *Nature* 272 (1978), 437-438.
- [85] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier, *J. Phy. Chem.* 85 (1981), 2238-2243.
- [86] N. Rahimi, R. Karimzadeh, *Appl. Catal. A* 398 (2011), 1-17.
- [87] H. Abrevaya, in: "*From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40<sup>th</sup> Anniversary of International Zeolite Conference*", R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 170, Elsevier, Amsterdam 2007, 1244-1251.
- [88] C. Delattre, M. Foissier, I. Oitault, D. Schweich, J.R. Bernard, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001), 1337-1345.
- [89] R. Bastiani, Y.L. Lam, C.A. Henriques, V. Teixeira da Silva, *Fuel* 107 (2013), 680-687.
- [90] J.S. Jung, T.J. Kim, G. Seo, *Korean J. Chem. Eng.* 21(4) (2004), 777-781.
- [91] A. Corma, V. González-Alfaro, A.V. Orchillés, *Appl. Catal. A* 129 (1995), 203-215.
- [92] A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.* 165 (1997), 102-120.
- [93] A. Corma, V. González-Alfaro, A.V. Orchillés, *Appl. Catal. A* 187 (1999), 245-254.
- [94] S.H. Lee, D.K. Lee, C.H. Shin, W.C. Palk, W.M. Lee, S.B. Hong, *J. Catal.* 196 (2000), 158-166.
- [95] S. Altwasser, C. Welker, Y. Traa, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005), 345-356.
- [96] M. Hunger, in: "*Zeolites and Catalysis*", J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 493-546.
- [97] H.G. Karge, in: "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Wiley-VCH Weinheim 2008, Vol. 3, 1096-1122.
- [98] V.S. Nayak, J.B. Moffat, *Appl Catal* 60 (1990), 87-99.
- [99] H. Konno, T. Okamura, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *J. Jpn. Pet. Inst.* 55(4) (2012), 267-274.
- [100] L. Bonetto, M.A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal. A* 82 (1992), 37-50.
- [101] H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012), 490-496.
- [102] A.A. Rownaghi, F. Rezaei, J. Hedlund, *Chem. Eng. J.* 191 (2012), 528-533.

- [103] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 145 (2011), 165-171.
- [104] H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.* 175 (2013), 25-33.
- [105] G. Caeiro, P. Magnoux, J.M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, S.M.C. Menezes, A.F. Costa, H.S. Cerqueira, *Appl. Catal. A* 314 (2006), 160-171.
- [106] T. Blasco, A. Corma, J. Martinez-Triguero, *J. Catal.* 237 (2006), 267-277.
- [107] N. Xue, X. Chen, L. Nie, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, M. Gu, Z. Xie, *J. Catal.* 248 (2007), 20-28.
- [108] G. Jiang, L. Zhang, Z. Zhao, X. Zhou, A. Duan, C. Xu, J. Gao, *Appl. Catal. A* 340 (2008), 176-182.
- [109] A. Corma, J. Mengual, P.J. Miguel, *Appl. Catal. A* 421-422 (2012), 121-134.
- [110] J. Scherzer, R.E. Ritter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 17 (1978), 219-223.
- [111] H. Robson, K.P. Lillerud, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*, 2. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [112] P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 33, Elsevier, Amsterdam 1987, 47-112.
- [113] US Patent 3,702,886, 1972, Mobil Oil Corporation (Erf. R.J. Argauer, G.R. Landolt).
- [114] US Patent 4,902,406, 1990, Mobil Oil Corporation (Erf. E.W. Valyocsik).
- [115] S. Ernst, R. Kumar, J. Weitkamp, in: "*Zeolite Synthesis*", M. Occelli, H. Robson, Hrsg., Am. Chem. Soc. Symposium Series 398, 1989, 560-573.
- [116] European Patent 0042226 A1, 1981, Imperial Chemical Industries Limited (Erf. J.L. Casci, B.M. Lowe, T.V. Whitman).
- [117] S. Ernst, J. Weitkamp, in: "*Catalysis and Adsorption by Zeolites*", G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 65, Elsevier, Amsterdam 1991, 645-652.
- [118] European Patent 0174121 A2, 1986, Mobil Oil Corporation (Erf. E.W. Valyocsik, N.M. Page).
- [119] S.-E. Park, N. Jiang, in: "*Zeolites and Catalysis*", J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 131-154.
- [120] Z.A.D. Lethbridge, J.J. Williams, R.I. Walton, K.E. Evans, C.W. Smith, *Micropor. Mesopor. Mater.* 79 (2005), 339-352.
- [121] S. Qui, J. Yu, G. Zhu, O. Terasaki, Y. Nozue, W. Pang, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998), 245-251.
- [122] G. Scott, R.W. Thompson, A.G. Dixon, A. Sacco Jr., *Zeolites* 10 (1990), 44-50.
- [123] M. Morris, A. Sacco, A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites* 11 (1991), 178-183.

- [124] J.F. Charnell, *J. Cryst. Growth* 3 (1971), 291-294.
- [125] WO Patent 98/16469, 23. April 1998, Exxon Chemical Patents Inc, (Erf.: Smith, Verduijn, Colle, Mohr, Burgfels, Schonlinner).
- [126] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), 309-319.
- [127] H.M. McNair, J.M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, 1. Auflage, 1997.
- [128] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Diffraction Patterns for Zeolites*, 5. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [129] M. Hunger, E. Brunner, in: "*Molecular Sieves: Synthesis*", H.G. Karge, J. Weitkamp, Hrsg., Springer 1998, 203-293.
- [130] H.G. Karge, M. Hunger, H.K. Beyer, in: "*Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*", J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg., Springer 1999, 198-326.
- [131] M. Hunger, *Catalysis Reviews* 1997, Taylor & Francis, 345-393.
- [132] M. Hunger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 6 (1996), 1-29.
- [133] M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer, D. Prager, W. Reschetilowski, *Chem. Phys. Lett.* 163 (1989), 221-224.
- [134] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, in: "*Catalyst Deactivation 1997*", C.H. Bartholomew, G.A. Fuentes, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 111, Elsevier, Amsterdam 1997, 1-19.
- [135] M. Guisnet, P. Magnoux, in: "*Catalyst Deactivation 1994*", B. Delmon, G.F. Froment, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 88, Elsevier, Amsterdam 1994, 53-68.
- [136] L. Zhongqing, F. Jun, H. Mingyuan, L. Minggang, *Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* 48 (2003), 712-714.
- [137] B.G. Anderson, R.R. Schumacher, R. van Duren, A.P. Singh, R.A. van Santen, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 181 (2002), 291-301.
- [138] L. Wang, K. Ozawa, T. Komatsu, T. Ikeda, *Appl. Catal. A* 407 (2011), 127-133.
- [139] J. Lu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, X. Wang, P. Zhang, *J. Porous Mater.* 15 (2008), 213-220.
- [140] H. Abrevaya, *The 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 2007*, 1244-1251.
- [141] X. Zhu, S. Liu, Y. Song, L. Xu, *Appl. Catal. A: Gen.* 288 (2005), 134-142.
- [142] J. van den Bergh, J. Gascon, F. Kapteijn, in: "*Zeolites and Catalysis*", J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 361-388.
- [143] B. Smit, T.L. Maesen, *Chem. Rev.* 108 (2008), 4125-4184.
- [144] M. Guisnet, L. Costa, F.R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* 305 (2009), 69-83.

- [145] M. Derewinski, P. Sarv, A. Mifsud, *Catal. Today* 114 (2006), 197-204.
- [146] C.A. Fyfe, G.T. Kokotailo, H. Strobl, C.S. Pasztor, G. Barlow, S. Bradley, *Zeolites* 9 (1989), 531-534.
- [147] J.A. van Bokhoven, N. Danilina, in: "*Zeolites and Catalysis*", J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Wiley-VCH 2010, 283-300.
- [148] N. Danilina, F. Krumeich, S.A. Castelanelli, J.A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), 6640-6645.
- [149] J.C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A.M. Paulaime-van Donk, K.P. de Jong, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), 10792-10793.
- [150] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* 212 (2001), 83-96.
- [151] J.A. Lercher, G. Rumpmayr, *Appl. Catal.* 25 (1986), 215-222.
- [152] H. Vinek, G. Rumpmayr, J.A. Lercher, *J. Catal.* 115 (1989), 291-300.
- [153] G. Zhao, J. Teng, Z. Xie, W. Jin, W. Yang, Q. Chen, Y. Tang, *J. Catal.* 248 (2007), 9-37.
- [154] S.M. Cabral de Menezes, Y.L. Lam, K. Damodaran, M. Pruski, *Micropor. Mesopor. Mater.* 95 (2006), 286-295.
- [155] D. Lui, W.C. Choi, C.W. Lee, N.Y. Kang, Y.J. Lee, C.-H. Shin, Y.K. Park, *Catal. Today* 164 (2011), 154-157.
- [156] J.C. Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou, *J. Catal.* 73 (1982), 147-160.
- [157] W.W. Kaeding, S.A. Butter, *J. Catal.* 61 (1980), 155-164.
- [158] H. Vinek, G. Rumpmayr, J.A. Lercher, *J. Catal.* 115 (1989), 291-300.
- [159] L.D. Quin, M. Borbaruah, G.S. Quin, L.C. Dickinson, S. Jankowski, *Heteroatom. Chem.* 9 (1998), 691-698.
- [160] J. Zhuang, D. Ma, G. Yang, Z. Yan, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, P. Xie, Z. Liu, *J. Catal.* 228 (2004), 234-242.
- [161] N. Xue, X. Chen, L. Nie, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, M. Gu, Z. Xie, *J. Catal.* 248 (2007), 20-28.
- [162] G. Lischke, R. Eckelt, H.-G. Jerschke, B. Parlitz, E. Schreier, W. Storek, B. Zibrowius, G. Öhlmann, *J. Catal.* 132 (1991), 229-243.



## 10 Anhang

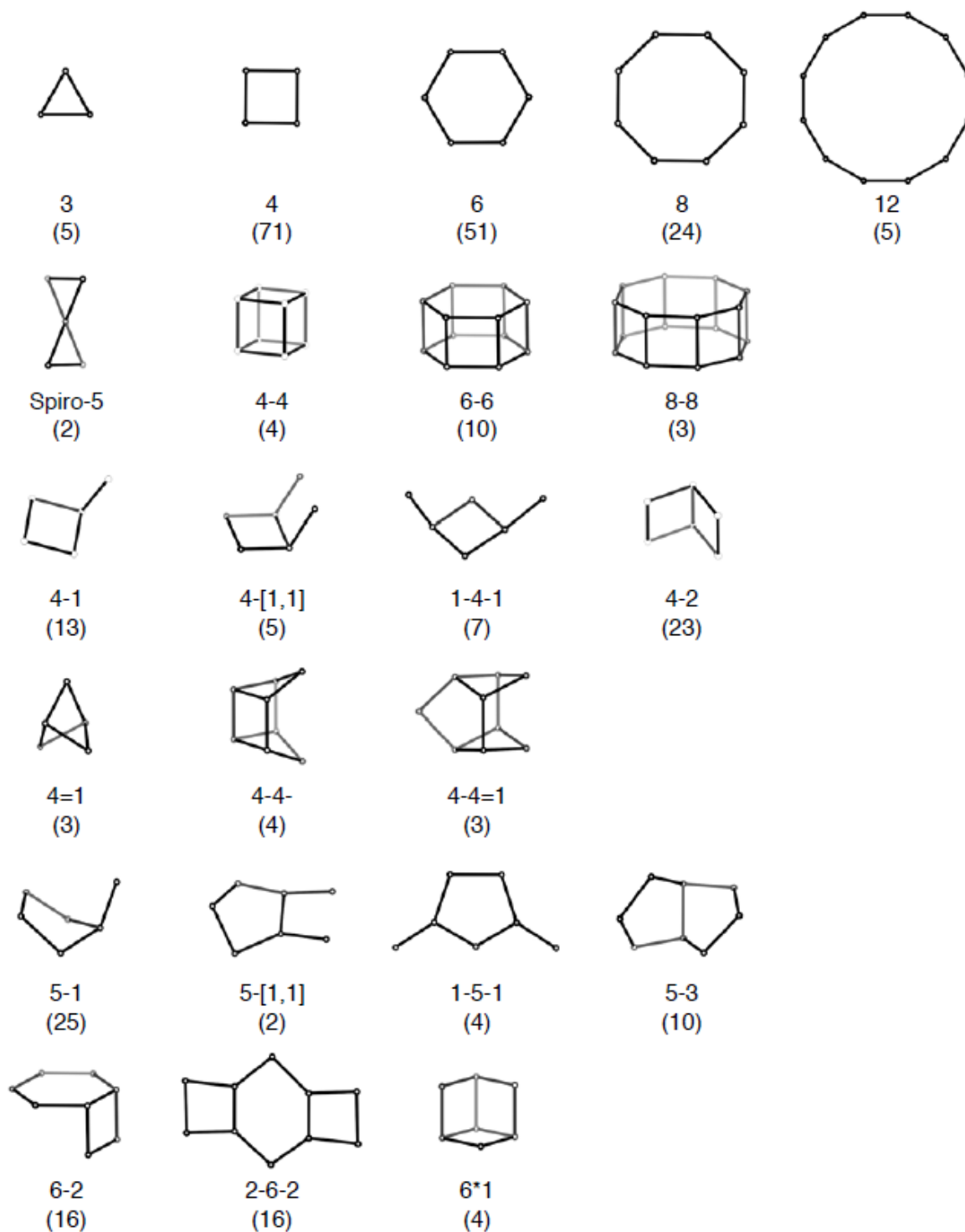


Abbildung 10.1: Liste von "Secondary Building Units (SBU)" entnommen aus dem "Atlas of Zeolite Framework Types" (2007).

## Werdegang

### Berufstätigkeit

---

seit 06/2014                      Prozessingenieur in der Verfahrenstechnischen Abteilung der Mineraloelraffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG (MiRO), Karlsruhe.

### Promotion

---

03/2010 – 05/2014              Wissenschaftlicher Mitarbeit im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. S. Ernst (Technische Chemie).  
Titel der Doktorarbeit: "*Untersuchung zum katalytischen Cracken von n-Octan an mittelporigen Zeolithen zur Steigerung der Ausbeute an Propen*".

### Studium

---

04/2004 – 12/2009              Studium der Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern. Vertiefung im Bereich Katalyse.  
Diplomarbeit in Technischer Chemie im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst zu dem Thema:  
"*Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasgemischen durch Adsorption an Zeolithen*".

### Schulische Ausbildung

---

2001 – 2004                      Integrierte Gesamtschule Schulmodell Rockenhausen (IGSMR).  
03/2004                              Allgemeine Hochschulreife.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation selbstständig von mir verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt wurden. Alle Stellen, die wörtlich oder inhaltlich auf Publikation anderer Autoren beruhen, sind als solche gekennzeichnet.

Ich versichere zudem, dass die vorliegende Dissertation in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung nur in diesem Promotionsverfahren und keinem anderen eingereicht wurde.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift