

Aufwertung von C₂-Bausteinen:

Leichte Olefine aus Ethan und Ethanol

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

DE-386



vorgelegt von

Dipl.-Chem. Annelies De Cuyper

geboren in Brügge

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst (†28.01.2019)

Übernahme durch: Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 22.12.2020

Dekan: Prof. Dr. E. Richling

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. G. Manolikakes

1. Berichterstatter Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel

2. Berichterstatter Prof. Dr. rer. nat. W. Mackenroth

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2016 bis Juni 2020 in der Fachrichtung Technische Chemie des Fachbereichs Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst[†] angefertigt. Die Betreuung wurde anschließend von Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel übernommen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen veröffentlicht:

2019 A. De Cuyper, T. B. Straub, S. Ernst

Oxidative Dehydrogenation of Ethane with Carbon Dioxide over Selected Metal-Impregnated Zeolite Catalysts

International Zeolite Conference, Perth (Western Australia). [Vortrag]

A. De Cuyper, T. B. Straub, S. Ernst

Oxidative Dehydrogenation of Ethane with Carbon Dioxide over Selected Metal-Impregnated Zeolite Catalysts

52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar. [Vortrag, Konferenzbeitrag]

2017 A. De Cuyper, C. Wilhelm, S. Ernst

Conversion of Bio-Ethanol to Olefins and Aromatics over Selected Zeolite Catalysts

DGMK Konferenz: Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape, Dresden. [Konferenzbeitrag].

A. De Cuyper, C. Wilhelm, S. Ernst

Iron-Based Catalysts for the Light Olefin Production from Carbon Dioxide – Evaluation of the Synthesis Methods

50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar. [Konferenzbeitrag]

2015 C. Wilhelm, A. De Cuyper, S. Ernst

Combined Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis with Carbon Dioxide for the Caloric Adjustment of the Resulting SNG

DGMK Konferenz: Synthesis Gas Chemistry, Dresden. [Konferenzbeitrag].

Award: Best Poster/ Best Presentation

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken die mir beim Gelingen dieser Arbeit geholfen haben und zahlreich unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Professor Dr.-Ing. Stefan Ernst für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und die Ermöglichung dieser Arbeit bedanken sowie für die Bereitstellung dieses interessanten Themas.

Ich möchte mich hierbei auch bei Herrn Professor Dr. Werner Thiel für die Übernahme der Betreuung und für die Anfertigung des Erstgutachtens bedanken. Herrn Prof. Dr. Wolfgang Mackenroth möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie für die anregenden Diskussionen und Ideen danken. Herrn. Prof. G. Manolikakes möchte ich für die Übernahme des Vorsitzes bedanken.

Johannes Schaumlöffel, Andrea Lösch, Ina Berwanger und Christian Wilhelm danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die vielen Diskussionen und tolle Unterhaltungen, die es bei den Kaffeepausen gegeben hat.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Diplomanden Brigitte Ewen und Tobias Straub für ihr Engagement und tolle Zusammenarbeit im Labor bedanken. Zusätzlich möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Forschungspraktikanten Janina Olejnik, Marco Trissler, Munir Modric, Kevin Weffling, Sven Schaefer, Benjamin Heider und Nelly Nunheim für ihre Arbeit im Labor bedanken.

Ik wil me hier ook bij heel mijn familie voor jullie ondersteuning bedanken. Vooral aan mijn ouders wil ik me voor jullie eeuwige ondersteuning en vertrouwen bedanken. Zonder jullie hulp zou ik nooit zover geraakt zijn.

Danku voor alles.

Für mich

„Ich komme von Sinnen,
wenn die Wunder nicht bald aufhören.“

*Aimé Bonpland zu Alexander von Humboldt
während ihrer Forschungsreise durch Südamerika (1799).*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
2. Theoretische Grundlagen	13
2.1 Wertschöpfungsketten der leichten Olefine	13
2.1.1 Ethen, Propen und Butene	13
2.2 „On-purpose“-Technologien zur Herstellung von leichten Olefinen	17
2.2.1 Katalytisches Cracken.....	17
2.2.2 Steamcracken.....	18
2.2.3 Dehydrierung von Alkanen	19
2.2.4 Dehydratisierung von Alkoholen.....	24
2.3 Dehydratisierung von Ethanol.....	26
2.3.1 Gewinnung und Bedeutung in der Industrie	26
2.3.2 Die Dehydratisierung von Ethanol.....	29
2.3.3 Katalysatordesign zur Dehydratisierung von Ethanol	31
2.4 Dehydrierung von Ethan	33
2.4.1 Vorkommen, Gewinnung und Weiterverarbeitung	33
2.4.2 Die Dehydrierung von Ethan.....	34
2.4.3 Katalysatordesign zur Dehydrierung von Ethan.....	35
2.5 Eigenschaften ausgewählter Zeolithe	42
2.5.1 Formselektive Eigenschaften von Zeolithen	42
2.5.2 Strukturen ausgewählter Zeolithe	47
3. Experimentelle Methoden	53
3.1 Hydrothermalsynthesen der Zeolithe.....	53
3.1.1 Beta	54
3.1.2 ZSM-5	54
3.1.3 ZSM-22	55

3.1.4	ZSM-57	55
3.1.5	SAPO-34.....	56
3.1.6	Postsynthetische Modifikationen.....	57
3.2	Charakterisierungsmethoden.....	61
3.2.1	Stickstoff-Physisorption.....	61
3.2.2	Pulver-Röntgendiffraktometrie.....	63
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	64
3.2.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	65
3.2.5	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	66
3.2.6	Thermogravimetrische Analyse	69
3.2.7	Temperaturprogrammierte Reduktion	71
3.2.8	UV/Vis-Spektroskopie	72
3.2.9	Gaschromatographie	73
3.3	Durchführung der katalytischen Experimente	77
3.3.1	Aufbau der Normaldruck-Strömungsapparatur	77
3.3.2	Aktivierung der Katalysatoren.....	79
3.3.3	Untersuchung des Produktgases.....	79
4.	Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol	82
4.1	Anpassung der Reaktionsbedingungen.....	82
4.2	Variation der Porengröße	86
4.2.1	Auswertung der gaschromatographischen Analysen	87
4.2.2	Charakterisierung der Katalysatoren	92
4.3	Variation der Partikelgröße	98
4.3.1	Auswertung der gaschromatographischen Analysen	98
4.3.2	Charakterisierung der Katalysatoren.....	104
4.4	Einfluss des Si/Al-Verhältnisses.....	112
4.4.1	Auswertung der gaschromatographischen Analysen	112
4.4.2	Charakterisierung der Katalysatoren.....	117
5.	Untersuchung der Dehydrierung von Ethan.....	126

5.1	Bedeutung der Katalysatorazidität.....	126
5.1.1	Charakterisierung der Katalysatoren.....	130
5.2	Variation des Trägergases.....	138
5.2.1	Charakterisierung der Katalysatoren.....	140
5.3	Variation der Promotoren.....	146
5.3.1	Charakterisierung der Katalysatoren.....	149
6.	Zusammenfassung.....	159
7.	Anhang.....	168
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	168
7.2	Einwaagen und Reaktionsparameter der Hydrothermalsynthesen.....	169
7.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramme.....	171
7.4	Adsorptions- und Desorptionsisothermen.....	172
7.5	Thermogravimetrische Analysen.....	174
8.	Literaturverzeichnis.....	183
9.	Erklärung.....	194

Abstract

The monomers **Ethene** and **Propene** are among the most important building blocks for chemical industry. Numerous applications as well as down-stream derivatives of these short-chain alkenes ensure that their demand is steadily increasing. In order to be able to cover the demand, these olefins are produced on an industrial scale through various synthesis routes using different processes. Steam cracking and catalytic cracking (FCC) of naphtha or ethane are among the most common methods of synthesizing light olefins. However, these procedures are associated with some disadvantages, such as a high-energy consumption and a low selectivity for certain olefins. Finite oil reserves and rising oil prices ultimately lead to the development of new synthetic methods for light olefins using renewable raw materials especially also for production sites, which are not fully back integrated into refinery and steam cracking facilities.

Additionally, ethene, propene and butenes can be obtained by selective dehydrogenation from the corresponding alkanes. The advantage of selective dehydrogenation is the lack of a complicated product mixture and therefore no subsequent and costly product separation is needed. The dehydrogenation of propane to propene is associated with a considerable increase in value on the market and is already used in various ways. Ethane is a major byproduct in the inexpensive natural gas. It is thus interesting to dehydrogenate ethane and then dimerize it in-situ to propene and butenes. In addition to the dehydrogenation of ethane, ethene can also be synthesized straight from ethanol. By dehydrating ethanol, ethene can be produced from renewable raw materials, such as materials containing carbohydrates or starch or even from lignocellulose. Bioethanol is easily accessible from grain, sugar cane and cellulose via fermentation and subsequent purification. [5]

Because of versatile application methods using zeolites as acidic, solid catalysts, these catalysts dominate the chemical industry. Various pore architectures and different dimensionalities allow to control selectivity for a desired product. The number of acid centers can be adjusted via the silicon to aluminum ratio and acid-catalyzed reactions can be influenced. The simple production as well as separation of the catalyst from the product mixture ensure that solid catalysts, especially zeolites, are very important in the chemical industry, which is why they are used as catalysts in this work. [6]

The focal point of this work is the investigation of processes for the production of light olefins from ethane and ethanol. Depending on which reaction conditions are chosen for dehydration respectively dehydrogenation, ethene is the main product. The subsequent oligomerization of ethene to propene, butenes or even BTX aromatics, however, is a challenge that is being faced in this work.

The first part of this thesis will investigate the dehydration of ethanol to light olefins. The connection between the product spectrum of the dehydration and the different dimensionality and pore sizes of the zeolites will be determined. Subsequently, the dependency of the olefin-yield on the particle size will be investigated and the synthesized product spectrum will be optimized with the use of selected metals as promoters.

The zeolites, which are used in this thesis are synthesized according to the desired pore architecture and dimensionality and finally characterized correspondingly using physicochemical methods.

1. Einleitung

Die Monomere Ethen und Propen gehören zu den wichtigsten Grundbausteinen der chemischen Industrie. Die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten dieser kurzkettigen Alkene sorgen dafür, dass der Bedarf stetig steigt. Um diesen decken zu können, werden Olefine durch diverse Syntheserouten großtechnisch hergestellt. Das Steamcracken und katalytische Cracken (FCC) von Naphtha oder Ethan gehören zu den am meisten verbreiteten Verfahren, um leichte Olefine zu synthetisieren. [1] Diese Technologien sind allerdings mit einigen Nachteilen, wie zum Beispiel einem relativ hohen Energieverbrauch und einer geringen Selektivität für bestimmte Olefine verbunden. Endliche Erdölreserven und steigende Erdölpreise führen schlussendlich zur Entwicklung neuartiger Synthesemethoden für leichte Olefine über nachhaltige Rohstoffe speziell für Produktionsanlagen, die nicht völlig rückintegriert zu Raffinerien oder Steamcracker sind. [2–4]

Ethen, Propen und Butene können auch selektiv aus den korrespondierenden Alkanen durch Dehydrierung erhalten werden. Der Vorteil der selektiven Dehydrierung besteht darin, dass kein kompliziertes Produktgemisch vorliegt und die Reaktion somit nicht mit einer aufwendigen Produkttrennung verbunden ist. Die Dehydrierung von Propan zu Propen ist mit einer erheblichen Wertsteigerung am Markt verbunden und wird bereits vielfältig eingesetzt. [1] Ethan kommt als große Nebenkomponente im preiswerten Erdgas vor. Es ist daher interessant, Ethan zu dehydrieren und anschließend in-situ zu Propen und Butenen zu dimerisieren. Neben der Dehydrierung von Ethan kann Ethen aber auch aus Ethanol hergestellt werden.

Durch die Dehydratisierung von Ethanol kann Ethen aus nachwachsenden Rohstoffen, wie zum Beispiel aus zucker- oder stärkehaltigen Materialien oder auch aus Lignocellulose hergestellt werden. Über Fermentation und anschließende Aufreinigung ist Bioethanol leicht aus Korn, Zuckerrohr und Cellulose zugänglich. [5]

Zeolithe werden als azide, feste Katalysatoren in der chemischen Industrie eingesetzt. Diverse Porenarchitekturen und unterschiedliche Dimensionalitäten ermöglichen eine sehr gute Steuerung der Selektivität in Bezug auf ein erwünschtes Produkt. Über das Silizium zu Aluminium-Verhältnis kann die Anzahl der sauren Zentren angepasst und können säurekatalysierte Reaktionen beeinflusst werden. Die einfache Herstellung sowie Abtrennung des Katalysators aus dem Produktgemisch sorgen dafür, dass feste Katalysatoren, insbesondere Zeolithe, einen hohen Stellenwert in der Industrie haben. Deshalb werden sie in dieser Arbeit als Katalysatoren verwendet. [6]

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung von Verfahren zur Produktion leichter Olefine aus Ethan und Ethanol. Je nachdem welche Reaktionsbedingungen bei der Dehydratisierung oder bei der Dehydrierung gewählt werden, ist Ethen das Hauptprodukt. Die anschließende Oligomerisierung von Ethen zu Propen, Butenen oder sogar zu BTX-Aromaten ist hingegen eine Herausforderung. Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Dehydratisierung von Ethanol zu leichten Olefinen untersucht. Hierbei wird die Abhängigkeit des Produktspektrums von Zeolithen mit unterschiedlicher Dimensionalität und Porengröße ermittelt. Anschließend wird die Abhängigkeit der Olefinausbeute von der Partikelgröße untersucht und das Produktspektrum der Dehydrierung von Ethan über den Einsatz ausgewählter Metalle optimiert.

Die eingesetzten Zeolithe werden je nach gewünschter Porenarchitektur und Dimensionalität synthetisiert und entsprechend physikochemisch charakterisiert.

2. Theoretische Grundlagen

Durch die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten leichter Olefine in entsprechenden Wertschöpfungsketten steigen Bedarf und Nachfrage dieser Verbindungen. In den folgenden Unterkapiteln werden die Einsatzbereiche kurzkettiger Olefine, sowie die bedeutendsten Verfahren zu ihrer Herstellung in der Industrie erläutert. Die Herstellung von leichten Alkenen durch Dehydratisierung von Ethanol und Dehydrierung von Ethan wird erklärt und die jeweils dazu passenden Reaktionsbedingungen und Katalysatorsysteme werden diskutiert.

2.1 Wertschöpfungsketten der leichten Olefine

Aufgrund ihrer reaktiven Doppelbindung sind Alkene wichtige Ausgangsstoffe für viele andere Grundstoffe der chemischen Industrie. Alkene werden hauptsächlich zur Herstellung von Halogenkohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen, Glykolen, Olefinoxiden, Polymeren und Detergenzien eingesetzt. In den folgenden Abschnitten wird der Einsatz von Ethen, Propen und Butenen in der Industrie verdeutlicht. [3]

2.1.1 Ethen, Propen und Butene

Ethen (Ethylen) ist das wichtigste Primärprodukt in der Petrochemie. Ausgehend von diesem Olefin können zahlreiche großtechnischen Folgeprodukte wie zum Beispiel Polyethylen, Dichlorethan, Ethylenoxid, Ethylbenzol und Styrol synthetisiert werden. Mehr als 75 % des Ethens wird zur Herstellung von Polymeren verwendet. Daneben ist Ethen der Ausgangsstoff zur Herstellung zahlreicher organischer Zwischenprodukten wie beispielsweise Anthracen, 2-Chlorethanol, Chlorethan, Propionaldehyd, Isopren, Vinylacetat, Propansäure, Butene und Ethandiol. Ethen wird überwiegend durch thermische Spaltung von Naphtha oder Gasöl gewonnen und kommt je nach

2. Theoretische Grundlagen

Folgeprodukten umgesetzt werden, wie zum Beispiel über eine Hydratisierung zu Aceton oder im Hock-Verfahren zu Cumol. In Abbildung 2.2 sind weitere Beispiele zur Umsetzung von Propen schematisch dargestellt. [3,8]

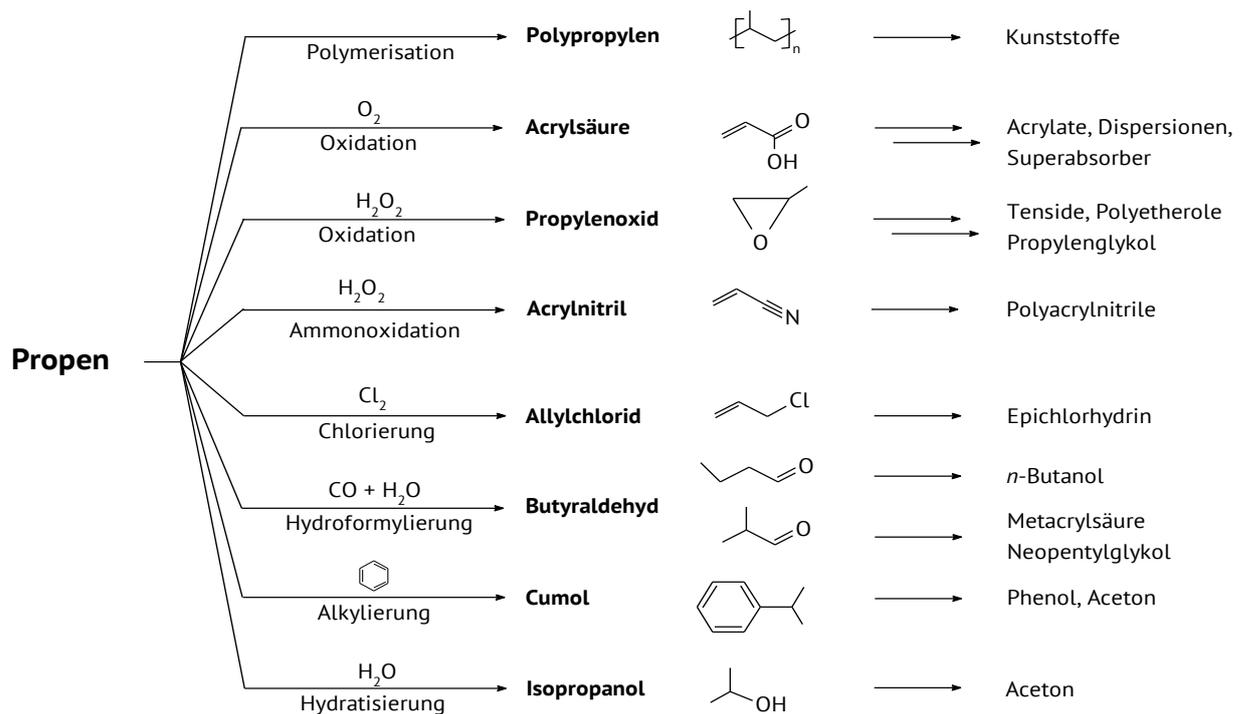


Abbildung 2.2: Wertschöpfungsketten von Propen nach [3].

2. Theoretische Grundlagen

Der Bedarf von C₄-Olefinen ist im Vergleich zu Ethen und Propen deutlich geringer. Dennoch werden aus n-Buten, Butadien und Isobuten Verbindungen wie 2-Butanol, 2-Butanon und 1,3-Butadien hergestellt. Diese sind Ausgangsstoffe zur Herstellung von Kunststoffen wie zum Beispiel Butylkautschuk und Polyisobuten. Als Alkylierungsmittel dienen sie unter anderem zur Synthese von Polyisobutenamin, welches als Kraftstoffadditiv eingesetzt wird. Isobuten wird ebenso zur Synthese von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) bzw. Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) benötigt. Auch *tert*-Butylester lassen sich über die Reaktion von Isobuten und Carbonsäuren herstellen. [3,9]

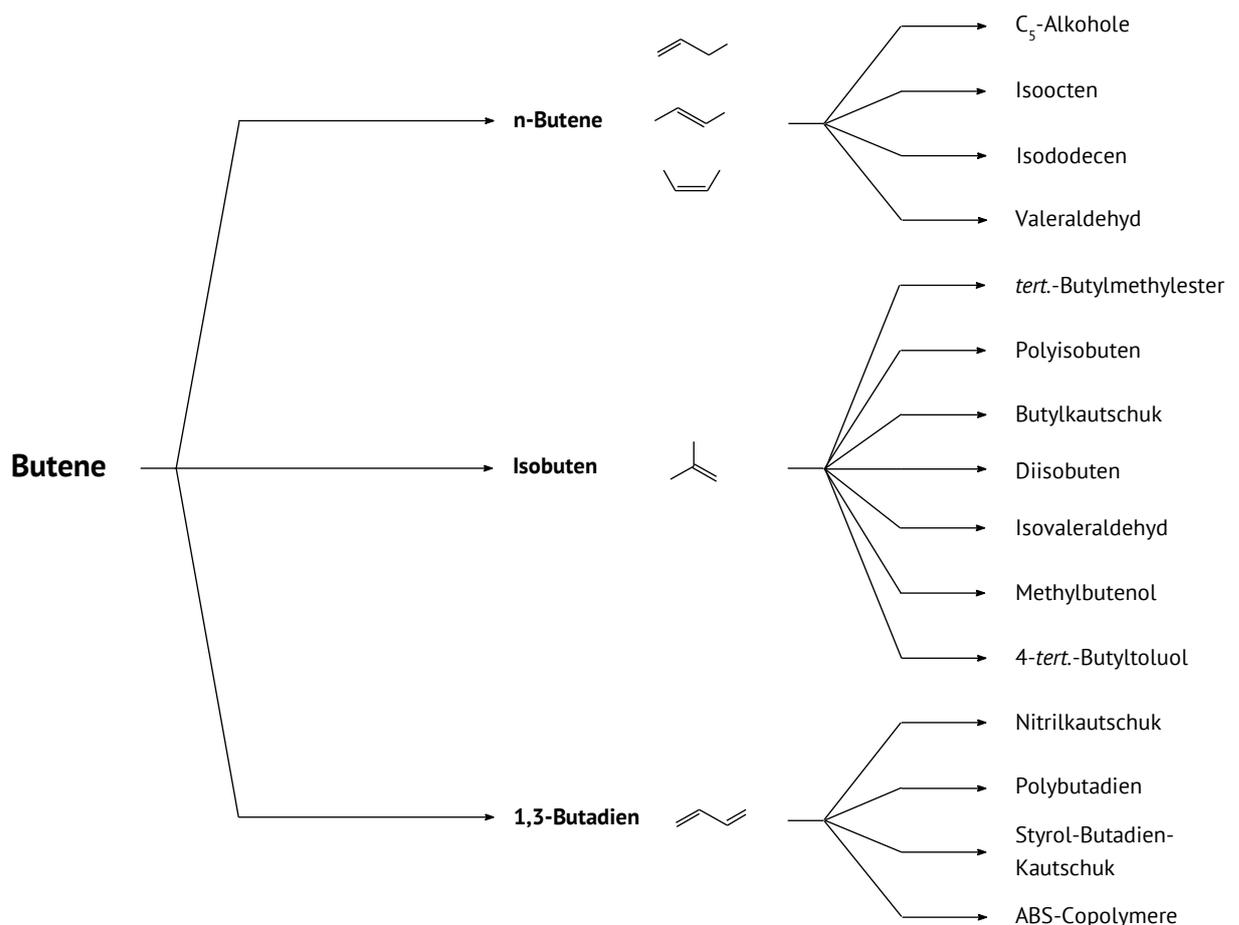


Abbildung 2.3: Wertschöpfungsketten von Butenen nach [3] S. 542.

2.2 „On-purpose“-Technologien zur Herstellung von leichten Olefinen

In Kapitel 2.1 wurden die Verwendung und Bedeutung leichter Olefine in der chemischen Industrie erläutert. Da der Bedarf allerdings durch natürliche Vorkommen keinesfalls gedeckt werden kann, werden diese großtechnisch aus den drei fossilen Rohstoffen: Erdöl, Erdgas und Kohle synthetisiert. Die Herstellung kurzkettiger Olefine kann in vier dominierende Syntheserouten unterteilt werden, die im Folgenden genauer betrachtet werden.

2.2.1 Katalytisches Cracken

Das katalytische Cracken (FCC, engl.: fluid catalytic cracking) gehört zu den bedeutendsten Stoffumwandlungsprozessen in der Industrie. Dieses Verfahren wird größtenteils eingesetzt, um schwere Erdölfraktionen in leichtsiedende Fraktionen, wie zum Beispiel Olefine, Benzin oder auch höhersiedende Fraktionen der Erdölrektifikation, wie zum Beispiel atmosphärisches Gasöl (AGO) oder Vakuumgasöl (VGO) umzusetzen. Propen und Butene fallen bei diesem Prozess als Koppelprodukte an. [10]

In der Industrie wird das Verfahren in einem Riser-Reaktor bei einer Temperatur von 550-500 °C und einem Druck von 3 bar betrieben, wobei die Temperatur einen großen Einfluss auf Umsatz und Produktspektrum hat. Im Laufe der Reaktion fällt Koks als Nebenprodukt an, der zu Katalysatordeaktivierung führen kann. Der Katalysator wird in situ bei 650-750 °C regeneriert und wieder in den Reaktor zurückgeführt. Als Katalysatoren wird hierbei Zeolith Y in Form von USY in Kombination mit Zeolith ZSM-5 am häufigsten verwendet. Der Zeolith wird dabei in eine Matrix aus Bindemittel wie zum Beispiel Siliziumoxid eingebaut. Durch den Aufbau einer solchen Matrix werden vorzugsweise höhersiedende Kohlenwasserstoffe gecrackt, wodurch die Selektivität zu leichten Kohlenwasserstoffen erhöht werden kann. [11,12]

2.2.2 Steamcracken

Das bedeutendste Verfahren zur Herstellung von leichten Olefinen in der chemischen Industrie ist das Steam-Cracking bzw. das Dampfspalten. Hierbei werden Naphtha oder andere langkettige Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Gasöl und Hydrowax, in Gegenwart von Wasserdampf bei hohen Temperaturen in kurzkettige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Zu den Hauptprodukten zählen Wasserstoff, Methan, Ethen und Propen aber auch entsprechende C₄-Fragmente sowie BTX-Aromaten. In Abbildung 2.4 ist ein Beispiel einer Steamcracker-Anlage schematisch dargestellt.

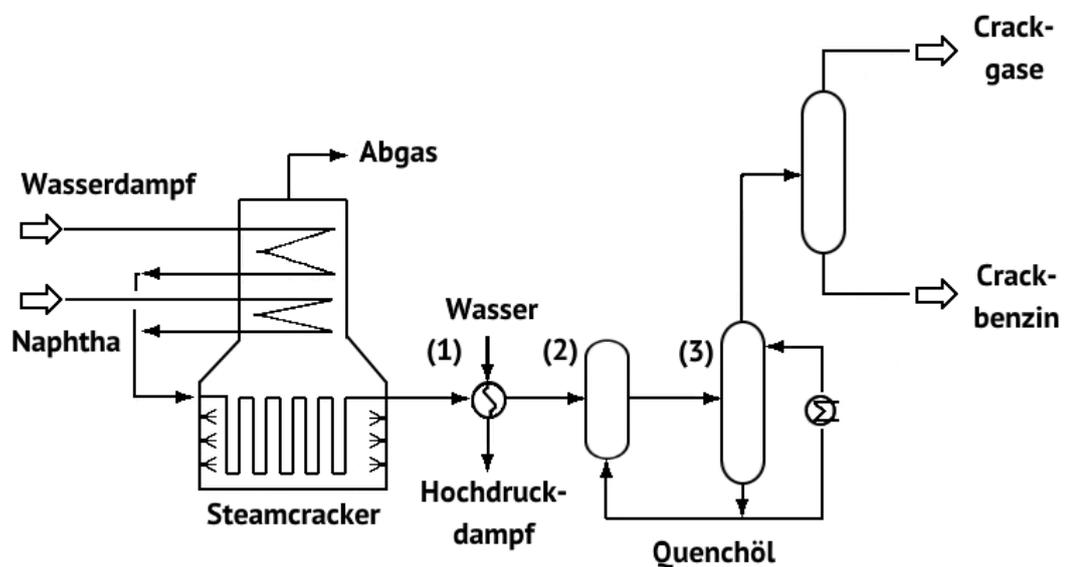


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Steamcrackers. [3]

Da die freie Bildungsenthalpie für Ethan unter Temperaturen von 750 °C größer ist als die von Ethen, wird das Verfahren bei Temperaturen von 800-900 °C durchgeführt. Unterhalb von diesen Temperaturen ist es thermodynamisch nicht möglich, Ethen zu bilden. Im ersten Schritt wird Wasserdampf (*steam*) unter das Edukt gemischt, um die unerwünschte Bildung von Polymerisaten und Koks- und Teerablagerungen zu verhindern. Um weitere unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern, muss das

Reaktionsgemisch nach einer optimalen Reaktionszeit so schnell wie möglich auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Dies erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst wird das Reaktionsgemisch mit Wasser innerhalb von 0,1 s auf 400 °C abgekühlt (Abbildung 2.4 (1)). Im zweiten Schritt wird das Reaktionsgemisch mit Öl auf 200 °C gequench (Abbildung 2.4 (2)). Im Reaktor (Abbildung 2.4 (3)) wird das eingespritzte Öl zusammen mit dem synthetisierten Öl als Sumpfprodukt abgetrennt. Das mittlerweile auf 110 °C abgekühlte Reaktionsgemisch wird nun auf die einzelnen Produkte aufgetrennt, wobei schlussendlich die leichten Alkene erhalten werden. Beim Einsatz von Naphtha liegt das Verhältnis von Ethen zu Propen je nach Temperatur und Verweilzeit zwischen 0,4 und 0,8 (kg/kg). [3,13]

2.2.3 Dehydrierung von Alkanen

Obwohl Verfahren wie das Steam-Reforming und das Catalytic-Cracking eine zahlreiche Bandbreite an Methoden ermöglichen, um leichte Olefine herzustellen, besteht bei diesen Verfahren die Gefahr, dass zu viele unerwünschte Nebenprodukte anfallen. Bei Reaktionstemperaturen von 800 °C kann die Produktselektivität nur schwer kontrolliert werden. Auch wenn man die Reaktionstemperatur herabsetzen würde, wären leichte Olefine nicht die Hauptprodukte. Olefine können selektiver hergestellt werden, indem das korrespondierende Alkan dehydriert wird. So kann bei einer erhöhten Nachfrage von Propen gezielt Propan dehydriert und der Bedarf gedeckt werden. Weltweit dominieren fünf Prozesse die Industrie zur Dehydrierung von Alkanen. Die Reaktionsbedingungen und jeweilige Hauptprodukte dieser Verfahren sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

2. Theoretische Grundlagen

Tabelle 2.1: Bedeutende industrielle Verfahren zur Dehydrierung von Alkanen. [1,14,15]

Prozessname	Patenthalter	Zu dehydrierende Alkane	Temperatur/ Druck [°C / bar]
Catofin	CB&I Lummus	Propan, Isobutan, Isopentan	575 °C 0,2-0,5 bar
Oleflex	UOP (Honeywell)	Propan, Isobutan	525–705 °C 1-3 bar
STAR	Uhde	Propan, Isobutan	500–600 °C 6-9 bar
Fluidized Bed Dehydrogenation (FBD)	Snamprogetti	Propan (höhere Alkane auch bekannt)	550–600 °C 1,1–1,5 bar
Linde Propan Dehydrierung (PDH)	BASF	Propan	590 °C

Obwohl diese Verfahren ähnliche Edukte behandeln, unterscheiden sie sich jeweils in den Reaktionsbedingungen. Je nachdem ob das Reaktionsgemisch direkt oder indirekt erhitzt wird oder der Katalysator regeneriert wird, werden verschiedene Temperaturen und Drücke eingesetzt. Als Katalysator wird oftmals ein Trägermaterial aus Aluminiumoxid mit Übergangsmetallen beladen und je nach Bedarf mit Alkalimetallen als Promotor verfeinert. [15]

Durch die Dehydrierung werden Paraffine in ihre korrespondierenden Alkene umgesetzt. Im Allgemeinen ist die Dehydrierung von Alkanen endotherm. Nach dem Prinzip von Le Chatelier werden höhere Reaktionstemperaturen bevorzugt, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Edukte zu verschieben.

2. Theoretische Grundlagen

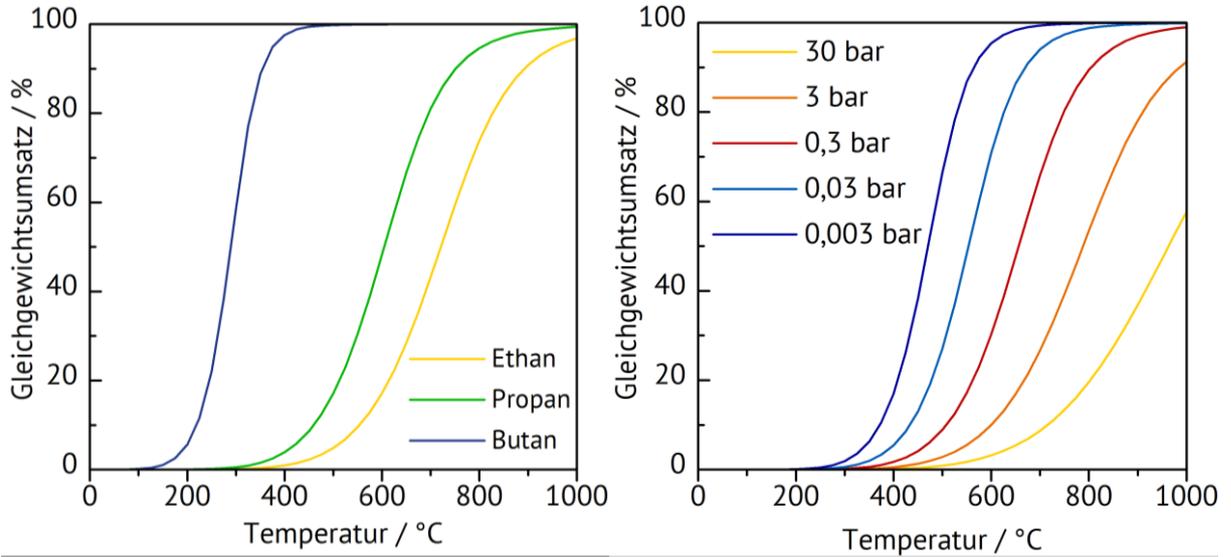


Abbildung 2.5: Thermodynamische Gleichgewichtsumsätze der Dehydrierung der C_2 - C_4 Alkane bei einem Partialdruck von 1 bar (links) und der Dehydrierung von Ethan bei unterschiedlichen Partialdrücken (rechts).

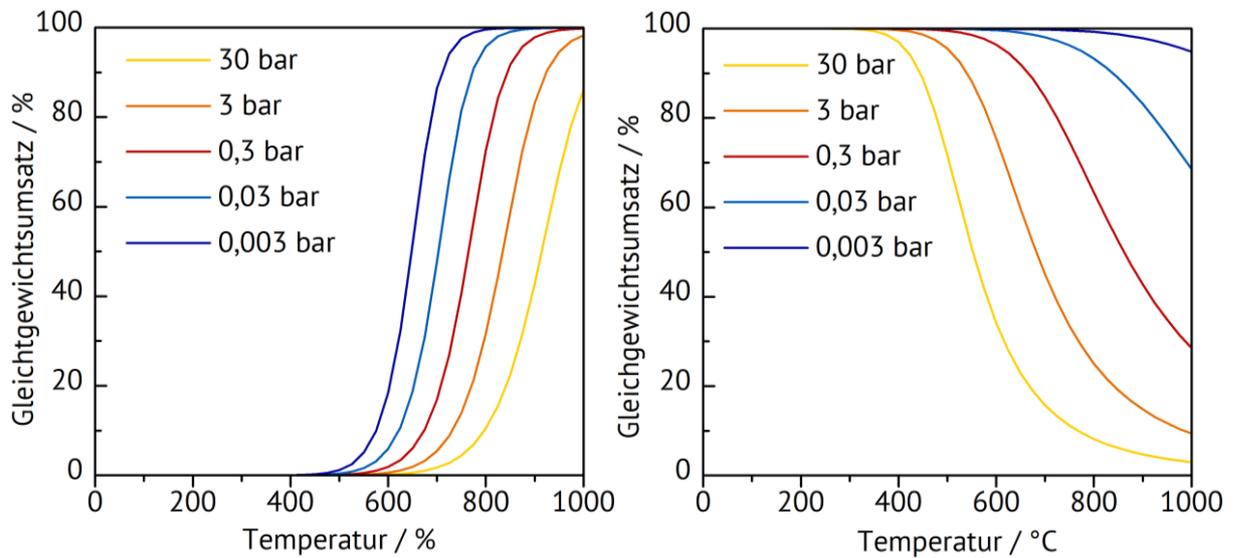


Abbildung 2.6: Thermodynamische Gleichgewichtsumsätze der Umsetzung von Ethan zu Propen (links) und der Umsetzung von Ethen zu Propen (rechts) bei unterschiedlichen Partialdrücken.

In Abbildung 2.5 (links) sind die Gleichgewichtsumsätze der C_2 - C_5 Alkane in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur aufgetragen. Der Gleichgewichtsumsatz ist nicht nur von der Reaktionstemperatur abhängig, sondern auch von der Kettenlänge des jeweiligen Alkans: mit wachsender Kettenlänge, bei gleichbleibender Reaktionstemperatur, nimmt der Gleichgewichtsumsatz zu. Neben der Reaktionstemperatur und Kettenlänge beeinflusst der Druck des eingesetzten Alkans den Gleichgewichtsumsatz. In Abbildung 2.5 (rechts) ist dieser Effekt am Beispiel der Dehydrierung von Ethan schematisch dargestellt. Je niedriger der Druck gewählt wird, umso niedriger ist die Reaktionstemperatur bei gleichbleibendem Gleichgewichtsumsatz. Um geringere Partialdrücke des Edukts zu erreichen, können Inertgase wie zum Beispiel Stickstoff eingesetzt werden. [1,15,16]

Neben der Dehydrierung von Ethan zu Ethen können unterschiedliche Nebenreaktionen stattfinden. In diesem Kapitel wird lediglich der Gleichgewichtsumsatz von Ethen zu Propen und der Reaktion von Ethan zu Propen betrachtet. Der Gleichgewichtsumsatz der Dehydrierung von Ethan zu Ethen (Abbildung 2.6, links) ist bei geringeren Partialdrücken höher im Vergleich zum Einsatz von höheren Partialdrücken bei gleichbleibender Reaktionstemperatur. Der Gleichgewichtsumsatz der ETP-Reaktion (*ethylene to propylene*) (Abbildung 2.6, rechts) verläuft gegenläufig zum Umsatz von Ethan (Abbildung 2.5, rechts). Die Betrachtung des Gleichgewichtsumsatzes der ETP-Reaktion ist interessant, um die Abhängigkeit der Reaktion in Bezug auf die Reaktionstemperatur und den Partialdrücken der Alkane zu untersuchen. Um die ideale Reaktionstemperatur zu finden, ist es sinnvoll, die Reaktion von Ethan zu Propen in zwei Einzelschritten zu beobachten. Werden die Kurven in ein Diagramm übereinandergelegt, überkreuzen sich die Kurven jeweils. Je nachdem welcher Partialdruck angewandt wird, entspricht das Maximum dieser Überschneidung der Reaktionstemperatur mit dem bestmöglichen Umsatz für beide Reaktionen. [1,16]

Als Letztes spielt die Auswahl des Katalysators eine wichtige Rolle bei der Dehydrierung von Alkanen. In Tabelle 2.1 wurden bereits ein paar Beispiele an Katalysatoren vorgestellt, die bei der Dehydrierung zum Einsatz kommen. Die Dehydrierung wird am effizientesten über Metalle, die auf Trägermaterialien aufgebracht sind, katalysiert. Dabei beeinflusst das Metall die Dehydrierung, während der Träger eine große Oberfläche darbietet. Der Träger kann allerdings auch einen Einfluss auf die katalytische Aktivität des verwendeten Metalls haben. Neben dem klassischen Aluminiumoxid können auch Silizium-, Titan- oder Zirkoniumoxid verwendet werden. Abhängig von der Reaktionstemperatur, der Interaktion zwischen Metall und Träger, der Stabilität des Trägers und dem erwünschten Produktspektrum können so zahlreiche Katalysatorsysteme gewählt werden. Für die Dehydrierung von Alkanen werden oftmals Aluminium- oder Siliziumoxide verwendet, bzw. Zeolithe, die als Vorteil über ein definiertes Porensystem verfügen. [17,18]

Durch eine gezielte Auswahl oben genannter Parameter lassen sich die Ausbeuten der einzelnen Produkte variieren. Besonders wichtig für die Zusammensetzung des Produktspektrums ist vor allem die Art des Katalysators. Je nachdem, welches Trägermaterial, katalytisch aktive Komponenten oder Promotoren gewählt werden, verändert sich das Produktspektrum. Die Gestaltung des Katalysators muss daher auf die Reaktion und deren Bedingungen spezifisch angepasst werden. In Kapitel 2.4 wird die Dehydrierung von Ethan genauer betrachtet und dabei die Gestaltung des Katalysators für diese Reaktion detaillierter erklärt.

2.2.4 Dehydratisierung von Alkoholen

Neben den vorher beschriebenen Methoden können Alkene auch gezielt aus Alkoholen synthetisiert werden. Technische Alkohole können über unterschiedliche Verfahren wie zum Beispiel über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder über Hochdruckhydratisierungen synthetisiert werden.

Interessant ist jedoch die Herstellung von Ethanol über nachwachsende Rohstoffe. Durch den Einsatz von sogenannten „grünen“, erneuerbaren Rohstoffen kann die Produktion eines der wichtigsten chemischen Rohstoffe, Ethen, auf Basis nachwachsender Rohstoffe sichergestellt werden. In diesem Kapitel wird überwiegend die Dehydratisierung der C₁-C₃ Alkohole zu ihren entsprechenden Alkenen in Bezug auf den derzeitigen Stand der Forschung, die Reaktionsbedingungen und eingesetzte Katalysatoren beschrieben. [3,19]

Methanol to olefins

Der sogenannte MTO-Prozess (*methanol to olefins*) ist eine Weiterentwicklung des MTG-Prozesses (*methanol to gas*), welcher zur Herstellung von Benzin mit einer hohen Octanzahl eingesetzt wird. [20] Methanol kann aus Erdgas, Kohle und Biomasse gewonnen werden. [21] Der MTO-Prozess ist einer der dominierenden Prozesse, um leichte Olefine wie Ethen, Propen und Butene herzustellen. Mit Hilfe von porösen Katalysatoren, welche eine große Reaktionsoberfläche darbieten, kann Methanol in petrochemische Grundchemikalien umgesetzt werden. Bisher wurden die besten Umsätze an SAPO-34 erzielt, welches durch das engporige Kristallgitter eine hohe Selektivität zu Olefinen darbietet. [22] Andere poröse Materialien wie zum Beispiel meso-mikroporöse Zeolithe weisen auch eine hohe Selektivität zu leichten Olefinen auf, wobei diese bei verschiedenen Reaktionen im Vergleich zu SAPO-34 eine höhere Lebensdauer vorweisen konnten. [23–25]

Um Folgereaktionen zu Aromaten zu vermeiden, sollten bei dieser Reaktion Temperaturen unter 300 °C und kurze Verweilzeiten gewählt werden. Die Selektivität zu leichten Olefinen kann zudem durch die Zugabe von Wasserdampf und die Dotierung des Zeolithen mit geeigneten Promotoren erhöht werden. [3]

Der größte Nachteil der bereits existierenden Verfahren zur Herstellung von leichten Olefinen sind vor allem die hohen Reaktionstemperaturen, die geeignete Reaktorwerkstoffe notwendig machen. Zudem entstehen bei einem Durchgang viele Nebenprodukte, was die Abtrennung der erwünschten Produkte komplexer und damit kostspieliger macht. Diese Probleme werfen die Frage auf, ob es möglich ist, die Produkte bei geringeren Temperaturen selektiver herzustellen.

Ziel dieser Arbeit ist daher die simultane Herstellung von Ethen und Propen unter Berücksichtigung möglichst niedriger Reaktionstemperaturen zur Erhöhung der Selektivität in Richtung leichter Olefine.

2.3 Dehydratisierung von Ethanol

Die Umsetzung von Methanol zu Olefinen (engl.: *methanol to olefins*, MTO) ist eines der bedeutendsten Verfahren, um diverse Chemikalien aus den Rohstoffen Kohle und Methan herzustellen. Im Anbetracht dieser Reaktion ist es interessant, die Umsetzung von Ethanol zu Grundchemikalien genauer zu untersuchen und die Produktverteilung dieser Reaktion je nach Bedarf zu variieren. Die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen wird bis heute ausführlich untersucht und stetig optimiert. In den folgenden Kapiteln werden der Stellenwert von Ethanol in der chemischen Industrie, sowie der derzeitige Stand der Forschung, die Thermodynamik der Dehydratisierung und die geeigneten Katalysatorarten genauer erläutert.

2.3.1 Gewinnung und Bedeutung in der Industrie

Der weltweite Bedarf an Energie steigt mit wachsender Bevölkerungsanzahl stetig an. Es wird so allerdings auch zunehmend schwieriger, den derzeitigen Energiebedarf mit den vorhandenen fossilen Brennstoffen zu decken. Durch die vielfach vorhergesagte Zunahme der Erderwärmung und Veränderung des Klimas infolge von Treibhausgasen sowie einer möglichen Verknappung mit einhergehender Verteuerung fossiler Rohstoffe ist es zusätzlich von Interesse, alternative „CO₂-neutrale“ Syntheserouten zu erforschen, die den Bedarf an den bedeutendsten Grundchemikalien decken können. Aufgrund einer Ölkrise im Jahr 1973 setzte sich die Gewinnung von Bioethanol über Fermentation aus Saccharose-haltigen Rohstoffen durch. Bioethanol kann aus einer großen Bandbreite erneuerbarer Rohstoffe hergestellt werden. In Abbildung 2.7 ist die Herstellung von Bioethanol aus unterschiedlichen Rohstoffen vereinfacht dargestellt.

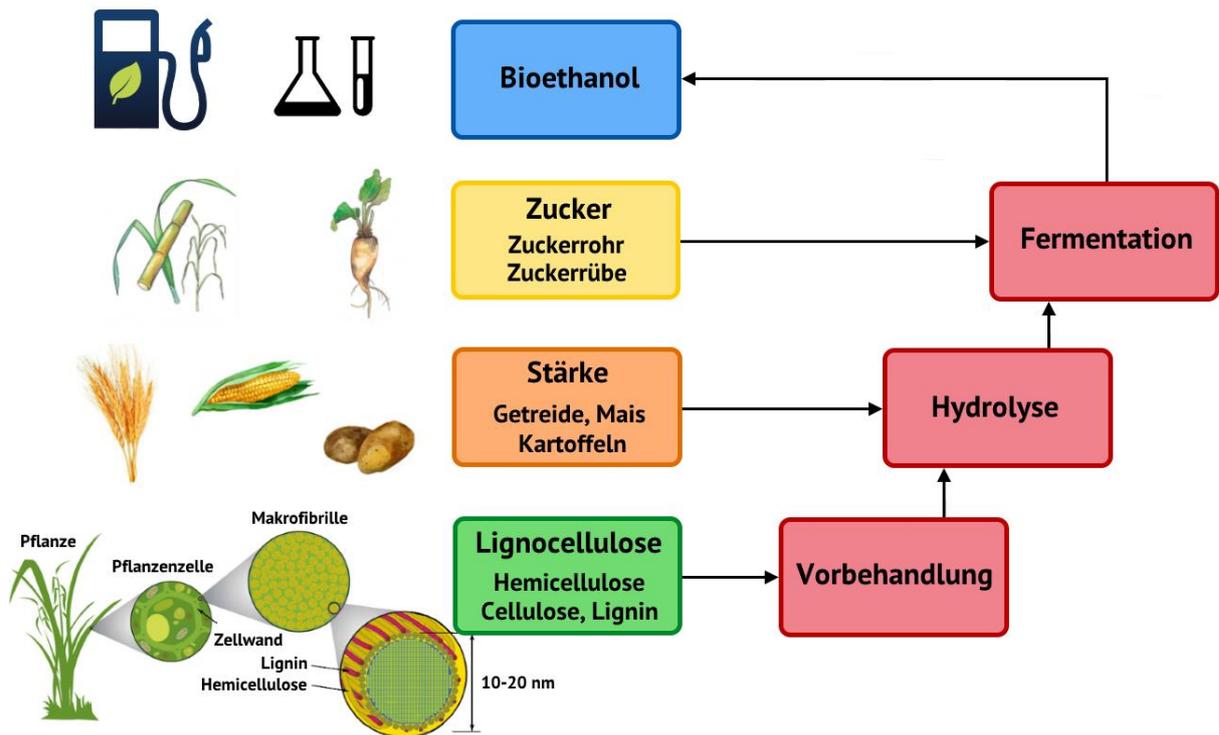


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Produktionswege zur Herstellung von Bioethanol. [26]

Bei Ethanol als Treibstoff, werden zwei Kategorien unterschieden: wasserhaltiges und wasserfreies Ethanol. Wasserfreies Ethanol sollte aus 99,5 Vol.-% Ethanol bestehen, wohingegen wasserhaltiges 95 Vol.-% Ethanol enthalten darf. [27] Reines Ethanol wird als E 100 bezeichnet, wobei E für Ethanol steht und die Zahl für den Gehalt an Ethanol im Gemisch. Bei E 100 liegt also reines Ethanol vor. Die bekanntesten Ethanol-Kraftstoffe sind in Deutschland E 10 oder E 5. [28] Typischerweise wird beim Zusatz von Ethanol in Benzin technisches Ethanol eingesetzt. Der Einsatz von „nassem“ (wasserhaltigem) Ethanol bietet auch einige Vorteile. Die Anwesenheit von geringen Mengen an Wasser im Kraftstoffgemisch kann zu einer effizienteren Verbrennung bei geringeren Temperaturen führen, was wiederum zu einer längeren Lebensdauer der Verbrennungsmotoren führen kann. Zudem können geringe Mengen an Wasser NO_x -Emissionen reduzieren und die Oktanzahl des Kraftstoffs erhöhen. Ethanol bietet also auch in diesem Bereich zahlreiche

Einsatzmöglichkeiten. Die Weiterverarbeitung von Ethanol zum chemischen Rohstoff Ethen bietet eine ganz neue Wertschöpfungskette. Ein Prozessschema zur Herstellung von Ethen aus nachwachsenden Rohstoffen ist in Abbildung 2.8 abgebildet.

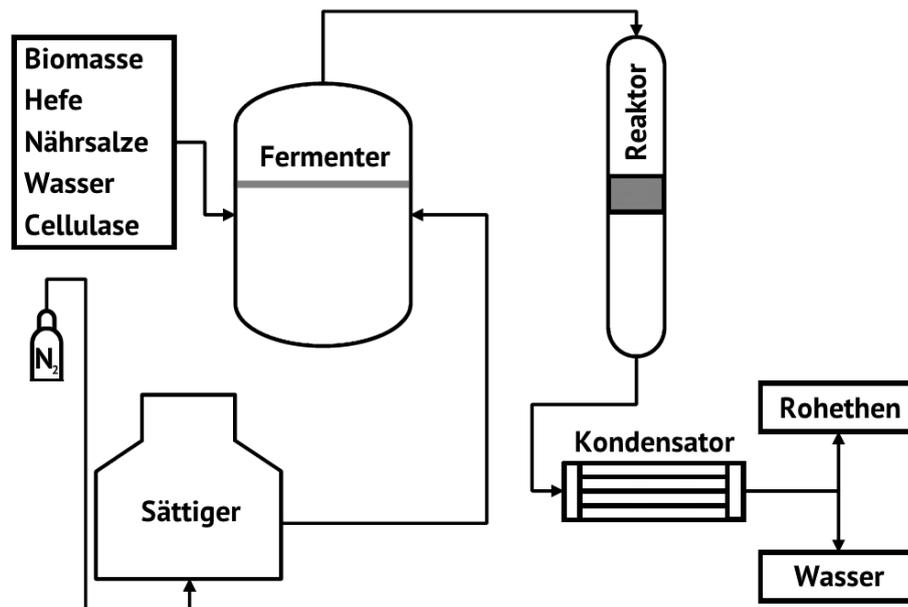


Abbildung 2.8: Prozessschema zur Herstellung von Ethen aus Biomasse durch Dehydratisierung einer Fermentationsbrühe. [29]

Zur Herstellung von Ethanol wird das Nährmedium mit Wasser in einen Fermenter eingelassen (Abbildung 2.8). Um Prozesskosten zu senken, ist es sinnvoll, die eingesetzte Biomasse mit Natronlauge vorzubehandeln. Durch die Vorbehandlung wird die Wasserlöslichkeit erhöht und die Enzymkonzentrationen gesenkt. Die Fermentationsbrühe wird anschließend mit gesättigtem Stickstoff gestrippt. Das synthetisierte Ethanol wird in einen Reaktor geleitet und an Zeolith ZSM-5 katalytisch zu Ethen umgesetzt. [29] Obwohl der Einsatz von Lignin und Hemicellulose zur Herstellung von Ethanol einen zusätzlichen Aufarbeitungsschritt erfordert, bietet dies im Vergleich zur Herstellung aus

stärkehaltigem Material den Vorteil, dass es nicht mit der Lebensmittelindustrie konkurriert. Mais, zum Beispiel, ist in Ländern wie Mexiko ein Grundnahrungsmittel. 2007 wurde dieses Grundnahrungsmittel knapp, weil ein Großteil für die Herstellung von Biokraftstoffen verwendet wurde. [30] Im folgenden Kapitel werden die thermodynamischen Daten der Dehydratisierung untersucht.

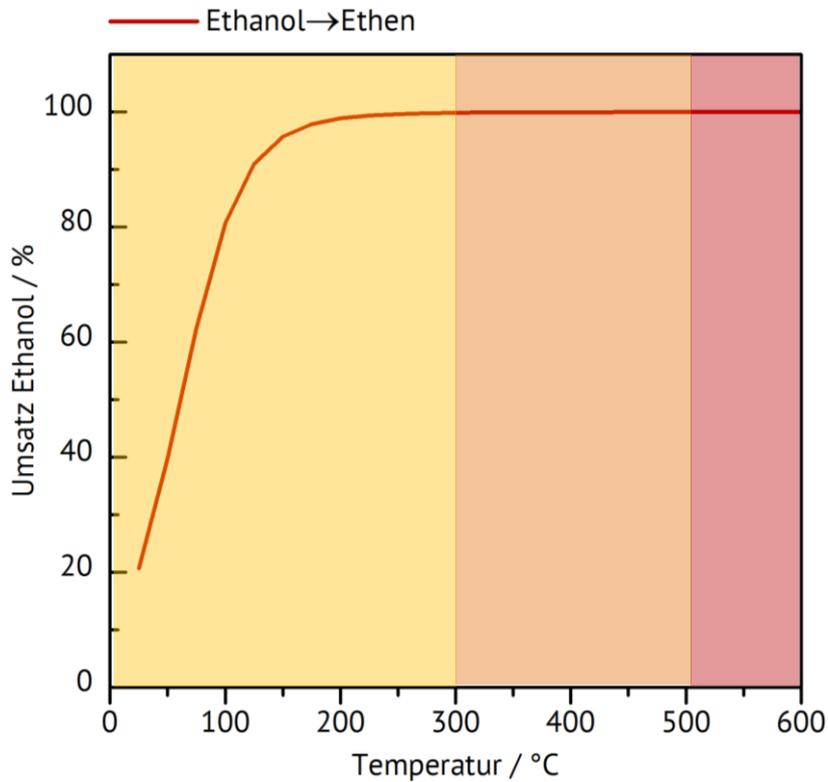
2.3.2 Die Dehydratisierung von Ethanol

In den vorherigen Kapiteln wurde bereits erläutert welche Bedeutung leichte Olefine in der Industrie haben. Die Dehydratisierung von Ethanol bietet eine Möglichkeit, Ethen herzustellen. Diese Umsetzung kann dabei einen langfristigen Zugang zu industriellen Basischemikalien bieten. [31] Im Folgenden wird erklärt, welche Herangehensweise dabei am erfolgreichsten ist, um zu diesem Produktspektrum zu gelangen.



Abbildung 2.9: Endotherme Gleichgewichtsreaktion von Ethanol zu Ethen. [32]

Die Dehydratisierung von Ethanol ist eine endotherme Gleichgewichtsreaktion (Abbildung 2.9). Demnach muss für den Umsatz von Ethanol Energie aufgewandt werden. Um die Reaktionstemperatur für eine optimale Ausbeute an leichten Olefinen zu bestimmen, muss zuerst der Gleichgewichtsumsatz der Reaktion in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur betrachtet werden. Eine schematische Darstellung des Gleichgewichtsumsatzes ist in Abbildung 2.10 aufgetragen.



T_{GG}	Hauptprodukt
« 300 °C	Diethylether
300–500 °C	Ethen
>500 °C	Acetaldehyd

Abbildung 2.10: Links: Gleichgewichtsumsatz der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen (rot) in Abhängigkeit der Temperatur. Tabelle rechts: jeweilige Hauptprodukte bei unterschiedlichen Gleichgewichtstemperaturen. [13]

Aus der Auftragung des Gleichgewichtsumsatzes lässt sich erschließen, dass keine hohen Temperaturen bei der Umsetzung von Ethanol benötigt werden. Allerdings variieren die Hauptprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Ab einer Temperatur von 120 °C wird ein Umsatz von nahezu 100 % erreicht. Allerdings ist bei diesen Temperaturen das Hauptprodukt Diethylether. Wählt man eine Temperatur über 500 °C ist das Hauptprodukt Acetaldehyd. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Ethen zu erzielen, ist es daher empfehlenswert, einen Temperaturbereich zwischen 300 °C und 500 °C zu wählen.

2.3.3 Katalysatordesign zur Dehydratisierung von Ethanol

Neben der Reaktionstemperatur bestimmt bei der Dehydratisierung von Ethanol die Art des Katalysators ebenso das Produktspektrum. Wie bereits erwähnt, kann die Dehydratisierung von Ethanol am besten mit sauren Katalysatoren, wie zum Beispiel Aluminiumoxid, optimiert werden. [26] Zeolithe besitzen eine kristalline Oberfläche, aufgebaut aus Silizium- und Aluminiumoxidbausteinen. Die Anwesenheit von Aluminiumoxid und der strukturierte Aufbau der Poren machen Zeolithe zu einer interessanten Klasse fester Katalysatoren für die Dehydratisierung von Ethanol. Beispielsweise kann an Zeolithen bereits bei Temperaturen ab 250 °C Ethen als Hauptprodukt synthetisiert werden. Bei Temperaturen ab 350 °C kann sich das Produktspektrum zu höheren Ausbeuten von Aromaten und langkettigen Paraffinen verschieben. [33–35]

Durch den strukturierten Aufbau der Zeolithe verfügen diese über variable Porensysteme und demnach über eine charakteristische Formselektivität. In Kapitel 2.5.1 werden diese Formselektivitäten genauer erläutert. Zeolithe lassen sich nach ihrer Synthese durch einen Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat und anschließender thermischer Behandlung von der Natriumform in eine azide H-Form überführen, was zu einer zusätzlichen Azidität führen kann. Die Azidität des Zeoliths ist ebenfalls vom Aluminiumgehalt abhängig. Je kleiner das Si/Al-Verhältnis im Zeolith ist, umso größer ist der Gehalt von Aluminium im Zeolithgerüst. Die Anwesenheit von Aluminium im Gerüst erhöht die Anzahl der Brønsted-sauren Zentren. Die Azidität eines Zeoliths kann somit bereits bei der Synthese beeinflusst und angepasst werden. Zudem können feste Katalysatoren, die Aluminiumoxid enthalten, hohen Temperaturen standhalten und hohe Umsätze von Ethanol sowie hohe Ausbeuten von Ethen vorweisen. [36–39] D. Liu et al. konnten beispielsweise 2017 nachweisen, dass eine Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses bei

Zeolithen die Ausbeute an Olefinen und Aromaten bei der Dehydratisierung von Ethanol erhöht. [40]

Die Kombination aus variablen Porengrößen, Dimensionalität der Porensysteme und Azidität des Katalysators sorgt dafür, dass Zeolithe ausgezeichnete Katalysatoren für die säurekatalysierte Dehydratisierung von Ethanol sind. Durch den Einsatz unterschiedlicher Poren- beziehungsweise Ringgrößen bei der Umsetzung von Ethanol können sich unterschiedliche Formselektivitäten ergeben, die wiederum das Produktspektrum verändern können. Dieser Einfluss kann zusätzlich durch eine gezielte Anpassung des Si/Al-Verhältnisses des Zeolithen zu einer optimalen Zusammensetzung oder einer gewünschten Produktmischung aus Ethen/Propen im Produktspektrum führen.

2.4 Dehydrierung von Ethan

2.4.1 Vorkommen, Gewinnung und Weiterverarbeitung

Neben Methan ist Ethan Bestandteil in Sumpfgas oder Erdgas. Das Vorkommen ist hierbei auf die Zersetzung organischer Materie zurückzuführen. Neben den genannten Bestandteilen besteht Erdgas noch aus längerkettigen Kohlenwasserstoffderivaten, Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie Kohlenstoffdioxid. Die Zusammensetzung des Erdgases variiert je nach Fördergebiet und Entstehungsbedingungen. Zur Auftrennung des Erdgases in seine verschiedenen Bestandteile werden zuerst C_{5+} -Kohlenwasserstoffe auskondensiert. Nachdem Wasser, Kohlenstoffdioxid und schwefelhaltige Verbindungen abgetrennt wurden, erfolgt eine weitere Auftrennung der Kohlenwasserstoffe. Durch Abkühlen des vorliegenden Gemischs wird kondensiertes Flüssiggas isoliert, das wiederum in Ethan, Propan, Butan und C_{5+} -Alkane getrennt werden kann. Die längerkettigen Kohlenwasserstoffe können dann in einer Vakuumdestillation getrennt werden. Ethan kann als Feed für Cracker zur Herstellung von leichten Olefinen eingesetzt werden. Weltweit wird hierfür größtenteils Erdöl eingesetzt, mit der Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika. Das Vorkommen von Ethan ist hier durch Fracking (*Hydraulic Fracturing*) aus Schiefergas-Anlagen (*Shale Gas*) erhöht, das wiederum den Einsatz von Erdgas dem von Erdöl gegenüber sehr begünstigt. Ethan wird in der chemischen Industrie vor allem dehydriert, um zum Monomer Ethen zu gelangen. Die Fortschritte dieser Reaktion und die aktuellen Erkenntnisse werden im folgenden Kapitel detaillierter erläutert. [3]

2.4.2 Die Dehydrierung von Ethan

Wie auch bei der Dehydratisierung von Ethanol, werden zuerst die thermodynamischen Daten der Reaktion und der aktuelle Stand der Forschung betrachtet.



Abbildung 2.11: Endotherme Gleichgewichtsreaktion von Ethan zu Ethen. [3]

Die Dehydrierung von Ethan zu Ethen ist eine endotherme Gleichgewichtsreaktion (Abbildung 2.11). Bei dieser Reaktion muss also für den Umsatz zu Ethen Energie aufgewandt werden. Die Reaktionsenthalpie ist im Vergleich zur Dehydratisierung von Ethanol mehr als dreimal so groß. Bei der Dehydrierung muss also mehr als drei Mal so viel Energie aufgewandt werden, um den gleichen Umsatz wie bei der Dehydratisierung zu erreichen. Um die optimale Reaktionstemperatur dieser Reaktion zu bestimmen, wird auch hier der Gleichgewichtsumsatz der Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur betrachtet.

In Abbildung 2.12 ist der Gleichgewichtsumsatz der Dehydrierung von Ethan und der erwünschten Folgereaktion Ethen zu Propen bei steigender Temperatur aufgetragen. Wird die gleiche Reaktionstemperatur wie bei der Dehydratisierung von Ethanol angewandt, erhält man nur einen Ethanumsatz von 5 %. Ein solcher Umsatz ist schwer weiter zu optimieren. Die Temperatur muss also höher gewählt werden. Da Ethan idealerweise zu Propen weiterreagieren soll, ist es sinnvoll den Gleichgewichtsumsatz dieser Reaktion mit zu berücksichtigen. Der Umsatz nimmt bei dieser Reaktion bei steigender Temperatur ab. Der ideale Umsatz beider Reaktionen findet sich bei einer Temperatur von 650 °C. Diese Temperatur sollte eine optimale, simultane Ausbeute von Ethen und Propen bei einer Dehydrierung von Ethan vorweisen.

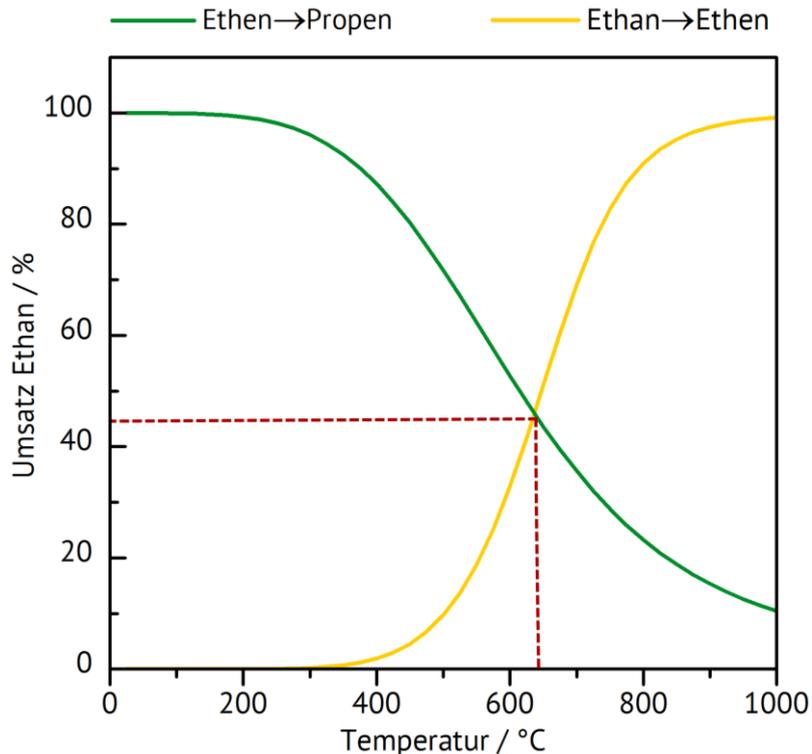


Abbildung 2.12: Gleichgewichtsumsatz der Dehydrierung von Ethan zu Ethen (gelb) und der Umsetzung von Ethen zu Propen (grün) in Abhängigkeit der Temperatur. [16]

2.4.3 Katalysatordesign zur Dehydrierung von Ethan

Im vorherigen Kapitel wurden die thermodynamischen Bedingungen der endothermen Gleichgewichtsreaktion von Ethan zu Ethen diskutiert. Das Produktspektrum der Dehydrierung kann, je nach Katalysatoreinsatz und Wahl der Promotoren variieren. Während die Dehydratisierung von Ethanol säurekatalysiert ist, wird die Dehydrierung von Ethan am besten mit metallbeladenen Trägerkatalysatoren optimiert. In diesem Kapitel werden die bekanntesten Trägermaterialien und Promotoren vorgestellt und ihr möglicher Einfluss auf das Produktspektrum bei einer Dehydrierung diskutiert.

Trägermaterialien und Imprägnierungsmethoden

Die Dehydrierung von Alkanen wird überwiegend durch Metalle katalysiert. Diese können auf unterschiedliche Trägermaterialien aufgebracht werden, wobei oft Aluminiumoxide, Titanoxide oder Siliziumoxide eingesetzt werden. Das Aufbringen der katalytisch aktiven Komponenten auf ein Trägermaterial bringt mehrere Vorteile mit sich. Durch eine Imprägnierung kann die katalytisch aktive Komponente auf einer großen Oberfläche gleichmäßig verteilt werden, wodurch die Desaktivierung des Katalysators infolge von Sintern minimiert wird. Das Trägermaterial muss nicht inert sein und kann je nach der Reaktion spezifisch ausgewählt werden. [18,41]

Der Einsatz von Zeolithen als Trägermaterialien bringt den Vorteil der Formselektivität mit sich. Da Zeolithe aus Aluminium- und Siliziumoxiden aufgebaut sind, verfügen sie über Brønsted- und Lewis-saure Zentren und zahlreiche, unterschiedliche Porensysteme, die wiederum zu einer hohen Oberfläche führen. Werden Zeolithe in ihrer H-Form mit Metallen imprägniert, spricht man von bifunktionellen Katalysatoren. Dieser Ausdruck bezieht sich auf die katalytische Aktivität der Metalle und die Fähigkeit der sauren Zentren der Zeolithe, Reaktionen sauer zu katalysieren. Bei einer Imprägnierung spielen viele Faktoren eine wichtige Rolle, um einen bifunktionellen Katalysator herzustellen. Beispielsweise muss die Beladung des Metalls so gewählt werden, dass die aktiven Zentren des Trägermaterials nicht blockiert werden. Diese Eigenschaften sorgen dafür, dass Zeolithe einen hohen Einsatz in der industriellen, heterogenen Katalyse haben und warum in dieser Arbeit mit Zeolithen als Trägermaterialien für die Katalysatoren gearbeitet wird. [42–44]

Platin als Aktivkomponente

Platin wird überwiegend als Hydrierungs- und Dehydrierungspromotor eingesetzt, da es das einzige Edelmetall ist, das eine überlegene Aktivierung von paraffinen C-H-Bindungen und eine geringe Aktivität zu C-C-Spaltungen aufweist. Mehrere Publikationen konnten bereits selektive Dehydrierungen an Platin-Zeolithen nachweisen, wie zum Beispiel S. Zhang et al., die 2010 eine selektive Propandehydrierung an Platin-beladenem Zeolith ZSM-5 untersuchten. [45]

Platin-beladene Trägerkatalysatoren können im Laufe der Reaktion entweder durch eine Beladung von Koks an den aktiven Zentren deaktiviert werden oder durch Sintern oder Agglomeration der Platin-Partikel an der Katalysatoroberfläche. Diese Art der Desaktivierung wird durch die hohen Reaktionstemperaturen hervorgerufen. [42,43] Um diese Desaktivierungen zu verhindern, ist es sinnvoll, die Pt-O-M-Bindung zu verstärken. Diese Bindung kann durch die Zugabe von sauerstoffhaltigen oder chlorhaltigen Verbindungen verstärkt werden. [46]

Als Trägermaterialien werden oftmals Aluminiumoxide eingesetzt, die zwar die Dispersion von Platin minimieren, die Azidität des Katalysators allerdings erhöhen. Um die Azidität wieder zu senken, werden zusätzliche Promotoren wie zum Beispiel Zinn eingesetzt. Die Zugabe von Zinn kann zudem das Sintern von Platin auf der Trägeroberfläche minimieren und Ablagerung von Koks reduzieren. Die Kombination von Zinn und Platin füllt die 5d-Schale von Platin auf und verringert somit Wechselwirkungen von Platin mit Kohlenwasserstoffen was wiederum die Bildung von Koks minimiert und somit die Lebensdauer des Katalysators vergrößert. [15,47,48]

Molybdän als Promotor

Molybdänkatalysatoren werden in der heterogenen Katalyse als mit Molybdänoxid imprägnierte Träger eingesetzt. Als Trägermaterial wird bevorzugt Aluminiumoxid eingesetzt. Bereits 1946 untersuchten Russell et al. die Dehydrocyclisierung von n-Heptan an MoO_3 auf Al_2O_3 Katalysatoren. [49] Molybdän liegt als Oxid auf der Katalysatoroberfläche vor. Die Oxide liegen jeweils, je nach Beladung, Trägermaterial und Imprägniermethode, als MoO_x Monomere, Polymere oder Kristalle vor. [50] Laut Harlin et al. wird eine optimale katalytische Aktivität mit einer Molybdänoxid Monolayerschicht auf einem Aluminiumoxid erreicht. [51]

Molybdän liegt zunächst als MoO_3 (Mo^{6+}) auf der Trägeroberfläche vor und wird durch die umzusetzenden Alkane zu den aktiven Spezies Mo^{4+} oder Mo^{5+} reduziert. Eine weitere Reduktion führt zu aktiveren Spezies, welche allerdings durch eine Koksbeladung schneller deaktiviert werden. Der Katalysator wird vor der Dehydrierung im Wasserstoffstrom reduziert. Dieser Vorgang erhöht den Umsatz von Ethan und die Selektivität zu Alkenen. [52] Die Selektivität zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann durch eine Verringerung der aziden Zentren erhöht werden. Dies kann durch die Zugabe von Promotoren wie zum Beispiel Magnesium erreicht werden, oder beim Einsatz von Zeolithen durch eine Verringerung des Aluminiumgehalts im Gerüst.

Chrom als Promotor

Chrom basierte Katalysatoren, entdeckt durch Frey und Huppke, werden bereits seit 1933 für die Dehydrierung von Alkanen untersucht. [53,54] Die Katalysatoren werden, je nach Bedarf, auch zur Herstellung von leichten Olefinen eingesetzt. Am häufigsten werden Trägerkatalysatoren, bestehend aus Aluminiumoxid mit Chromoxiden verwendet. Die katalytische Aktivität dieser Katalysatoren hängt neben den Reaktionsbedingungen und den Effekten zusätzlicher Promotoren sehr stark vom vorliegenden Chromoxid und vom Trägermaterial ab. [55]

Der erste Schritt zur Umsetzung der Alkane erfolgt durch die Adsorption an Cr-O Verbindungen. [56] Von allen möglichen Oxidationsstufen, die Chrom annehmen kann, zeigen Cr^{2+} und Cr^{3+} die höchste katalytische Aktivität. An den Oxidationsstufen Cr^{5+} und Cr^{6+} konnte bisher noch keine katalytische Aktivität in Bezug auf die Dehydrierung von Alkanen nachgewiesen werden. [57–59] Die Anzahl der aktiven Zentren hängt natürlich von der beladenen Metallmenge auf dem Träger ab, aber auch von der eingesetzten Trägerart sowie von der Kalziniertemperatur, die bei der Herstellung des Katalysators eingesetzt wird. Bei einer Kalziniertemperatur ab 600 °C kommt es zum Einbau von Chrom in das Gerüst des Trägers. Chromoxide werden am einfachsten über Imprägnierung (bsp: incipient wetness) auf einen Träger aufgebracht und anschließend kalziniert, um das Chrom in die Oxidform zu überführen. Als Trägermaterialien werden oft Aluminiumoxide eingesetzt. Zeolithe bestehen aus einem Gerüst aus Aluminiumoxid und Siliziumoxid und verfügen zusätzlich über einzigartige Porensysteme, welche die Selektivität zu leichten Olefinen erhöhen können. Diese Eigenschaften sorgen dafür, dass in dieser Arbeit mit Zeolithen als Trägermaterialien gearbeitet wurde. [60–62]

Um die Anzahl von Cr^{5+} und Cr^{6+} Spezies auf der Katalysatoroberfläche zu minimieren, kann der Katalysator zuerst reduziert werden. Die Oxidation zu Cr^{2+} oder Cr^{3+} erfolgt dann während der Reaktion und kann durch Zugabe von Kohlenstoffdioxid vereinfacht werden. Kohlenstoffdioxid ist ein mildes Oxidationsmittel und obwohl damit Cr^0 zu Cr^{2+} oder Cr^{3+} oxidiert wird, erfolgt keine Weiteroxidation zu Cr^{5+} oder Cr^{6+} . Wird der Katalysator nicht reduziert, erfolgt die Reduktion an Alkanen im Reaktionsgemisch. Nach mehreren Reaktionszyklen deaktivieren Chrom-basierte Trägerkatalysatoren durch Anlagerung von Koks, wobei die aktiven Zentren blockiert werden und die katalytische Aktivität abnimmt. Die Reaktivierung erfolgt durch eine thermische Behandlung, die allerdings im Laufe der Zeit zu einem irreversiblen Einbau der Chromoxide im Trägergerüst führt. Die eingebauten Chromoxide sind katalytisch nicht aktiv. Die Aktivität des Katalysators nimmt daher nach mehreren Reaktivierungszyklen ab. Trotz dieser Nebenwirkung lohnt sich eine Wiederaufarbeitung im Vergleich zur stetigen Herstellung neuer Chrom-katalysatoren. [63]

Vanadium-basierte Katalysatoren

Obwohl Chrom und Platin bereits vielseitig in der Industrie für Dehydrierung eingesetzt werden, müssen die Auswirkungen von Chrom auf die Umwelt und die hohen Kosten von Platin mitberücksichtigt werden. [1,64] Vanadium wird bisher überwiegend zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Der Einsatz dieses Edelmetalls wird allerdings auch bei der oxidativen Dehydrierung in Form von Vanadium-Magnesium-Mischoxiden untersucht. [65] Vanadiumoxid auf γ/θ -Aluminiumoxid bietet zum Beispiel genug aktive Zentren, um die Dehydrierung von Propan zu katalysieren. [15]

Vanadiumkatalysatoren können in unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt werden, wobei verschiedene Parameter die Aktivität des Katalysators beeinflussen können. Die Aktivität eines Vanadiumkatalysators kann beispielsweise von der Art des

Trägermaterials, sowie deren Oberfläche abhängen. Zusätzlich bestimmt die Menge des Metalls auf den Träger und dessen Oxidationsstufe die Aktivität des Katalysators. Je nach Auswahl dieser Parameter können V_2O_5 , V-O-Träger, V-O-V, oder V-O Einheiten im Katalysatorsystem vorliegen. [66,67]

Die Desaktivierung von Vanadium-geträgerten Katalysatoren erfolgt meistens durch Verkokung und einer zu starken Adsorption an den aktiven Zentren. Die Verkokung kann durch thermische Behandlung entfernt werden, allerdings kommt es durch das Erhitzen zum Sintern von Vanadiumoxid auf der Katalysatoroberfläche. Im Laufe der Zeit bilden sich immer mehr Vanadiumpentoxid und Mischoxide wie zum Beispiel $AlVO_4$. Die katalytische Aktivität dieser beiden Verbindungen ist im Vergleich zum Startmaterial geringer, wodurch die Aktivität des Katalysators im Laufe der Zeit abnimmt. [68] Als Trägermaterial eignen sich Aluminiumoxide. Der Zusatz von Silizium zu einem Vanadium-Aluminium-Katalysator kann nach Sokolov et al. die Stabilität und Aktivität erhöhen. [69] Demnach wäre es interessant, die Aktivität von Vanadium an Zeolithen zu untersuchen.

2.5 Eigenschaften ausgewählter Zeolithe

2.5.1 Formselektive Eigenschaften von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilikate, die aus mehreren Baueinheiten aufgebaut sind und sich jeweils in verschiedene Größenordnungen aufteilen lassen. Die primäre Baueinheit besteht aus einem TO_4 -Tetraeder, wobei T jeweils ein Si- oder ein Al-Atom darstellt. Die T-Zentren sind über ein gemeinsames Sauerstoffatom miteinander verbunden. Von den primären Baueinheiten ausgehend (engl.: basic building units) können sekundäre Baueinheiten über Sauerstoffkanten aufgebaut werden. Ein Beispiel für den Aufbau der Struktureinheiten ist in Abbildung 2.13 am Beispiel von Zeolith ZSM-5 dargestellt.

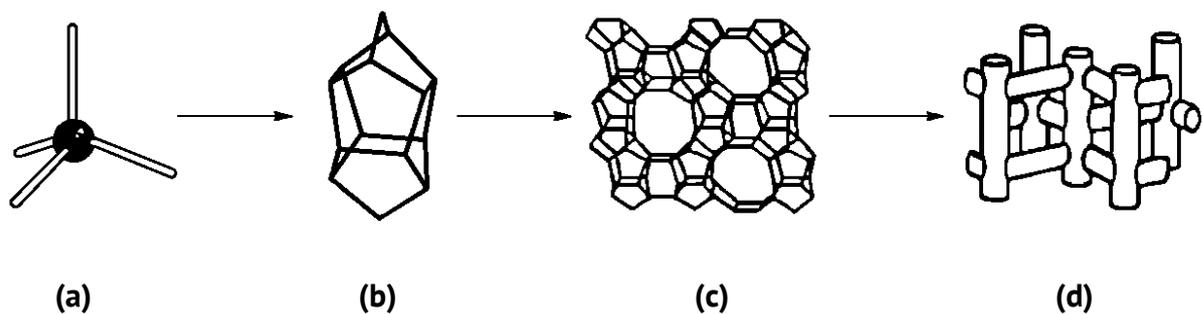


Abbildung 2.13: Aufbau der Struktureinheiten am Beispiel von Zeolith ZSM-5, (a) primäre Baueinheit, (b) sekundäre Baueinheit (Pentasiloleinheit), (c) 10-Ring Porenstruktur von Zeolith ZSM-5, (d) 3-dimensionales Porengerüst von Zeolith ZSM-5. [36]

Die Struktureinheiten können jeweils unterschiedlich aufgebaut werden, wodurch divergente, regelmäßige Poren-, Hohlraum- oder Kanalsysteme gebildet werden. Das dadurch entstehende Kristallgitter ist für jeden Zeolithen charakteristisch. Zeolithe können allgemein über Formel (2-1) definiert werden:



Der Faktor M steht für ein Kation mit der Oxidationsstufe z. Bei synthetischen Zeolithen ist M überwiegend Natrium oder Kalium. Das Kation kompensiert die negative Partialladung, die durch den Einbau von Aluminium in das Kristallgerüst hervorgerufen wird, und kann mittels Ionenaustausch durch organische oder anorganische Kationen ausgetauscht werden. Die Zahl n gibt die Menge des im Zeolithen vorhandenen und gebundenen Kristallwassers an. Die Faktoren x und y geben die jeweiligen Anteile an TO_4 -Tetraedern im Zeolithgerüst wieder, wobei $\frac{x}{y}$ das Stoffmengenverhältnis der Si- und Al-Atome beschreibt (s. Gleichung (2-2)):

$$\frac{x}{y} = \frac{n_{Si}}{n_{Al}} \quad (2-2)$$

Der Wert von $\frac{x}{y}$ darf dabei nicht kleiner als eins sein, beziehungsweise die Anzahl an Aluminium darf nie größer sein als die Anzahl an Silizium-Atomen in einem Zeolithgerüst. Diese Einschränkung basiert auf der empirischen Löwenstein-Regel wonach die Anordnung zweier benachbarter $AlO_{4/2}$ -Tetraeder im Zeolith aufgrund der hohen Ladungsdichte nicht möglich ist. [11] Das Si/Al-Verhältnis, welches in dieser Arbeit erwähnt wird, bezieht auf das Verhältnis der jeweiligen Anzahl der Si- und Al-Atome und nicht auf ihre Masse.

Die kristallinen Oberflächen- und Porenstrukturen der Zeolithe sind ausschlaggebend für unterschiedliche Formselektivitäten. Bei diesen Formselektivitäten entscheidet die Gestalt des Reaktanden, die des Produktes oder des Übergangszustands im Zusammenhang mit dem Porendurchmesser des porösen Materials über die Reaktionsart und damit auch über die Produktbildung. Diese Formselektivität wird laut Weisz und Csicsery in drei verschiedene Arten eingeteilt. Diese werden im Folgenden genauer erklärt. [36,70,71]

Reaktand-Formselektivität

Bei dieser Art der Formselektivität liegen mindestens zwei Ausgangsverbindungen vor, die sich in ihrer Molekülgröße unterscheiden. Der kinetische Durchmesser des einen Reaktanden ist größer als der Durchmesser des Poreneingangs. Demnach kann der Reaktand die Pore nicht durchdringen und gelangt nicht an das aktive Zentrum, um zur Reaktion gebracht zu werden. Ein Beispiel der Reaktand-Formselektivität (engl.: reactand shape selectivity) ist in Abbildung 2.14 am Beispiel von 2-Methylheptan schematisch dargestellt. 2-Methylheptan ist im Gegensatz zu n-Octan zu sperrig, um durch die Porenöffnung zu diffundieren. Deshalb erfolgt nur das katalytische Cracken von n-Octan zu n-Butan und 2-Buten.

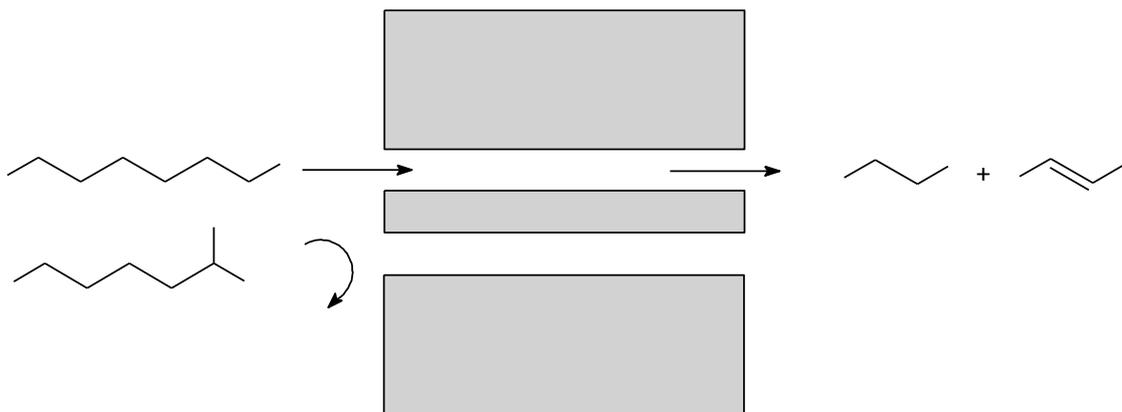


Abbildung 2.14: Reaktand-Selektivität am Beispiel des katalytischen Crackens von n-Octan. [11]

Übergangszustand-Formselektivität

Bei der Übergangszustand-Formselektivität ist weder die Gestalt des Reaktanden noch die des Produktes entscheidend. Innerhalb der Pore verlaufen am aktiven Zentrum entweder konzertiert oder stufenweise mindestens zwei Reaktionen. Im Übergangszustand kann ein Intermediat gebildet werden, dessen kinetischer Durchmesser größer als der Hohlraum ist. Dieses Intermediat kann aufgrund von Platzmangel nicht aus der Pore diffundieren und die Produktbildung wird aufgrund dessen inhibiert (Abbildung 2.15)

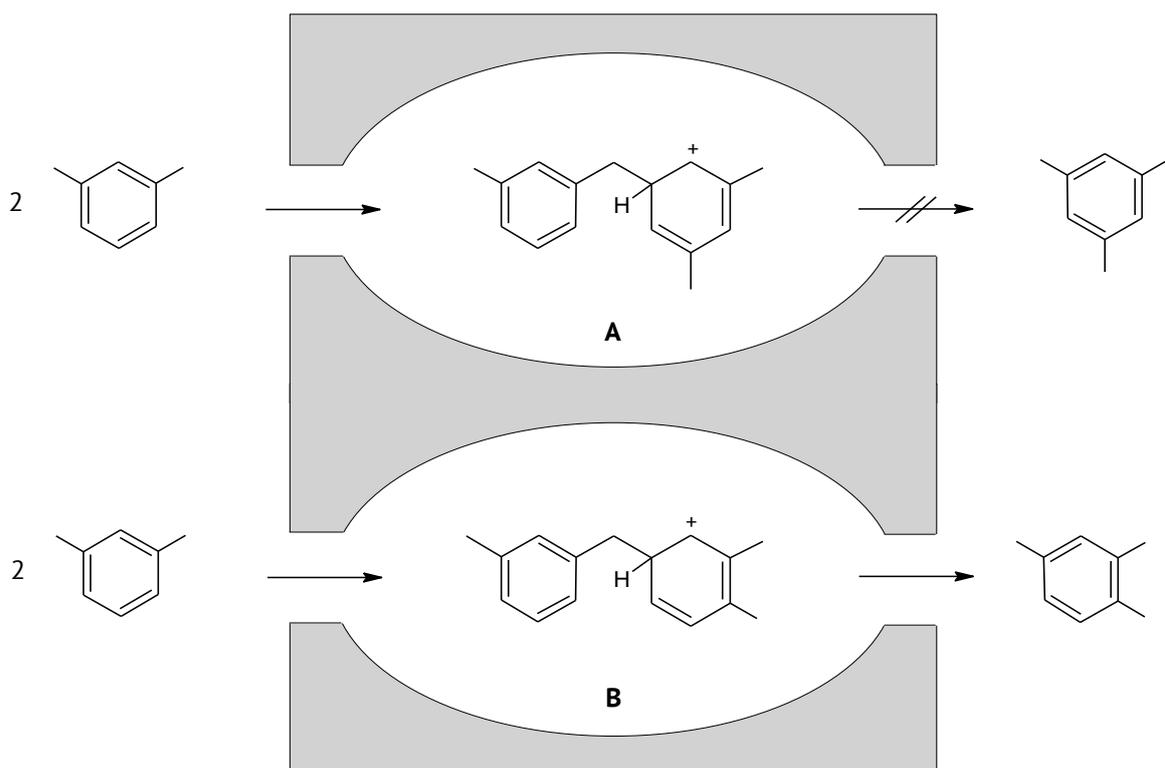


Abbildung 2.15: Übergangszustand-Formselektivität am Beispiel der Disproportionierung von Xylole. [11]

Produkt-Selektivität

Eine weitere Art der Formselektivität kann auftreten, wenn die Reaktanden im aktiven Zentrum zur Reaktion gebracht werden und mindestens zwei Produkte mit

2. Theoretische Grundlagen

unterschiedlicher Molekülgröße entstehen. Abbildung 2.16 veranschaulicht das Beispiel der Methylierung von Toluol. M-Xylol ist sterisch zu anspruchsvoll, um die Pore verlassen zu können und verbleibt zuerst in den Hohlräumen des porösen Katalysators bis es im Idealfall zu p-Xylol isomerisiert oder zu kleineren Produkten oder Koks abgebaut wird.

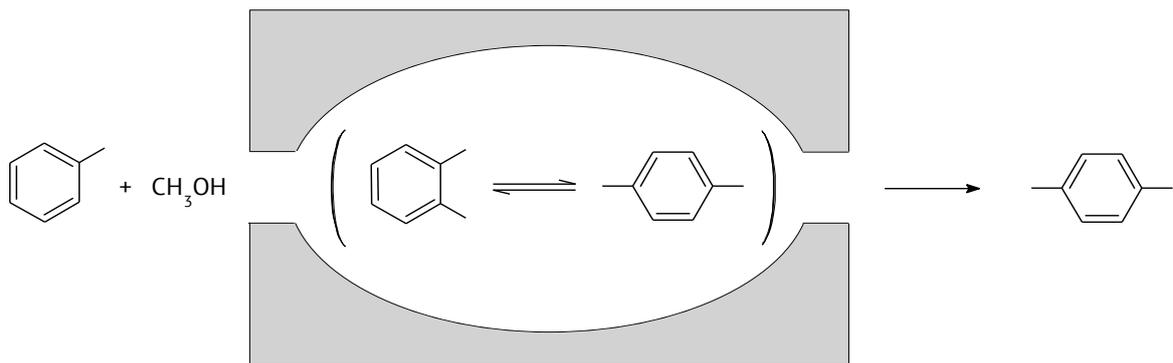


Abbildung 2.16: Produkt-Selektivität am Beispiel der Methylierung von Toluol. [11]

2.5.2 Strukturen ausgewählter Zeolithe

Da Zeolithe über zahlreiche variable Porensysteme verfügen, wurden die folgenden Spezies für die untersuchten Reaktionen spezifisch ausgewählt. In Kapitel 4 und 5 wird die gegebene Auswahl der Zeolithe für die jeweiligen Reaktionen erläutert. In diesem Kapitel werden ihre Struktur und Topologie erklärt. Das angegebene Koordinatensystem bezieht sich bei allen Darstellungen auf die Vorderansicht des jeweiligen Zeolithen.

Zeolith Beta

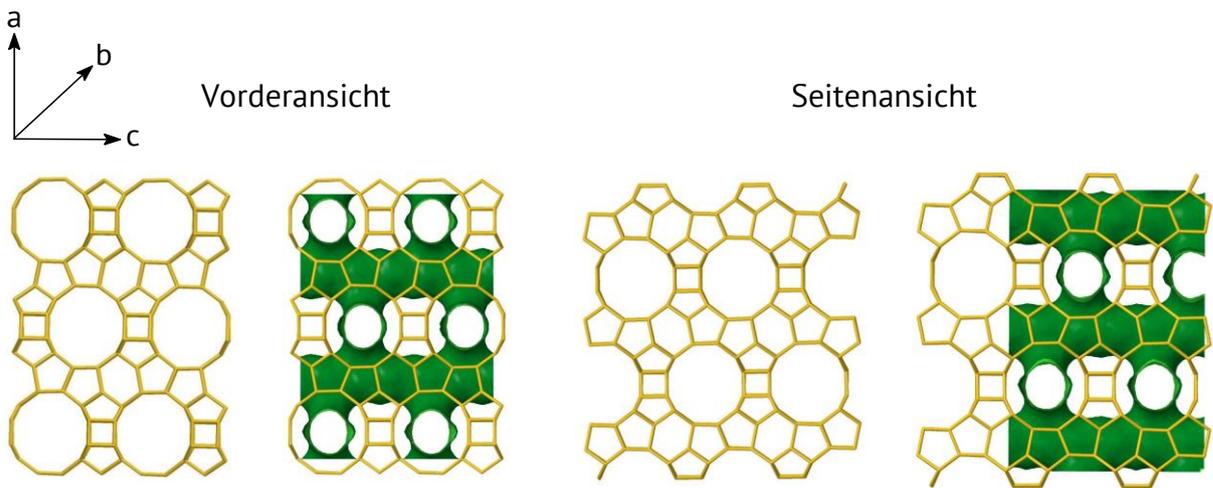


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Porenstruktur von Zeolith Beta. [72]

Zeolithe werden nach der „International Zeolite Association“ (IZA) einem dreibuchstabigen Code zugeordnet. [73] Dieser Code beschreibt die Topologie des jeweiligen Zeolithen. Zeolith Beta (Topologie: BEA) (s. Abbildung 2.17) ist aus einer periodischen Bildungseinheit aus 16 T-Atomen aufgebaut. Durch Kondensation der periodischen Bildungseinheiten über die Kanten durch eine Translation entlang der c- und b-Achse erfolgt ein Schichtaufbau [73–76] Zeolith Beta ist in der a-Richtung ungleichmäßig aufgebaut, wobei wohldefinierte Schichten zufällig gestapelt werden. Die [5⁴]-Einheiten sind über 4-Ringe zu Schichten mit sattelförmigen 12-Ringen miteinander verbunden. Die benachbarten Schichten sind über eine 90°-Drehung miteinander

verbunden. Da diese Drehung im und entgegen dem Uhrzeigersinn auftreten kann, entsteht eine Fehlbildung im Kristallgerüst. Wird die Drehung im oder gegen den Uhrzeigersinn im Kristall beibehalten, wäre die Struktur geordnet und chiral. Alle bisher synthetisierten und nachgewiesenen Proben von Zeolith Beta zeigen diesen unregelmäßigen Aufbau der Struktur. Die 12-Ringe im Kristallgerüst weisen eine Porengröße von 0,56 nm x 0,56 nm auf, während die 12-Ringe in der c-Richtung wegen der ungeordneten Schichtfolge eine Porengröße von 0,66 nm x 0,67 nm aufweisen.

Da bisher noch keine einheitlich geordnete Struktur von Beta nachgewiesen wurde, wird beim dreistelligen Code ein Stern vorangestellt (*BEA) um anzuzeigen, dass die beschriebene Einheit ein idealisiertes Endelement einer Reihe ist. Unabhängig von der Stapelsequenz ergibt sich jedoch ein 3-dimensionales 12-Ringsystem. Der unstrukturierte Aufbau der Stapelsequenzen hat, mit Ausnahme der Chiralität, keinen Einfluss auf die katalytischen Anwendungen von diesem Zeolith. [77,78]

Zeolith SAPO-34

Zeolith SAPO-34 wird die Topologie Chabazit (CHA) zugeordnet. Die Abkürzung SAPO steht hierbei für Silizium-Aluminium-Phosphor-Oxid. SAPO-34 gehört nicht zur Klasse der kristallinen Alumosilikate wie die Zeolithe, sondern ist ein Silizium-Aluminium-Phosphoroxid. Der größte Unterschied zeigt sich hier in einer anderen Säurestärke durch die Abwesenheit von Aluminium. SAPO-34 wurde wegen seines Porensystems ausgewählt, um die Abhängigkeit der Porenstruktur auf die Dehydratisierung von Ethanol zu untersuchen.

Zeolith ZSM-5

Die Abkürzung ZSM-5 steht für „Zeolite-Socony-Mobil-No. 5“. Zeolith ZSM-5 wurde durch Mobil Oil Corp. Scientists entwickelt. In seiner Gruppierung besitzt der Zeolith ZSM-5 das größte Potenzial für die petro- und kohlechemische Industrie, aber auch für die Herstellung von Feinchemikalien. [6,79] Zeolith ZSM-5 ist aus Pentasil-Einheiten aufgebaut und wird über den Code MFI abgekürzt, was für „Mobile-Five“ steht.

Obwohl das Kristallgitter von Zeolith ZSM-5 aus 12 T-Atomen aufgebaut ist, handelt es sich bei den Porenöffnungen um 10-Ringe. Durch den einzigartigen Aufbau der 12 T-Atome in der asymmetrischen Einheit besitzt MFI eine der komplexesten bisher bekannten Gerüsttypen. Die Formselektivität für Sorption und Katalyse von MFI unterscheidet sich deutlich von Zeolithen mit ähnlicher Porengröße aber einer anderen Topologie wie zum Beispiel FAU und EMT.

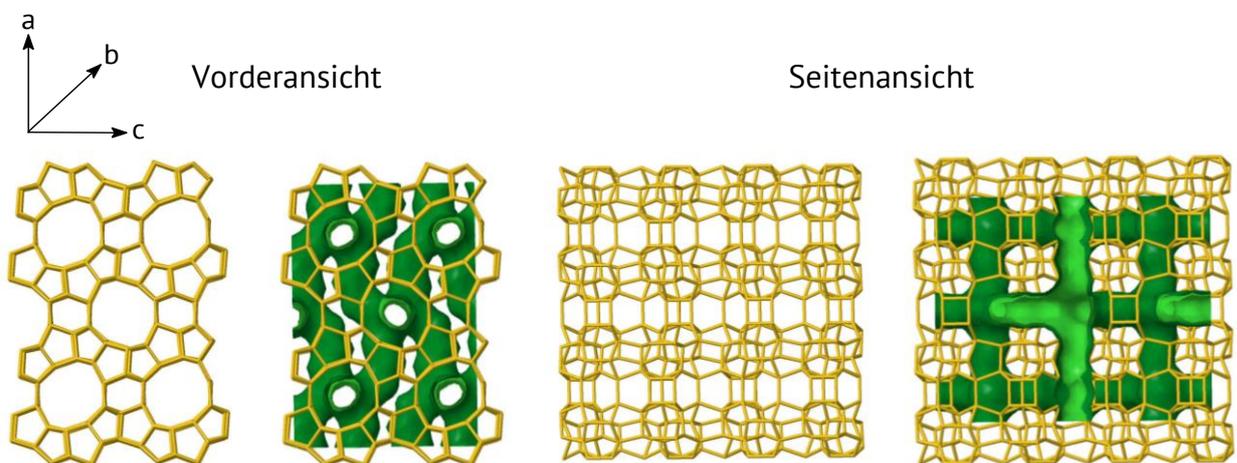


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Porenstruktur von Zeolith ZSM-5. [73]

Das Kristallgerüst von Zeolith ZSM-5 wird aus mehreren Pentasileinheiten zu einer Pentasilkette aufgebaut. Diese Pentasilketten werden über Sauerstoffbrücken zu wellenförmigen Strukturen miteinander verbunden. Jede dieser wellenförmigen Schichten wird über Sauerstoffbrücken mit der nächsten Schicht über ein Inversionszentrum verbunden und bildet so die 3-dimensionale Struktur von MFI. Parallel zu den wellenförmigen Schichten verläuft ein gerades 10-Ring Porensystem mit einer Porenabmessung von 0,51 x 0,55 nm. Senkrecht zu diesem Porensystem verläuft ein sinusförmiges 10-Ringsystem mit einer Größe von 0,53 nm x 0,56 nm. [36,73,77]

Zeolith ZSM-22

Zeolith ZSM-22 ist aus einem eindimensionalem Porensystem aufgebaut, bestehend aus parallelen, gleichmäßig zylindrisch geformten Poren. Das Kristallgitter wird ausgehend von zwei Sekundärbausteinen aufgebaut, die über Zickzack-Ketten miteinander verknüpft sind. Die Sekundärbausteine sind hier jeweils aus 5 T-Atomen aufgebaut, wobei nur zwei T-Atome an der Zickzack-Kette des Kristallgitters liegen. Durch die Translation entlang der b- und c-Achse entsteht eine Schicht der periodischen Bildungseinheit. Die Stapelung dieser Schichten entlang der b-Achse führt zum dreidimensionalen Kristallgitter. [73,77,80]

Die Porenöffnungen in dieser Struktur haben einen Durchmesser von 0,55 nm x 0,45 nm und verfügen über die kleinsten Porenöffnungen, die bei einem Zeolithen mit einem eindimensionalen Porensystem bekannt sind. Neben den 10-Ringen verlaufen 5- und 6-Ringporen entlang der kristallographischen c-Richtung. ZSM-22 wird der TON-Topologie zugewiesen. [81–83]

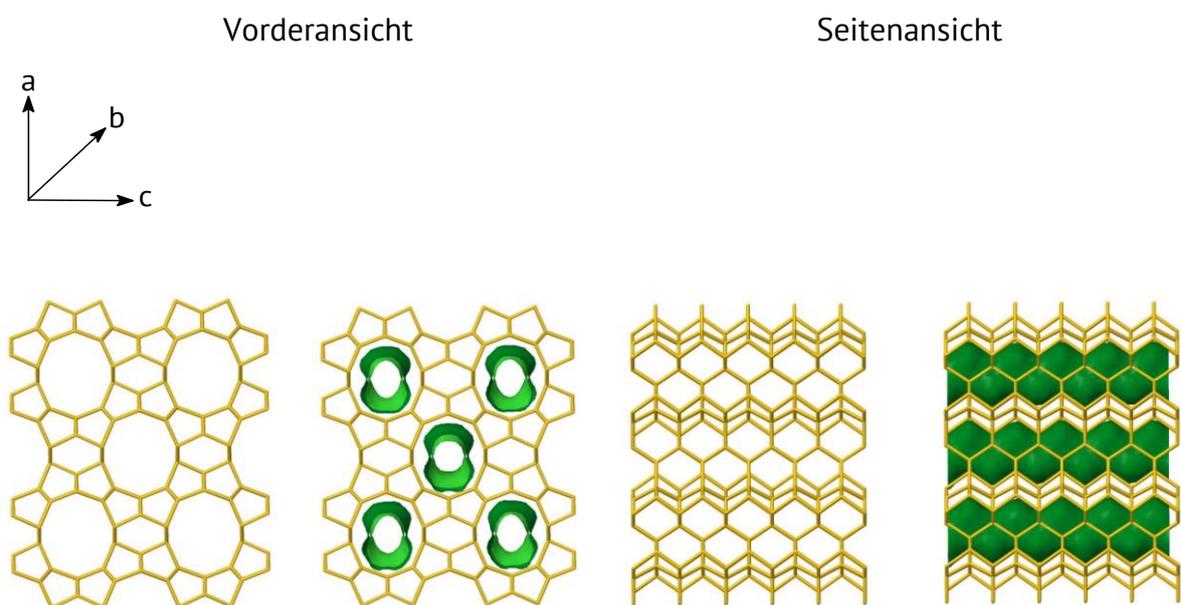


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Porenstruktur von Zeolith ZSM-22. [73]

Zeolith ZSM-57

Zeolith ZSM-57 gehört zu den mittelporigen Zeolithen und wurde erstmals 1986 von Valyocsik und Page beschrieben. [84] Dieser Zeolith besteht aus einem linear verlaufenden, zweidimensionalem Porensystem, welches über der kristallographischen b-Richtung 10-Ringe und entlang der c-Richtung 8-Ring Kanäle aufweist. Die 10-Ring Kanäle weisen einen Durchmesser von 0,51 nm x 0,54 nm auf, die 8-Ringe einen Durchmesser von 0,33 nm x 0,48 nm. An den Kreuzungspunkten entstehen in den 10-Ring Kanälen flache, breite Nischen, die durch elliptische 8-Ringe in der c-Richtung begrenzt werden. Durch diese Anordnung entsteht eine Kanal-Nischen-Struktur. [73,81]

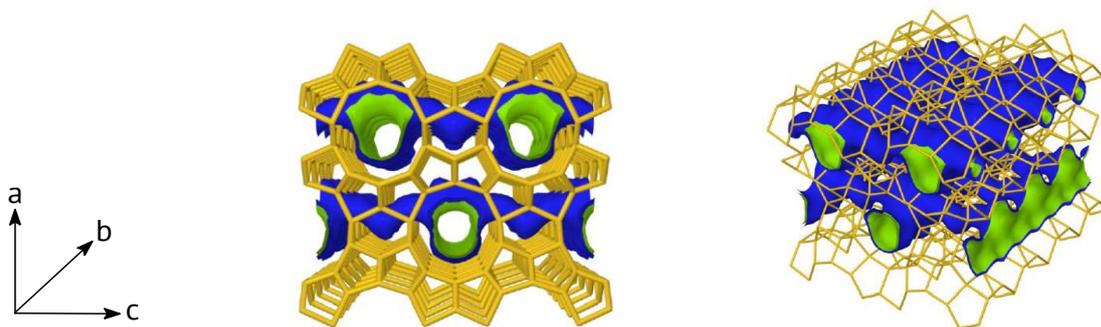


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Porenstruktur von Zeolith ZSM-57. [73]

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Herstellungsmethoden der untersuchten Katalysatoren und die angewandten Charakterisierungsmethoden erläutert. Zudem werden die Auswertungsmethoden der katalytischen Experimente erklärt.

3.1 Hydrothermalsynthesen der Zeolithe

Die in dieser Arbeit untersuchten Zeolithe wurden über literaturbekannte hydrothermale Synthesen hergestellt. Die Synthesen wurden in 250 mL Edelstahllautoklaven mit 120 mL Teflonhülsen durchgeführt. Durch das Einsetzen verschiedener Startkomponenten und Variation der Temperatur und Dauer der Kristallisation, sowie Anpassung der Struktur-dirigierenden Template können spezifische Zeolithstrukturen kristallisiert werden. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht der Zeolithe, die in dieser Arbeit synthetisiert und untersucht wurden, dargestellt. Das Si/Al-Verhältnis, welches mit „theoretisch“ vermerkt wurde, bezieht sich auf die eingesetzte Silizium- und Aluminiummenge im Synthesegel. Das Si/Al-Verhältnis, das über Atomabsorptionsspektroskopie gemessen wurde, ist mit „gemessen“ gekennzeichnet. [77,85,86]

Tabelle 3.1: Übersicht über die synthetisierten Zeolithe. [73]

Zeolith (Topologie)	Porensystem		Si/Al	
	Dimensionalität	Ringgröße	Theoretisch	Gemessen
Beta (*BEA)	3-dim.	12-Ring	40	28
ZSM-5 (MFI)	3-dim.	10-Ring	40	54
ZSM-22 (TON)	1-dim.	10-Ring	30, 40, 60, 80	30, 48, 57, 89
ZSM-57 (MFS)	3-dim.	10-Ring, 8-Ring	30, 40	28, 23
SAPO-34 (CHA)	3-dim.	8-Ring	0,45	0,45

3.1.1 Beta

Zur Herstellung von Zeolith Beta wurde zuerst eine Lösung aus 64 g Tetraethylammoniumhydroxid (35 Gew.-% in Wasser (VE)) und 1,29 g Natriumaluminat (55-56 % Al_2O_3 , 40-45 % Na_2O) in 63 g Wasser (VE) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde unter starkem Rühren 82 g Ludox HS-40 (40 wt.-% SiO_2 in H_2O) gegeben. Das Synthesegel wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und danach in einen Edelstahlautoklav mit einer Teflonhülse überführt. Zeolith Beta wurde statisch 7 d bei 150 °C kristallisiert. [87–89]

3.1.2 ZSM-5

Die Herstellung von Zeolith ZSM-5 erfolgte nach einer modifizierten Synthese von Argauer und Landolt. [90,91]

20 g Ludox HS-40 (40 wt.-% SiO_2 in H_2O) wurden mit 83,33 g Wasser (VE) vermischt. Zu dieser Lösung wurden 0,292 g Natriumaluminat und 1,056 g Natriumhydroxid hinzugegeben. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurden 1,667 g Tetra-n-propylammoniumbromid hinzugegeben. Anschließend wurde konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben, bis sich ein pH-Wert von 11 eingestellt hatte. Das Synthesegel wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und danach 3 d bei 150 °C bei einer Rotation von 50 rpm kristallisiert. Das benötigte Si/Al-Verhältnis wurde durch unterschiedliche Einwaagen von Natriumaluminat eingestellt.

In dieser Arbeit wurde die Kristallitgröße anhand der Kristallisationstemperatur variiert. Zusätzlich wurde die Alterungszeit des Gels variiert, um eine größere Bandbreite an Partikelgrößen zu untersuchen. Die Alterungszeit beeinflusst die Bildung von Keimkristallen. Eine längere Alterungszeit kann daher zu einer kleineren Partikelgröße führen. Die Einwaagen zu den Synthesen von Zeolith ZSM-5 sind im Anhang in

Tabelle 7.1, Tabelle 7.2 und Tabelle 7.3 zusammengefasst.

3.1.3 ZSM-22

Die Synthesevorschrift von Zeolith ZSM-22 erfolgte nach Ernst et al., die Alterungsdauer nach de Sousa Júnior et al. [92,93]

24 g Ludox HS-40 wurden mit 25 g Wasser (VE) unter Rühren vermischt. In einer zweiten Lösung wurden 3,42 g Aluminiumsulfat Octadecahydrat, 1,57 g Kaliumhydroxid und 3,34 g Hexamethyldiamin mit 35 g Wasser (VE) vorbereitet. Beide Lösungen wurden kombiniert und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Synthesegel in eine Teflonhülse überführt und 4 d bei 160 °C bei einer Rotation von 60 rpm kristallisiert. Die Einwaagen zu den synthetisierten ZSM-22 sind dem Anhang aus Tabelle 7.4 zu entnehmen.

3.1.4 ZSM-57

Zur Synthese von Zeolith ZSM-57 wird das Templat N,N,N,N',N',N'-Hexaethylpentandiammoniumdibromid (Et₆-Diquat-5) eingesetzt. Dieses Templat zersetzt sich bei Anwesenheit von Sauerstoff und wurde daher vor jeder Synthese von ZSM-57 neu angesetzt.

Et₆-Diquat-5

Das Templat N,N,N,N',N',N'-Hexaethylpentandiammoniumdibromid (Et₆-Diquat-5) wurde nach einer Vorschrift von Lee et al. hergestellt. [94]

Für die Synthese wurden 99 mL Ethanol vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 114,85 g Triethylamin vermischt. 65,25 g 1,5-Dibrompentan wurden langsam zur Lösung hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe von 1,5-Dibrompentan wurde die Emulsion unter Rückfluss gerührt. Nach 6 h wurde die Reaktion in einem Eisbad

gequencht und 100 mL Diethylether hinzugegeben. Nach dem Abdekantieren wurde der erhaltene, weiße Feststoff mit Diethylether (2 x 100 mL) gewaschen. Zur Umkristallisation wurde ein Lösungsmittelgemisch von Methanol : Diethylether = 1 : 1 verwendet.

ZSM-57

Die Synthesevorschrift von Zeolith ZSM-57 wurde aus der Veröffentlichung von Ernst et al. sowie der Originalvorschrift nach Valyosik et al. entnommen. [84,95]

Zur Synthese wurden 1,76 g Natriumhydroxid in 52,78 g Wasser (VE) vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur in Lösung gebracht. Danach wurden 0,92 g Aluminiumnitrat Nonahydrat zur Lösung hinzugegeben. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurden 5,16 g Et₆-Diquat-5 unter starkem Rühren beigelegt. Zum Schluss wurden 11,00 g Ludox HS-40 zur Lösung hinzugelegt und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Synthesegel wurde anschließend 8 d bei 150 °C bei einer Rotation von 60 rpm kristallisiert. Die Einwaagen zu den Hydrothermalsynthesen von Zeolith ZSM-57 sind Tabelle 7.5 aus dem Anhang zu entnehmen.

3.1.5 SAPO-34

SAPO-34 wurde nach der Vorschrift von Ashtekar et al. und Prakash et al. synthetisiert. [96,97]

Zuerst wurde eine Lösung aus Phosphorsäure (H₃PO₄, 85 %), Pseudoböhmit (74 Gew.-% Al₂O₃) und 36 g Wasser (VE) vorgelegt. Danach wurde eine Lösung aus 4,05 g Siliziumoxid (≥ 99 Gew.-% fumed silica) und 18,8 g Morpholin (≥ 99 %) in 30 g Wasser (VE) angesetzt. Beide Lösungen wurden vereinigt, 30 min bei Raumtemperatur

gerührt und dann in eine Teflonhülse überführt. Die Kristallisation erfolgte 3 d bei 180 °C bei einer Rotation von 50 rpm.

3.1.6 Postsynthetische Modifikationen

Die Kristallisation der Zeolithe kann durch die Anpassung unterschiedlicher Parameter beeinflusst werden. Durch verschiedene Behandlungen nach der Kristallisation (postsynthetische Modifikationen) wird das Templat aus dem Zeolithgerüst entfernt. Der Zeolith kann anschließend in eine saure Form überführt oder mit Metallen dotiert werden. Die in dieser Arbeit angewandten Modifikationen werden in diesem Kapitel beschrieben.

Kalziniertprogramme

Um das Templat aus dem Zeolithgerüst zu entfernen, wurden die hergestellten Zeolithe (engl.: as synthesized; as) kalziniert. Die Zeolithe wurden zuerst bei 120 °C und anschließend auf 560 °C erhitzt und eine angegebene Zeit gehalten. Nach dem Ionenaustausch mit NH_4NO_3 wurden die Zeolithe erneut kalziniert, um die Brønsted-saure Form der Zeolithe zu erhalten. Nach der Imprägnierung der Zeolithe mit ausgewählten Metallsalzen wurden die Zeolithe ein drittes Mal kalziniert, um die Metalle in ihre Oxide umzusetzen. Für diese drei Vorgänge wurde das Kalziniertprogramm (1) verwendet. Der Temperaturverlauf vom Kalziniertprogramm (1) ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

3. Experimentelle Methoden

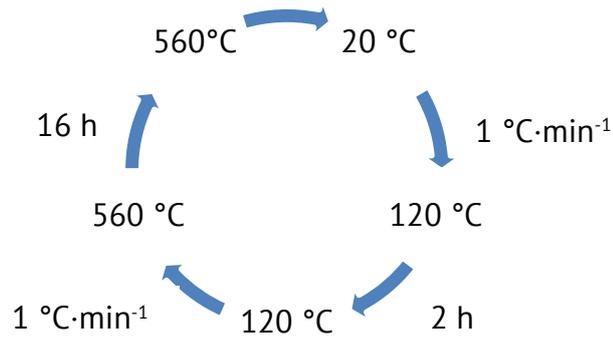


Abbildung 3.1: Kalzinierprogramm (1) zur thermischen Behandlung der synthetisierten Zeolithe.

Das Kalzinierprogramm für die platinimprägnierten Zeolithe ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Gallezot et al. haben 1975 die Dispersion von Platin an Katalysatoroberflächen untersucht und sind bei ihren Forschungen zu dem Schluss gekommen, dass Platinpartikel bei Temperaturen über 300 °C auf der Trägeroberfläche sintern. [98] Bei diesem Heizprogramm wurde daher eine Maximaltemperatur von 300 °C gewählt um die Dispersion von Platin an der Oberfläche zu gewährleisten. In dieser Arbeit wurden noch andere Metalle wie zum Beispiel Chrom und Vanadium untersucht. Bei diesen Metallen ist bisher in der Literatur kein Sintern bei Temperaturen über 300 °C beobachtet worden. Diese wurden nach dem Temperaturprogramm (2) kalziniert (Abbildung 3.2).

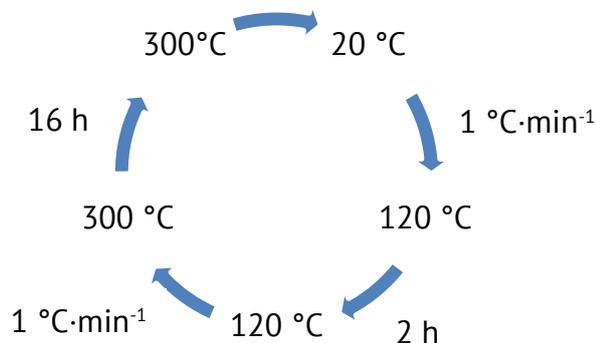


Abbildung 3.2: Kalzinierprogramm (2) zur thermischen Behandlung der platin-imprägnierten Zeolithen.

Imprägnierung mit Metallen

Die Auftragung der Metalle erfolgte in dieser Arbeit über die „incipient wetness“ Methode. Bei dieser Methode wird eine festgelegte Menge an Trägermaterial 2 h bei 120 °C getrocknet, um Kristallwasser zu entfernen. Danach wird solange Wasser zum Trägermaterial hinzugegeben, bis dieser keine weitere Flüssigkeit mehr aufnehmen kann. In der so festgelegten Menge an Wasser wird das zu imprägnierende Metallsalz gelöst und mit dem erneut getrockneten Träger vermischt. Der imprägnierte Träger wird bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Es wird darauf verzichtet, den Katalysator bei erhöhter Temperatur zu trocknen, sodass die Metallsalze mittels Kapillarkräfte in die Poren des Trägermaterials diffundieren können. Bei einer Temperatur von 120 °C würde das Wasser schneller verdampfen und keine Kapillarimprägnierung stattfinden.

Nach den postsynthetischen Modifikationen wurden die Katalysatoren mit 150 N·mm⁻² binderlos gepresst, zerstoßen und auf eine Korngrößenfraktion von 250 bis 355 µm gesiebt, um ihre katalytische Fähigkeit in einer Strömungsapparatur zu untersuchen.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Stickstoff-Physisorption

Bei dieser Messmethode handelt es sich um ein isothermes Messverfahren, wobei das zu untersuchende Material in einem evakuierten Probenraum vorliegt und kleine Mengen des zu adsorbierenden Gases, Stickstoff, zudosiert werden. Bei der Messung stellt sich ein Druck ein, der dann bestimmt wird. Die adsorbierte Gasmenge wird gegen den Relativdruck im Probenraum bei konstanter Temperatur aufgetragen. Dabei erhält man eine Adsorptionsisotherme, deren Verlauf probenabhängig ist, wobei gleiche Materialklassen in der Regel den gleichen Typ an Isotherme zeigen. In dieser Arbeit werden die gemessenen Adsorptionsisothermen nach der IUPAC Nomenklatur klassifiziert. [99,100]

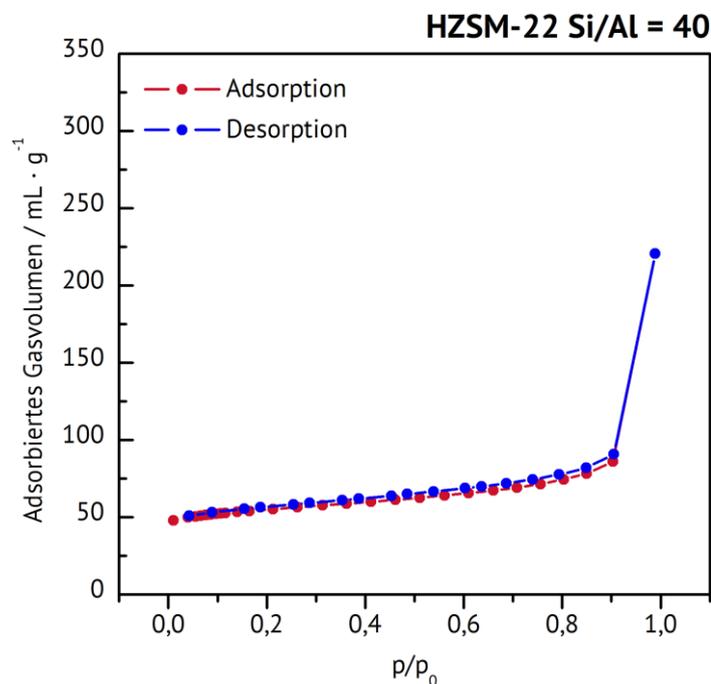


Abbildung 3.4: Beispiel einer Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme, gemessen an Zeolith HZSM-22 mit Si/Al = 40.

3. Experimentelle Methoden

Der erste Anstieg der Kurve ist auf Adsorption zurückzuführen (Abbildung 3.4). An der Porenwand bildet sich zunächst eine Monolayer-Schicht an Adsorbens. Ab einem bestimmten Punkt füllen sich die Poren mit kondensiertem Adsorbens. Eine Verringerung des Drucks innerhalb der Apparatur löst einen Teil der adsorbierten Gasmenge von der Oberfläche (Desorption). Während der Desorption verdampft diese Flüssigkeit wieder und zeigt die Poren, die größer als der Kelvinradius sind. Die Flüssigkeit verdampft zuerst in den großen Poren. Dieser Vorgang ist im ersten Abfall der Kurve zu beobachten. Der zweite, weniger steile Abfall ist den kleineren Poren zuzuordnen. Die spezifische Oberfläche wurde über die von Brunauer, Emmett und Teller bestimmten Methode berechnet und im Bereich von $p/p_0 = 0,01$ bis $0,09$ bestimmt. [101] Hierfür wurde folgende Formel verwendet:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot p}{(p_0 - p) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (3-1)$$

Mit V : Adsorbiertes Volumen

V_m : Maximal adsorbiertes Volumen bei vollständiger Monoschichtbelegung

C : BET-Konstante



Abbildung 3.5: Verwendete Apparatur Autosorb-1 zur Messung der Stickstoff-physisorptions Isothermen.

Der Porendurchmesser und das Porenvolumen werden nach dem von Barrett, Joyner und Halenda entwickelten Rechenmethode (BJH-Methode) bestimmt. [102,103] In dieser Arbeit konnten diese Daten aufgrund von technischen Problemen jedoch nicht genau bestimmt werden. Für die Messung wurden die Proben 24 h lang bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet und anschließend bei -196 °C im Vakuum ($p = 10^{-4}$ Pa) vermessen. Hierbei wurde mit einem Autosorb-1-Instrument der Firma Quantachrome gearbeitet (Abbildung 3.5).

3.2.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie ist eine Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung und Struktur von kristallinen Stoffen. Zur Vorbereitung der Messung wird die Probe fein zermahlen, auf einen Träger aufgebracht und in einem Pulver-Röntgendiffraktometer untersucht. Die Röntgenstrahlung wird bei einem bestimmten Winkel abgelenkt. Der Detektor fährt alle Winkel ab und nimmt bei jedem die Intensität der reflektierten Strahlung auf. Daraus entsteht ein Diffraktogramm, beziehungsweise eine winkelabhängige Intensitätsverteilung. Die Maxima des Diffraktogramms werden als Reflexe bezeichnet. [104–106]



Abbildung 3.6: Röntgen-Pulverdiffraktometer AXS-Typ D 5005 von der Firma Siemens/Bruker AXS.

In dieser Arbeit wurde mit einem Diffraktometer der Firma Siemens/Bruker AXS vom Typ 5005 unter Verwendung von CuK_α -Strahlung ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$) gearbeitet (Abbildung 3.6). Die Röntgenröhre wurde hierbei mit 40 kV und 30 mA betrieben. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren wurden in einem Winkelbereich von $0,5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ gemessen.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können die Oberflächen von Festkörpern untersucht werden. Bei der Messung mit einem Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl erzeugt, mit Magnetstrahlen abgelenkt und gebündelt. Die Probe wird nicht durchstrahlt, sondern deren Oberfläche Punkt für Punkt vom gebündelten Elektronenstrahl abgetastet. Durch das Auftreffen des Elektronenstrahls gehen die Elektronen eine Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Objekt ein. Die austretenden Signale werden punktweise gesammelt und digitalisiert. Dadurch entsteht ein Abbild der Oberfläche des zu untersuchenden Objektes.

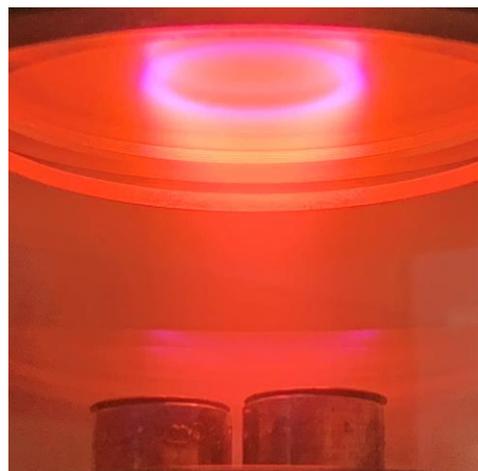


Abbildung 3.7: Vergoldung einer Probe, die für REM-Aufnahmen vorbereitet wird.

Durch diese Messmethode können große Objektbereiche scharf abgebildet werden. Für die Messungen wurden die Proben mit einer ca. 10 nm dicken Goldschicht beschichtet, um die elektrische Leitfähigkeit der Probe zu erhöhen und die Standhaftigkeit im Vakuum zu verbessern (Abbildung 3.7). [107–110]

Die Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop „JSM-6490LA“ der Firma JEOL (Analytical Scanning Electron Microscope) aufgenommen (Abbildung 3.8). Die Kathode wurde mit einer Spannung von 15 kV betrieben.



Abbildung 3.8: Rasterelektronenmikroskop JSM-6490LA.

3.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kann zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der in den Proben enthaltenen Elemente genutzt werden. Dabei emittiert ein Festkörper in Folge eines Elektronenbeschusses charakteristische Röntgenstrahlen, die zur Bestimmung dieser Elemente führt. Die Messmethode gehört zu den Elektronenstrahlmikroanalysen und erfordert einen fokussierten Elektronenstrahl

wie er beispielsweise in Raster- oder Transmissions-Elektronenmikroskopen eingesetzt wird. Die von der Elektronenquelle emittierten Primärelektronen treffen auf die Oberfläche der Proben und schlagen aus einem oberflächennahem Atom ein Elektron heraus, welches in einer kernnahen Schale lokalisiert ist. Die entstehende Lücke wird sofort von einem, zunächst in höheren Schalen lokalisierten Elektron aufgefüllt. Dabei wird ein Röntgenquant freigesetzt, dessen Energie genau dem Abstand der beiden Energieniveaus entspricht. Dieser energetische Abstand ist für jedes Element spezifisch und ermöglicht somit die eindeutige Identifikation der in der Probe enthaltenen Elemente. Zur EDX-Messung wurde das in Abbildung 3.8 gezeigte Raster-elektronenmikroskop JSM-6490LA der Firma JEOL verwendet und ein auf die emittierte Röntgenstrahlung reagierender Detektor inklusive Signalverstärker zugeschaltet. Die Proben müssen für EDX-Messungen nicht vergoldet werden. [111]

3.2.5 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Kernspinresonanz (engl.: *nuclear magnetic resonance*, NMR) ist ein kernphysikalischer Effekt, bei dem Atomkerne in einem konstanten Magnetfeld elektromagnetische Wechselfelder absorbieren und emittieren. Es sind nur Isotope zur Spektroskopie zugänglich, die im Grundzustand einen von Null verschiedenen Kernspin haben und somit ein magnetisches Moment besitzen, wie zum Beispiel ^{13}C , ^{27}Al oder ^{29}Si . Im Gegensatz zu NMR-Messungen, die im flüssigen Zustand gemessen werden, kommt es bei Festkörper-NMR (MAS-NMR) zu einer Linienverbreiterung, die durch eine Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung verursacht wird und in Flüssigkeiten durch die Brown'sche Molekularbewegung ausgemittelt wird. Um diese Linienverbreiterung zu minimieren, muss die Probe mit einer sehr hohen Frequenz in einem bestimmten Winkel zum angelegten Magnetfeld rotieren.

$$\cos^2 \theta_m = \frac{1}{3} \quad (3-2)$$

Aus Gleichung (3-2) lässt sich ein Winkel von $\theta_m = 54,73^\circ$ berechnen. Dieser Winkel wird als „magischer“ Winkel bezeichnet und gibt dieser Analysemethode ihren Namen (engl.: *magic angle spinning*, MAS). Die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie wird in dieser Arbeit zur Bestimmung des Silizium- Aluminium-Verhältnisses im Kristallgerüst des Zeolithen eingesetzt. Es wird zwischen tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Aluminium unterschieden. Tetraedrisch koordiniertes Aluminium ist im Kristallgerüst des Zeolithen eingebaut, während oktaedrisch koordiniertes Aluminium in den Poren des Zeolithen eingebunden ist. [112] Mit Hilfe von Gleichung (3-3) kann das Si/Al-Verhältnis eines Zeolithen aus der Linienintensität der gemessenen ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren berechnet werden.

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{NMR}} = \frac{\sum I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum 0,25 \cdot n \cdot I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad (3-3)$$

Für die Berechnungen wird ein Si/Al-Verhältnis größer als eins erfordert und es werden fünf mögliche Strukturelemente $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ mit $n = 0, 1, 2, 3, 4$ angenommen.

Die Aufnahmen wurden mit einem Festkörper-Kernspinresonanzspektrometer Bruker Avance II 500 SOLID STATE NMR der Firma Bruker gemessen (s. Abbildung 3.9). Die Zeolithe wurden zur Vorbereitung 24 h in einer gesättigten Wasseratmosphäre gelagert und anschließend in einem 4 mm Zirkoniumoxid-Rotor überführt und bei einer Rotationsfrequenz von 11000 Hz vermessen. Die zur Messung angewandten Parameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

3. Experimentelle Methoden



Abbildung 3.9: Festkörper-Kernspinresonanzspektrometer Bruker Avance II 500 SOLID STATE NMR.

Tabelle 3.2: Gewählte Parameter zur MAS-NMR-Spektroskopie.

Parameter	²⁷ Al	²⁹ Si	¹³ C
Resonanzfrequenz [Hz]	130,34	99,37	125,76
Rotationsfrequenz [Hz]	11 000	11 000	11 000
Anzahl der Scans	10 000	2500	10 000
Pulslänge [μs]	1,2	4,0	0,004
Relaxationszeit [s]	0,69	30	7
Leistungspegel [ω]	350	250	-

3.2.6 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen. Die Probe wird dabei mit einer konstanten Heizrate erhitzt. Der thermogravimetrische Analysator arbeitet nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kompensation. Der Wägebalken wird durch zwei auf beide Seiten der Wägearme angebrachte magnetische Spulen in immer derselben Position gehalten. Sobald die Waage eine Auslenkung erfährt, wird dies von einem photoelektronischen Sensor erfasst. Die Spannung der Magnetspule wird so geregelt, dass die Waage in der Anfangsposition gehalten wird. Während der Messung wird die Änderung der Spannung gemessen, die linear mit der Massenänderung korreliert. Die Massenänderung wird durch physikalische Prozesse wie Verdampfen, Sublimieren, durch Zerfall oder Zersetzung mit Bildung flüchtiger Produkte oder durch Reaktionen verursacht. Zum Beispiel kann eine Massenzunahme bei einer Oxidation oder ein Massenverlust durch Reduktion erfolgen. Die thermogravimetrische Analyse wird in dieser Arbeit zur Bestimmung des Kristallwassergehalts im Zeolithgerüst und des Koksgehalts nach 24 h Laufzeit im Reaktor eingesetzt. Ist die Menge an Kristallwasser in einem Katalysator wesentlich höher als bei anderen Katalysatoren in der Messreihe, muss die eingewogene Menge, die in den Reaktor gegeben wird, angepasst werden. Hierdurch werden Fehler durch zu unterschiedliche Einwaagen des Katalysators bei den katalytischen Messungen vermieden. Der gemessene Koksgehalt gibt Aussagen über die Desaktivierung des Katalysators durch Koksablagerung. Je mehr Koks sich auf den Katalysator ablagert, umso schneller kann dieser desaktivieren. [113]

3. Experimentelle Methoden



Abbildung 3.10: Apparatur vom Typs Setsys 16/MS der Firma Setaram zur Messung der thermogravimetrischen Analysen.

Die Messungen wurden in dieser Arbeit mit einer Thermogravimetrie/Differential-Thermoanalyse-Anlage (TGA/DTA) des Typs Setsys 16/MS der Firma Setaram durchgeführt (Abbildung 3.10). Die Proben wurden mit einer Temperaturrampe von $7,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ im synthetischen Luftstrom (20,5 % O_2 in N_2) erhitzt.

3.2.7 Temperaturprogrammierte Reduktion

Die Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) ist eine thermische Messmethode, bei der die Reduktion von Metalloxiden untersucht wird. Dabei wird die getrocknete Probe mit einer konstanten Heizrate erhitzt. Die Reduktion der Metalloxide wird über den Verbrauch von Wasserstoff kontrolliert. Mithilfe des erhaltenen TPR-Spektrums lassen sich Aussagen über die reduzierbaren Verbindungen in der Probe treffen. Beispielsweise kann ein TPR-Spektrum Auskunft über Wechselwirkungen geben, die die Metalloxide in der Probe eingehen. Allerdings kann ein TPR-Spektrum mit mehreren Metalloxiden in einer Probe zu Überlagerungen führen, sodass es schwer ist, genaue Aussagen über die Probe zu treffen. In Abbildung 3.11 (rechts) ist eine temperaturprogrammierten Reduktion am Beispiel eines Eisenoxids dargestellt. [113]

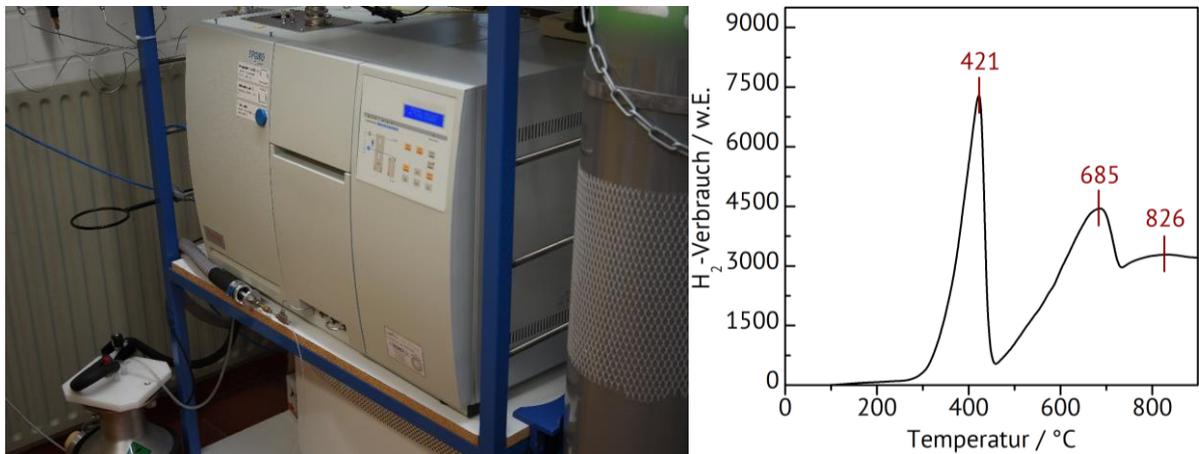


Abbildung 3.11: Verwendete TPD/R/O-Apparatur 1100 der Firma Thermo SCIENTIFIC (links) und schematische Darstellung einer Temperaturprogrammierten Reduktion am Beispiel von Fe_2O_3 (rechts).

Die Temperaturen, bei denen Fe_2O_3 reduziert wird, sind in der Abbildung jeweils rot markiert. In dieser Arbeit wurde eine TPD/R/O 1100 der Firma Thermo SCIENTIFIC verwendet (Abbildung 3.11, links). Zur Vorbehandlung wurden die Proben mit einem Gasgemisch von 5,11 % Sauerstoff in Helium bei einem Volumenstrom von $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durchströmt und bei einer Heizrate von $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Proben wurden anschließend für 120 min mit Helium ($F = 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durchströmt, auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und danach wieder auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Für die Messung wurden die Proben mit 5 % Wasserstoff in Argon ($F = 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durchströmt und von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $970 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ erhitzt. Der Wasserstoffgehalt wird mittels TCD-Detektoren gemessen. Wurde Wasserstoff verbraucht, fand bei der gerade erreichten Temperatur ein Reduktionsprozess statt.

3.2.8 UV/Vis-Spektroskopie

Mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie kann die Adsorption von ultraviolettem und visuellem Licht durch Anregung von Valenzelektronen detektiert werden. Bei dieser Messmethode kann eine Wellenlänge von 200 nm- 800 nm vermessen werden, wobei eine Wellenlänge zwischen $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$ ultraviolettem Licht und eine Wellenlänge zwischen $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ visuellem Licht zugeordnet wird. Anhand der jeweilig adsorbierten Wellenlängen können durch einen Vergleich mit Literaturspektren die jeweiligen Zustände und Spezies der Metalloxide zugeordnet werden. [114–119]

Die Proben können zum einen im flüssigen Zustand vermessen werden, wobei nur die Strahlen am Detektor ankommen, die nicht adsorbiert wurden. Zum anderen können die Proben im festen Zustand vermessen werden. Hierbei wird die Reflexion der Strahlen gemessen, die aus den nicht absorbierten Strahlen bestehen (DRUVS, *diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy*). [120]

In dieser Arbeit wurde mit einem UV/Vis-Spektrometer Lambda 18 von PerkinElmer gearbeitet. Für den ultravioletten Bereich wurde eine Deuteriumlampe verwendet, für den visuellen Bereich eine Wolfram/Halogenlampe. Die Messungen wurden jeweils in einem Bereich von 200 nm – 900 nm mit einer Schrittweite von $\Delta\lambda = 0,1$ nm durchgeführt. Zeolith HZSM-5 wurde bei den vermessenen Proben als Blindprobe verwendet.

3.2.9 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine Analysemethode, bei der Stoffe durch multiplikative Verteilung zwischen einer mobilen und einer stationären Phase getrennt werden. Die Analyten können nach ihrem Siedepunkt bzw. nach ihrer Polarität aufgetrennt werden, was in dieser Arbeit auf die synthetisierten Gase angewendet wurde. In Abbildung 3.12 ist ein typisches Produktspektrum der Dehydratisierung von Ethanol abgebildet. Die Zuordnung der jeweiligen Substanzen erfolgte durch eine Ko-Injektion von Referenzsubstanzen.

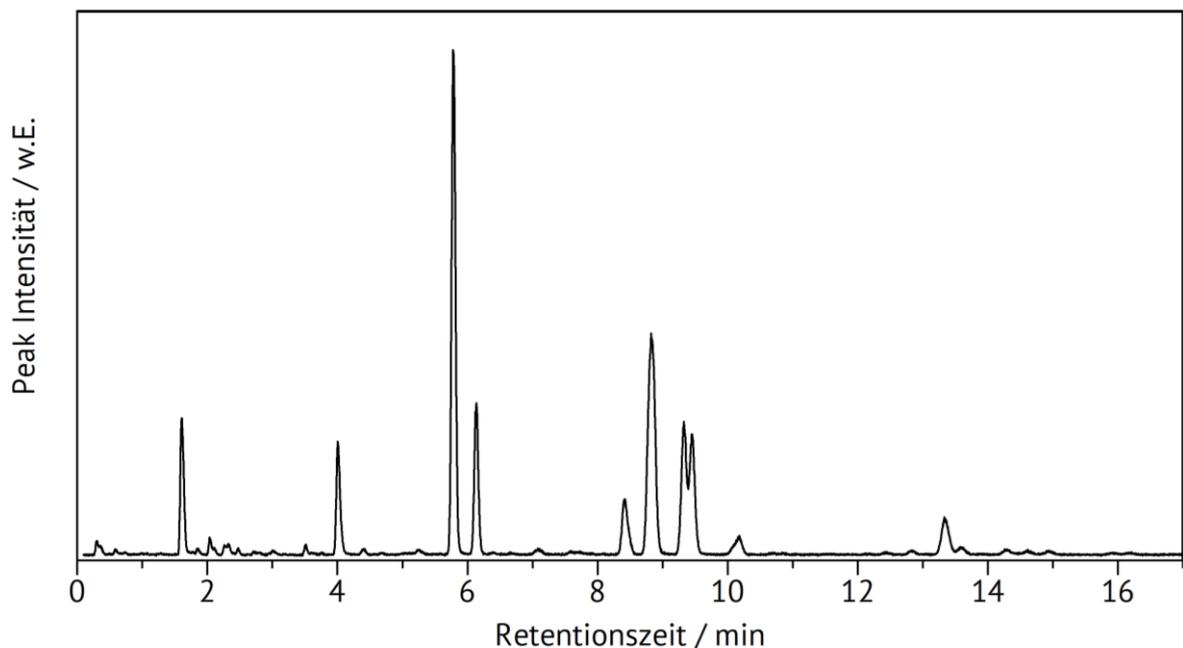


Abbildung 3.12: Produktverteilung nach der katalytischen Dehydratisierung von Ethanol mit HZSM-5 ($n_{Si}/n_{Al} = 40$). Reaktionsbedingungen: $T = 450$ °C, $F(\text{Gesamt}) = 30$ mL·min⁻¹, $p(\text{Ethanol}) = 30$ kPa, $m(\text{Kat}) = 500$ mg.

Als Trägergase werden oft Wasserstoff, Helium oder Stickstoff verwendet. Bei der Vermessung der Proben muss die Temperatur nicht über der Siedetemperatur des Analyten liegen, sondern lediglich ihr Dampfdruck sollte hoch genug sein, damit ein bestimmter Anteil der Moleküle in der Gasphase vorliegt. Die mobile Phase wechselwirkt dabei nicht mit dem Analyten, sondern dient lediglich zum Transport des Analyten durch die Säule. Das synthetisierte Gasgemisch wurde mittels Online Kapillargaschromatographie untersucht. [121] Die Betriebsparameter für die Analyse der Dehydratisierung von Ethanol sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die Betriebsparameter für die Dehydrierung von Ethan sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Da bei dieser Reaktion mit Kohlenstoffdioxid als mildem Oxidationsmittel gearbeitet wurde, wurde bei der Untersuchung der Dehydrierung von Ethan ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eingebaut. Die Zuordnung der Peaks erfolgte auch hier über eine Ko-Injektion von Referenzsubstanzen.

3. Experimentelle Methoden

Tabelle 3.3: Betriebsparameter des Gaschromatographen zur Untersuchung der katalytischen Dehydratisierung von Ethanol.

Säule	Agilent HP-PLOT/Q, Filmdicke: 40 μm , Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,535 mm
Stationäre Phase	Polystyrol-Divinylbenzol
Injektor	Temperatur = 200 °C Split = 3:1
Trägergas	Helium
Betriebsmodus	1,8 bar Säulenvordruck
Temperaturprogramm	100 °C für 5 min halten 100 °C \rightarrow 250 °C mit 15 K \cdot min ⁻¹ 250 °C für 45 min halten
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Betriebsprogramm FID	Detektortemperatur = 250 °C Luftstrom = 450 mL \cdot min ⁻¹ Wasserstoffstrom = 40 mL \cdot min ⁻¹ Make-up Gasstrom (N ₂) = 20 mL \cdot min ⁻¹

3. Experimentelle Methoden

Tabelle 3.4: Betriebsparameter des Gaschromatographen zur Untersuchung der katalytischen Dehydrierung von Ethan.

Säule	Agilent HP-PLOT/Q, Filmdicke: 40 μm , Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,535 mm
Stationäre Phase	Polystyrol-Divinylbenzol
Injektor	Temperatur = 250 $^{\circ}\text{C}$ Split = 5:1
Trägergas	Helium
Betriebsmodus	1,8 bar Säulenvordruck
Temperaturprogramm	100 $^{\circ}\text{C}$ für 5 min halten 100 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 250 $^{\circ}\text{C}$ mit 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ für 10 min halten
Detektoren	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) Flammenionisationsdetektor (FID)
Betriebsprogramm WLD	Detektortemperatur = 250 $^{\circ}\text{C}$ Referenzgasstrom (H_2) = 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Makeupgasstrom (He) = 6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Betriebsprogramm FID	Detektortemperatur = 250 $^{\circ}\text{C}$ Luftstrom = 450 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Wasserstoffstrom = 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Make-up Gasstrom (N_2) = 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

3.3 Durchführung der katalytischen Experimente

3.3.1 Aufbau der Normaldruck-Strömungsapparatur

Um die katalytische Aktivität der Katalysatoren zu untersuchen, wurde eine Strömungsapparatur verwendet (Abbildung 3.13). Durch die eingesetzte Apparatur können die Eduktgase präzise dosiert und die Reaktionstemperatur exakt angepasst werden. Um eine Kondensation in den Rohrleitungen zu verhindern, wurden diese beheizt. Die entstandenen Produktgase wurden mittels Gaschromatographie untersucht.

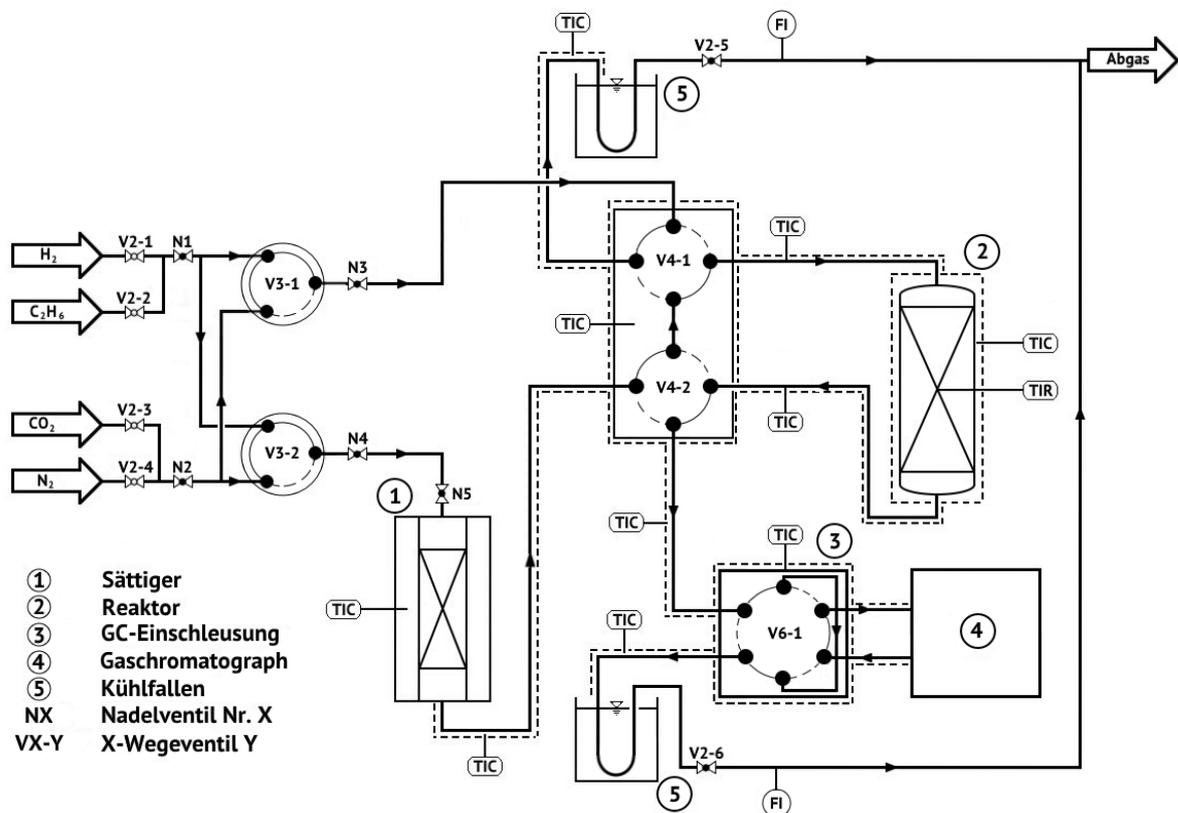


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau der Normaldruck-Strömungsapparatur.

Die Gase der Edukte und Träger können durch Massendurchflussregler (MFC) genau eingestellt werden. Das Verhältnis zwischen Edukt- und Trägergas kann exakt über Massendurchflussregler eingestellt werden. Ethanol ist nicht gasförmig und muss zuerst

in die Gasphase gebracht werden. Dazu ist an der Strömungsapparatur ein Sättiger angebracht. Damit nur ein bestimmter Fluss an Ethanol zum Reaktor geleitet wird, muss der Sättiger eine genaue Temperatur vorweisen. In Kapitel 2.3.2 wird die Bestimmung dieser Temperatur genauer erklärt. Ethan ist gasförmig und wird, wie die Trägergase, direkt über Massendurchflussregler in die Strömungsapparatur geleitet. Der Gasstrom kann über ein 3-Wege-Ventil (V3-1, V3-2) in die Ventilbox oder in den Sättiger geleitet werden. Die Ventilbox besteht aus zwei Aluminiumhalbschalen, in denen zwei 4-Wege-Ventile angebracht sind (V4-1, V4-2). Der Sättiger besteht aus einem doppelwandigen Glasrohr, das zur Temperierung mit beheiztem Wasser durchströmt wird. In der Mitte des Rohres befindet sich eine inerte Schüttung aus kleinen, zerstoßenen Glaszylindern. In diesem Rohr ist ein Temperaturfühler zur Überprüfung der Temperatur angebracht. Das Ethanol wird in dieses Rohr gefüllt. Durch die Durchströmung des Rohres mit $F(N_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bei $52 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das Trägergas mit $9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Ethanol gesättigt. Durch Variation der Sättigertemperatur können verschiedene Partialdrücke an Ethanol in den Reaktor geleitet werden. Aus der Ventilbox (V4-1, V4-2) wird das Gasgemisch in einen vertikal durchströmten Festbettreaktor aus Quarzglas geleitet. Im Quarzglasreaktor ist ein Führungsrohr mit Temperaturfühler angebracht, wodurch die Innentemperatur des Reaktors gemessen werden kann. Im Reaktor ist ein Innenrohr aus Quarzglas mit einer porösen Fritte eingebaut. Der pelletierte Katalysator wird auf diese Fritte gegeben und so an die Außenummantelung geschraubt, dass der Temperaturfühler sich in der Mitte der Katalysatorschüttung positioniert. Die Außentemperatur des Reaktors wird mit einem PID-Regler über einen Computer gesteuert. Zur Messung dieser Temperatur ist außerhalb des Reaktors am Heizelement ein Thermofühler angebracht. Die Analyse des Produktspektrums erfolgt direkt aus dem Gasstrom nach dem Reaktor über ein beheizbares 6-Wege-Ventil (V6-1, 3) in den Gaschromatograph.

3.3.2 Aktivierung der Katalysatoren

Von den Katalysatoren werden für jede katalytische Untersuchung jeweils 500 mg Trockenmasse abgewogen. Die Zeolithe werden zuerst bei 300 °C mit einem Durchfluss von $F(N_2) = 50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ für eine halbe Stunde getrocknet. Die metallimprägnierten Zeolithe werden anschließend bei 500 °C und einem Wasserstofffluss von $F(H_2) = 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ über Nacht reduziert. In diesem Schritt werden die Metalloxide in die entsprechende katalytisch aktive Metallform reduziert. Nach der Reduktion wird die Reaktionsapparatur mit Stickstoff geflutet ($F(N_2) = 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), um den vorhandenen Wasserstoff zu verdrängen und mögliche Reaktionen mit den Produkten zu verhindern.

Der eingesetzte Wasserstoff wie auch der Stickstoff haben jeweils eine Reinheit von 99,999 Vol.-%, Kohlendioxid 99,7 Vol.-%.

3.3.3 Untersuchung des Produktgases

Das Produktspektrum beider Reaktionen besteht aus einer Auswahl zahlreicher Kohlenwasserstoffe. Um eine umfassende Auswertung der Produktspektren aufstellen zu können, müssen die Proben vollständig verdampfbar sein und mit ausreichender Empfindlichkeit am Detektor angezeigt werden. Die Produktspektren wurden bei beiden Reaktionen mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Um das Produktspektrum auswerten zu können, wurde die Methode der „Flächennormierung mit Signalkorrekturfaktoren“ angewandt. Die Fläche, die aus dem integrierten Signal berechnet wurde, kann aus einer quantitativen Auswertung des Gasgemischs erfolgen. Da die Auswertung der Signale über den Detektor substanzabhängig ist, muss die Originalfläche mit einem Korrekturfaktor korrigiert werden (s. Gleichung (3-4)). Mit dieser korrigierten Fläche kann anschließend eine quantitative Auswertung durchgeführt werden.

$$A_{i,\text{korr}} = k_i \cdot A_{i,\text{orig}} \quad (3-4)$$

Die in dieser Arbeit angewandten Signalkorrekturfaktoren wurden aus der Veröffentlichung von Dietz entnommen. [121,122] Der spezifische Flächenkorrekturfaktor f_i (FID-Faktor) beschreibt die Ionisierbarkeit der Komponente i in der Flamme des Detektors. Die Signalkorrekturfaktoren ($f_{i,m}$) sind in der Veröffentlichung von Dietz et al. als relative Faktoren in Volumen/Masse angegeben. [122] Da Masse/Volumen üblicher ist, wurden die Korrekturfaktoren in $f_{i,m}^{-1}$ umgerechnet. Da der Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität über stoffmengenbezogene Flächen berechnet werden, wird der massenbezogene stoffspezifische Korrekturfaktor mit der molaren Masse der jeweiligen Komponente verrechnet um einen stoffmengenbezogenen Korrekturfaktor zu erhalten (Gleichung (3-5)).

$$k_i = \frac{1}{f_{i,m} \cdot M_i} \quad (3-5)$$

Nicht alle Verbindungen, die in dieser Arbeit benötigt werden, sind in dieser Veröffentlichung enthalten. Die fehlenden Signalkorrekturfaktoren werden nach dem Konzept der „Effective Carbon Number“ ermittelt. [123] Über einen Dreisatz wird die substanzspezifische massenbezogene Korrekturfaktor in Abhängigkeit einer Referenzsubstanz berechnet (Gleichung (3-6)). In diesem Fall wurde n-Heptan als Referenzsubstanz angewandt, da dieses Molekül ebenfalls als Referenzsubstanz von Dietz angenommen wurde.

$$f_{m,i} = \frac{M_{\text{Komp}} \cdot \text{ECN}_{\text{Ref}}}{M_{\text{Ref}} \cdot \text{ECN}_{\text{Komp}}} \quad (3-6)$$

3. Experimentelle Methoden

Für die Berechnung der Massenverhältnisse wurde bei der Dehydratisierung von Ethanol, Ethanol als Referenzmolekül festgelegt. Bei der Dehydrierung von Ethan, wurde mit Ethan als Referenzmolekül gerechnet. Die stöchiometrische Berechnung erfolgt über eine Kohlenstoffbilanz. Unter Annahme der 100 %-Methode kann für jede GC-Messung die Stoffmenge des Edukts bestimmt werden. Bei dieser Methode wird angenommen, dass die Summe der gemessenen, korrigierten Flächen, der korrigierten Fläche des Edukts entspricht. Über Gleichung (3-7) ergibt sich der Stoffmengenstrom des Edukts am Reaktoreingang, wobei C_i die Kohlenstoffanzahl des jeweiligen Moleküls darstellt.

$$n_{0, \text{Edukt}} = \frac{\sum_i C_i \cdot n_i}{C_{\text{Edukt}}} \quad (3-7)$$

Anschließend kann der Umsatz des Edukts zum Zeitpunkt t über Gleichung (3-8) berechnet werden:

$$X_{\text{Edukt}} = \frac{n_{0, \text{Edukt}} - n_{\text{Edukt}t}}{n_{0, \text{Edukt}}} \quad (3-8)$$

Mithilfe von Gleichungen (3-9) und (3-10) können die Selektivität und die Ausbeute der jeweiligen Komponenten zum Zeitpunkt t berechnet werden.

$$S_i = \frac{n_i}{n_{0, \text{Ethanol}} - n_{\text{Edukt}}} \cdot \frac{|V_{\text{Edukt}}|}{|V_i|} \quad (3-9)$$

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{0, \text{Edukt}}} \cdot \frac{|V_{\text{Ethanol}}|}{|V_i|} \quad (3-10)$$

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen über die optimalen Reaktionsbedingungen an der eingesetzten Reaktionsapparatur angewandt und entsprechend angepasst. Die Katalysatoren werden anhand von ausgewählten Eigenschaften kombiniert und der Reaktion entsprechend abgestimmt, um die Ausbeuten der leichten Olefine zu erhöhen. Die Katalysatoren werden anschließend auf ihre katalytische Aktivität untersucht und physikochemisch charakterisiert.

4.1 Anpassung der Reaktionsbedingungen

In Kapitel 2.3.2 wurden bereits die optimalen Reaktionsbedingungen der Dehydratisierung berechnet. Da diese Werte allerdings stark von Reaktortyp und -aufbau abhängig sein können, werden diese Erkenntnisse in diesem Kapitel experimentell überprüft und angepasst.

Zuerst wurden die katalytischen Untersuchungen von Sousa et al. [124] wiederholt um zu kontrollieren, ob die zur Verfügung gestellte Reaktionsapparatur die erhaltenen Resultate replizieren kann. Diese Vergleichsparameter wurden aufgrund der ähnlichen Reaktionsbedingungen der Dehydratisierung ausgewählt. Bei den Messungen von Sousa et al. wurde bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C eine Ausbeute an Ethen von 71 % und eine Ausbeute an Propen von 16 % synthetisiert. Bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C wurden 56 % Ethen und 23 % Propen gemessen. Die experimentell erhaltenen Ausbeuten sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C wurden 63 % Ethen und 7 % Propen und bei 500 °C wurden Ausbeuten von Ethen und Propen von $Y(\text{Ethen}) = 56 \%$ und $Y(\text{Propen}) = 17 \%$ gemessen. Die gemessenen Resultate variieren leicht zu den Untersuchungen von Sousa et al [124], liegen allerdings nahe

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

genug an die Literaturdaten, so dass weitere Messungen bedenkenlos an der Reaktionsapparatur durchgeführt werden konnten.

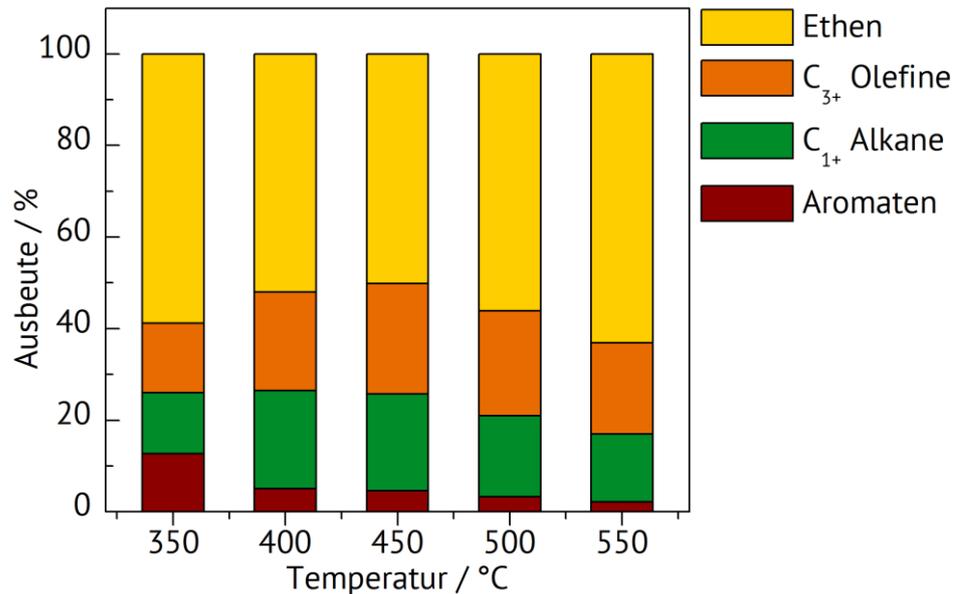


Abbildung 4.1: Experimentelle Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur zur simultanen Herstellung von Ethen und Propen aus Ethanol an Zeolith HZSM-5, Si/Al = 40. Reaktionsbedingungen: $F(N_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p(\text{EtOH}) = 30 \text{ kPa}$, $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$.

In Kapitel 2.3.2 wurde eine Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 300 °C und 500 °C ausgewählt, um eine möglichst hohe Ausbeute an Ethen zu erhalten. Obwohl die Reaktionstemperaturen 500 °C und 550 °C in Abbildung 4.1 hohe Ausbeuten an Olefinen andeuten, wird ab einer Temperatur von 500 °C bevorzugt Acetaldehyd gebildet. Um die Anwesenheit von Acetaldehyd im Produktspektrum zu verhindern, wurden Reaktionstemperaturen über 500 °C vermieden. Bei einer Temperatur von 450 °C wurde die höchste Ausbeute an C₃₊-Olefinen gemessen. Anhand dieser Ergebnisse wurde daher eine Reaktionstemperatur von 450 °C für die Dehydratisierung von Ethanol ausgewählt. Neben der Reaktionstemperatur spielt die Durchflussgeschwindigkeit des Edukts im Reaktionssystem eine wichtige Rolle. Diese Geschwindigkeit steht in direkter Verbindung mit der Verweilzeit der Komponente am Katalysator und hat somit einen ausschlaggebenden Einfluss auf das Produktspektrum. Im nächsten Abschnitt wird

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

genauer bestimmt, welche Durchflussgeschwindigkeit sich am besten für die Dehydratisierung von Ethanol zu leichten Olefinen eignet.

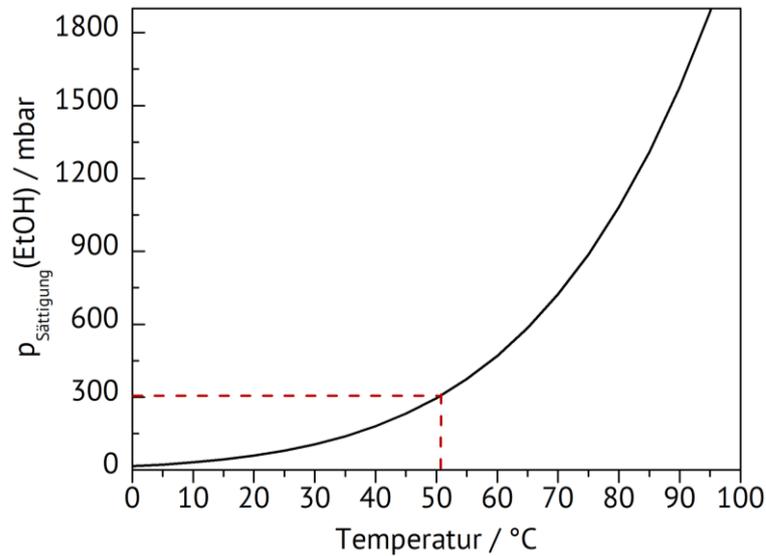


Abbildung 4.2: Graphische Darstellung des Dampfdrucks von Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen. Rot: Dampfdruck von Ethanol bei einer Temperatur von 52 °C.

In einer vorherigen Forschungsreihe von S. Follmann wurde die Umsetzung von Ethen zu Propen untersucht und dabei ein Partialdruck von Ethen von 30 kPa und ein Gesamtfluss (Ethen und Trägergas) von $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet. [125] In der zu untersuchenden Versuchsreihe wird ein Reaktionsschritt hinzugefügt, indem Ethanol anstatt Ethen als Edukt eingesetzt wird. Um beide Reaktionen so genau wie möglich miteinander vergleichen zu können, wird hier derselbe Partialdruck für das Edukt angewandt. Die jeweiligen Dampfdrücke von Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 4.2 grafisch dargestellt. Der Dampfdruck von 30 kPa ist rot markiert und wird bei einer Temperatur von 52 °C erreicht. Um eine Durchflussgeschwindigkeit von insgesamt $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ im Reaktor zu erreichen, wurde Ethanol in einen Sättiger vorgelegt, auf 52 °C erhitzt und Stickstoff als Trägergas ($F(\text{N}_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) eingeleitet. Das gesättigte Trägergas wurde dann in den, mit dem entsprechenden Katalysator

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

beladenen, Reaktor geleitet und zur Umsetzung bei der erwünschten Reaktionstemperatur gebracht.

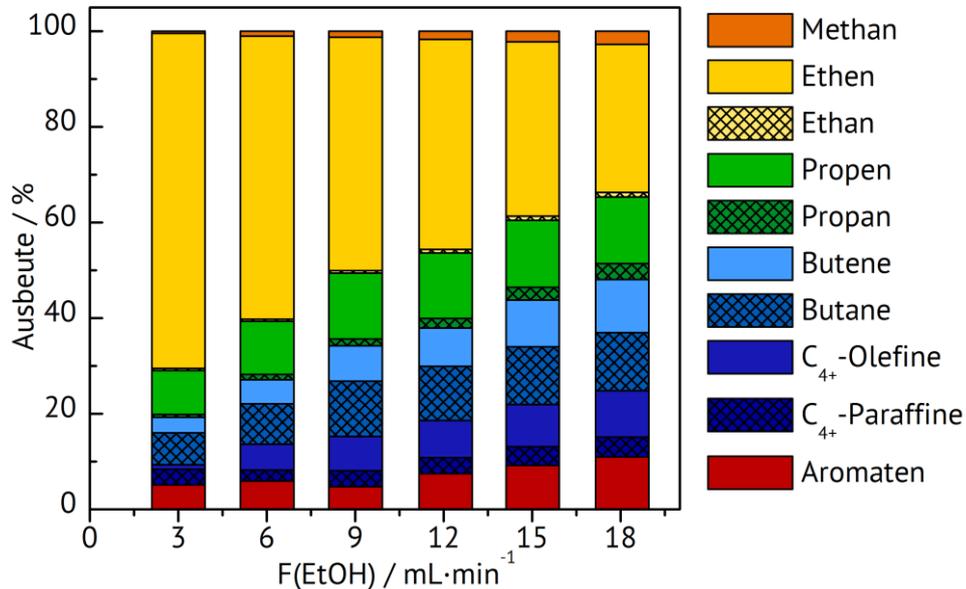


Abbildung 4.3: Untersuchung der Verweilzeit zur simultanen Herstellung von Ethen und Propen aus Ethanol an Zeolith HZSM-5, Si/Al = 40. Reaktionsbedingungen: $T(\text{Reaktor}) = 450\text{ °C}$, $F(\text{Gesamt}) = 30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500\text{ mg}$.

Zuerst wurde der Einfluss des Partialdrucks von Ethanol auf das Produktspektrum untersucht. Dabei wurde der Gesamtfluss, bestehend aus Stickstoff und Ethanol, stets auf $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gehalten. Durch die Veränderung des Partialdrucks variiert die Verweilzeit von Ethanol auf der Katalysatoroberfläche. Je höher der Partialdruck gewählt wird, umso höher ist die Durchflussgeschwindigkeit und umso geringer ist die jeweilige Verweilzeit.

In Abbildung 4.3 ist der Einfluss der unterschiedlichen Partialdrücke von Ethanol auf das Produktspektrum grafisch dargestellt. Die insgesamt höchste Ausbeute an Olefinen wurde bei einem Fluss von Ethanol von $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gemessen. Die Ausbeute von Propen steigt aber weiterhin, wobei die Ausbeute an Ethen sinkt. Um zufriedenstellende Ausbeuten an beiden Olefinen zu erhalten, wurde demnach ein Fluss von Ethanol von $9\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gewählt, welcher einem Partialdruck von 30 kPa entspricht. Bei einer höheren

Durchflussgeschwindigkeit erhöht sich die Ausbeute an länger-kettigen Alkenen, was vor allem auf eine hohe Ausbeute an Hexenen zurückzuführen ist. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den Messungen von S. Follmann überein. [125]

In diesem Kapitel wurde zuerst die Leistung des Reaktors anhand von einer bereits publizierten Veröffentlichung belegt. Die Ausbeuten der Olefine konnten erfolgreich reproduziert werden. Anschließend wurde die theoretisch bestimmte Reaktionstemperatur experimentell untersucht und genauer auf eine möglichst optimale Olefinausbeute ausgelegt. Dabei hat sich eine Reaktionstemperatur von 450 °C als ideal erwiesen. Da der Dampfdruck beziehungsweise die Verweilzeit von Ethanol einen ebenso starken Einfluss auf das Produktspektrum hatte, wurde hier ein Fluss von $F(\text{EtOH}) = 9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ für die folgenden Reaktionen ausgewählt.

4.2 Variation der Porengröße

Die Dehydratisierung von Ethanol ist eine säurekatalysierte, endotherme Gleichgewichtsreaktion. Es ist daher sinnvoll, saure Katalysatoren einzusetzen. Zeolithe können durch postsynthetische Modifikationen in eine saure Form überführt werden. Neben dieser Eigenschaft, verfügen sie über zahlreiche Variationen an Porengrößen und Dimensionalitäten dieser Porennetzungen. Als Nächstes stellt sich somit die welcher Einfluss die Porengröße, die Ringgröße und beziehungsweise die Dimensionalität der Katalysatoren auf das Produktspektrum hat.

4.2.1 Auswertung der gaschromatographischen Analysen

In Kapitel 2.5.1 wurde die Formselektivität der Zeolithe beschrieben. Danach ist es möglich, dass ein Porensystem aus kleinen Poren die Bildung von Ethen begünstigt, während größere Poren die Bildung von länger-kettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffen bevorzugen. In diesem Kapitel werden drei Katalysatoren mit ähnlichem Si/Al-Verhältnis und unterschiedlicher Porengröße untersucht und das Produktspektrum diskutiert. In Tabelle 4.1 sind die Topologie, Ringgröße und Dimensionalität dieser Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Eingesetzte Katalysatoren mit unterschiedlichen Ringgrößen zur Untersuchung des Produktspektrums bei der Dehydratisierung von Ethanol.

Katalysator	HBeta	HZSM-5	SAPO-34
Topologie	BEA	MFI	CHA
Dimensionalität	3d	3d	3d
Ringgröße	12-Ring	10-Ring	8-Ring

In Kapitel 2.3.2 wurde der Gleichgewichtsumsatz von Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet. Bei einer Temperatur ab 120 °C wurde ein Umsatz von Ethanol von nahezu 100 % berechnet. In allen folgenden Reaktionen wurde dies experimentell belegt. In Abbildung 4.4 ist die Umsetzung von Ethanol an Zeolith HBeta bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C grafisch dargestellt. Der Umsatz liegt während einer Laufzeit von 24 h stets bei 100 %. Mit Ausnahme der ersten Messung ist Ethen das Hauptprodukt. Nach 0,5 h Laufzeit hat die Reaktion vermutlich noch kein Gleichgewicht erreicht, was der Grund für die starke Änderung im Produktspektrum ist.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

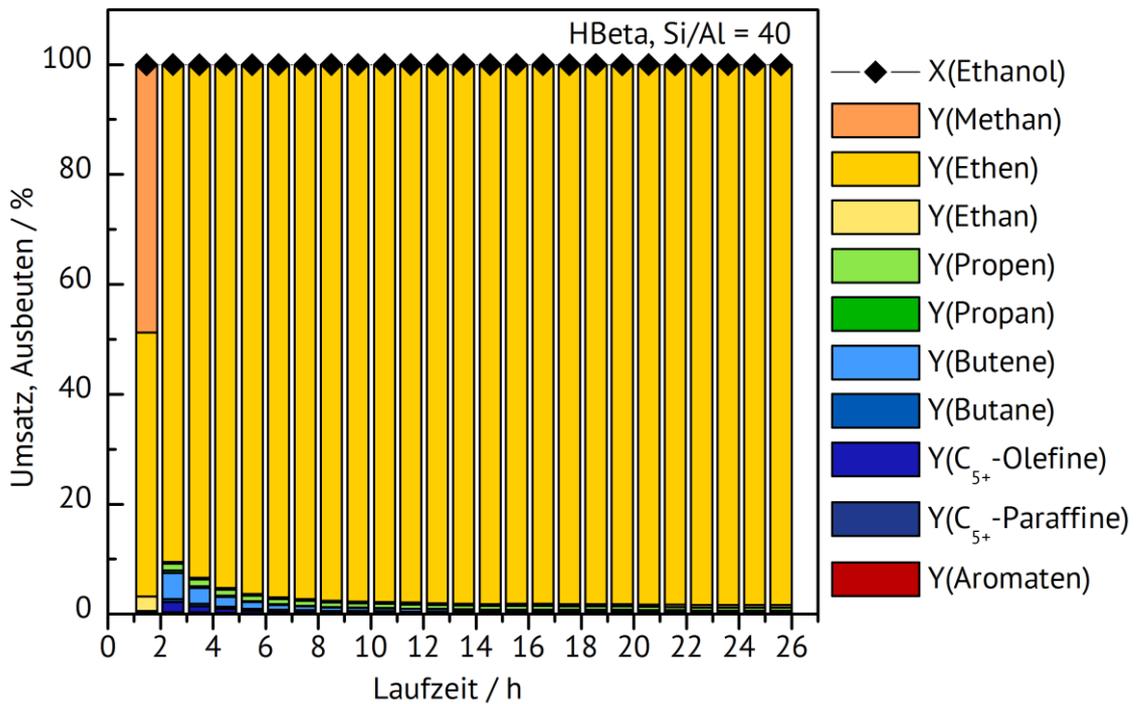


Abbildung 4.4: Umsatz von Ethanol und Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe an Zeolith HBeta.
Reaktionsbedingungen: $p = 1 \text{ bar}$, $F(\text{N}_2) = 21 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $F(\text{EtOH}) = 9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T(\text{Reaktion}) = 450 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$.

Nach einer Laufzeit von 2,5 h wurden geringe Spuren von Butenen und Butanen im Produktspektrum gemessen, welche allerdings nach 5 h nicht mehr nachweisbar waren. Zeolith HBeta eignet sich also sehr gut für die ausschließliche Herstellung von Ethen, wobei leichte Olefine nicht nachgewiesen werden konnten. Auffällig ist bei diesem Produktspektrum die hohe Ausbeute an Ethen. Obwohl dieser Zeolith die größten Porengrößen der Versuchsreihe hat, mit Abmessungen von 0,56 x 0,56 nm und 0,66 x 0,67 nm, wurden keine länger-kettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffe synthetisiert. Die folgenden Untersuchungen an Katalysatoren mit kleineren Ringgrößen sollten zeigen, ob es einen anderen Zusammenhang zwischen der Ringgröße der Poren und dem Produktspektrum gibt.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

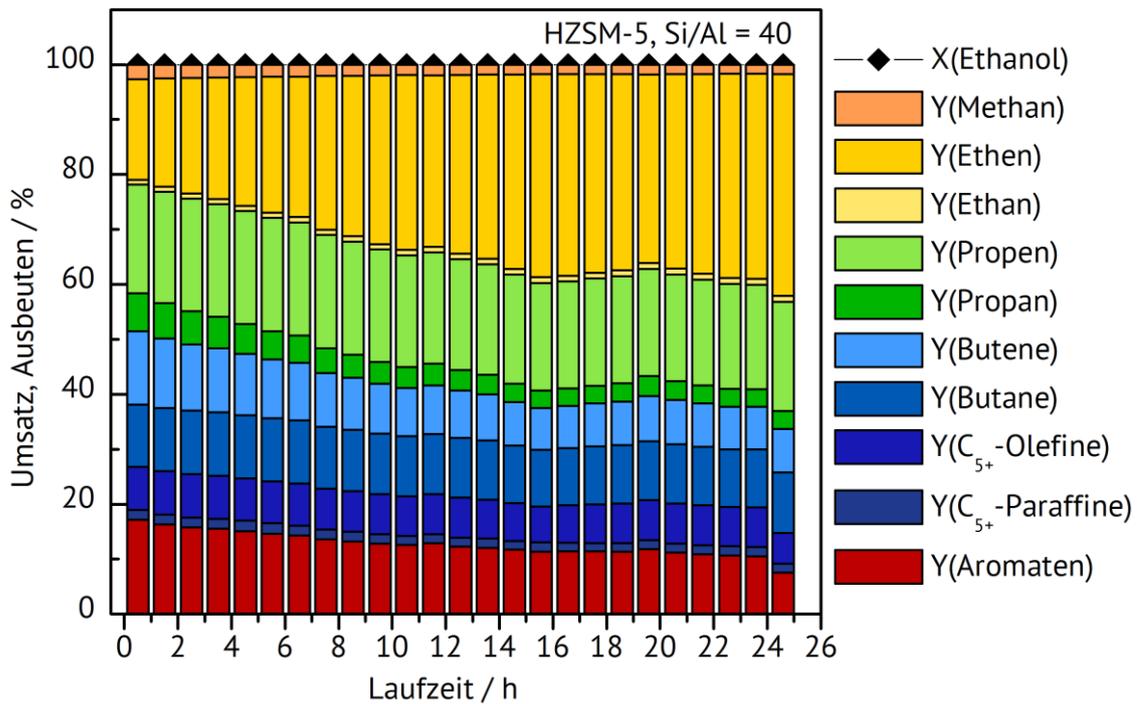


Abbildung 4.5: Umsatz von Ethanol und Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe an Zeolith HZSM-5. Reaktionsbedingungen: $p = 1 \text{ bar}$, $F(\text{N}_2) = 21 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $F(\text{EtOH}) = 9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T(\text{Reaktion}) = 450^\circ\text{C}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$.

Als Nächstes wurde die Dehydratisierung von Ethanol an Zeolith HZSM-5 untersucht. Das Produktspektrum dieser Reaktion ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Auch hier ist der Umsatz von Ethanol während der gesamten Versuchsreihe 100 %, während das Produktspektrum sich im Laufe der Zeit verändert. Die Ausbeute an Ethen vergrößert sich im Laufe der Zeit, wobei sich die Ausbeuten der C₂₊-Olefine und C₂₊-Paraffine sowie die Ausbeuten der Aromaten kleiner werden. Die Verschiebung des Produktspektrums kann durch die Verkokung des Katalysators erklärt werden. Im Laufe der Zeit lagert sich Koks an der Katalysatoroberfläche ab, wodurch die Porengröße verringert werden kann und somit die Bildung längererkettiger Kohlenwasserstoffe inhibiert werden kann. [13] Im Vergleich zu Zeolith HBeta werden bei dieser Reaktion mehr längererkettige Kohlenwasserstoffe synthetisiert, obwohl die Ringgröße kleiner ist. Zuletzt wird das Produktspektrum von SAPO-34 untersucht.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

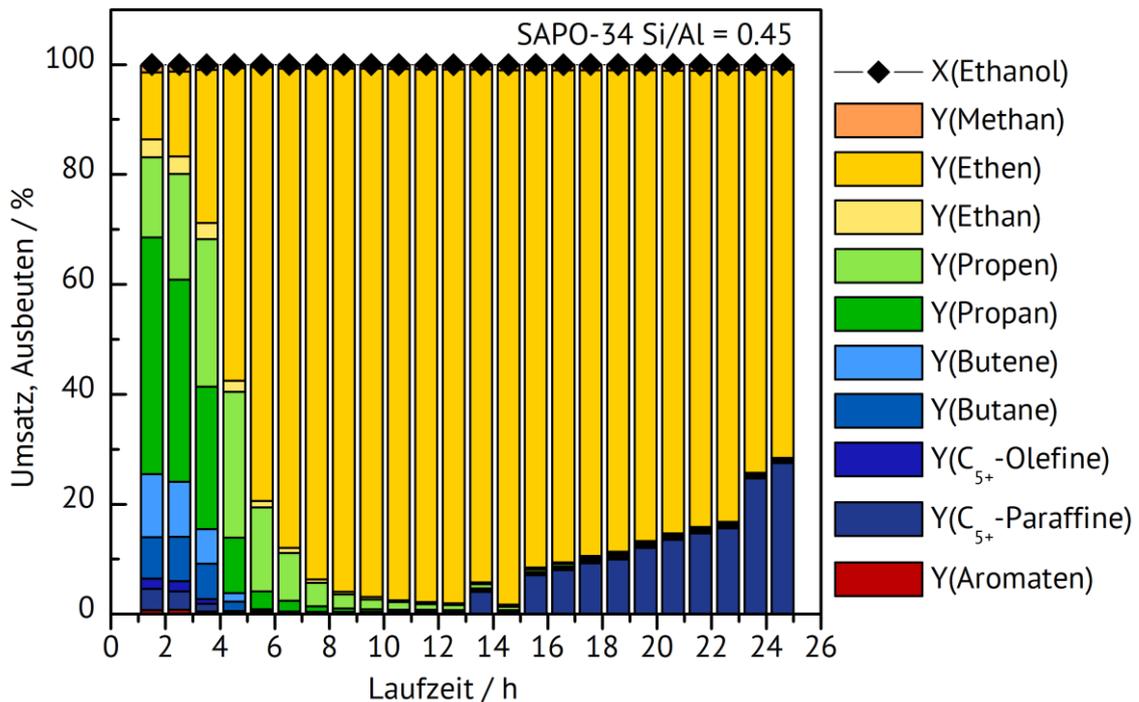


Abbildung 4.6: Umsatz von Ethanol und Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe an SAPO-34.

Reaktionsbedingungen: $p = 1 \text{ bar}$, $F(\text{N}_2) = 21 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $F(\text{EtOH}) = 9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T(\text{Reaktion}) = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$.

Der Umsatz bleibt während einer Laufzeit von 24 h bei 100 %. Allerdings ist das Produktspektrum nicht konsistent und verändert sich stark im Laufe der Zeit (Abbildung 4.6). Das Hauptprodukt ist auch hier Ethen. Am Anfang der Reaktion werden hohe Mengen an Propen und Propan hergestellt, was allerdings nach 8 h Laufzeit stark abnimmt. Ab einer Laufzeit von 13 h werden hohe Mengen an C₅₊-Paraffinen synthetisiert. Obwohl Ethen hier das Hauptprodukt ist, empfiehlt sich der Einsatz von SAPO-34 bei dieser Reaktion nicht, da das Produktspektrum sich im Laufe der Zeit zu stark verändert.

Bei der Variation der Ringgröße wurde erwartet, dass große Porenöffnungen die Synthese verzweigter und längerkettiger Kohlenwasserstoffe begünstigen würden, während Katalysatoren mit kleinen Poren die höchste Ausbeute an Ethen oder Methan vorzeigen würden. Bei dieser Versuchsreihe war das jedoch nicht der Fall. Nach 4 h Laufzeit sollten die Reaktionen ein Gleichgewicht erreicht haben. Für einen einfachen Vergleich der

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

Ausbeuten an Ethen, werden in Tabelle 4.2 Ausbeuten, die bei den verschiedenen Katalysatoren nach 4 h Laufzeit gemessen wurden zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Gemessene Ausbeuten von Ethen an Katalysatoren mit unterschiedlichen Porengrößen nach 4 h Laufzeit.

Katalysator	HBeta	HZSM-5	SAPO-34
Ringgröße	12-Ring	10-Ring	8-Ring
Ausbeute an Ethen [%]	98	49	35

Zeolith HBeta verfügt über die höchste Ringgröße dieser Versuchsreihe und konnte die höchste Ausbeute an Ethen liefern. Bei der Umsetzung an Zeolith HBeta wurden keine länger-kettigen Kohlenwasserstoffe synthetisiert. Der Katalysator mit der kleinsten Porenöffnung, SAPO-34, hat die geringste Ausbeute an Ethen vorgewiesen, während mit Zeolith HZSM-5 eine Ethenausbeute von 49 % erzielt wurde und dieser von allen Katalysatoren das Produktspektrum mit der höchsten Produktverteilung synthetisiert hat.

Obwohl diese Resultate überraschend sind, stimmen sie mit einer ähnlichen Versuchsreihe von Madeira et al. (2009) überein. [126] Bei diesen Untersuchungen stellte sich ebenfalls heraus, dass der Zeolith mit den größten Poren die höchste Ausbeute an Ethen ergab. Dieser Effekt wurde auf eine schnelle Desaktivierung der aktiven, Brønsted-sauren Zentren zurückgeführt. Die sauren Zentren sind für die Umsetzung von Ethen zu höheren Kohlenwasserstoffen verantwortlich. Durch die Desaktivierung dieser Zentren wird ausschließlich Ethen synthetisiert. [126] In kleineren Poren kann der produzierte Koks nicht so schnell kondensieren und führt somit zu einer langsameren Desaktivierung der sauren Zentren dieser Zeolithe.

In den nächsten Kapiteln werden die Katalysatoren anhand von physikochemischen Methoden charakterisiert, um dieses Verhalten erklären zu können.

4.2.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Anhand von Röntgen-Pulverdiffraktometrie wird die Kristallinität der synthetisierten Katalysatoren überprüft und die jeweilig charakteristischen Reflexe zugeordnet (Abbildung 4.7). Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von $0,5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ durchgeführt.

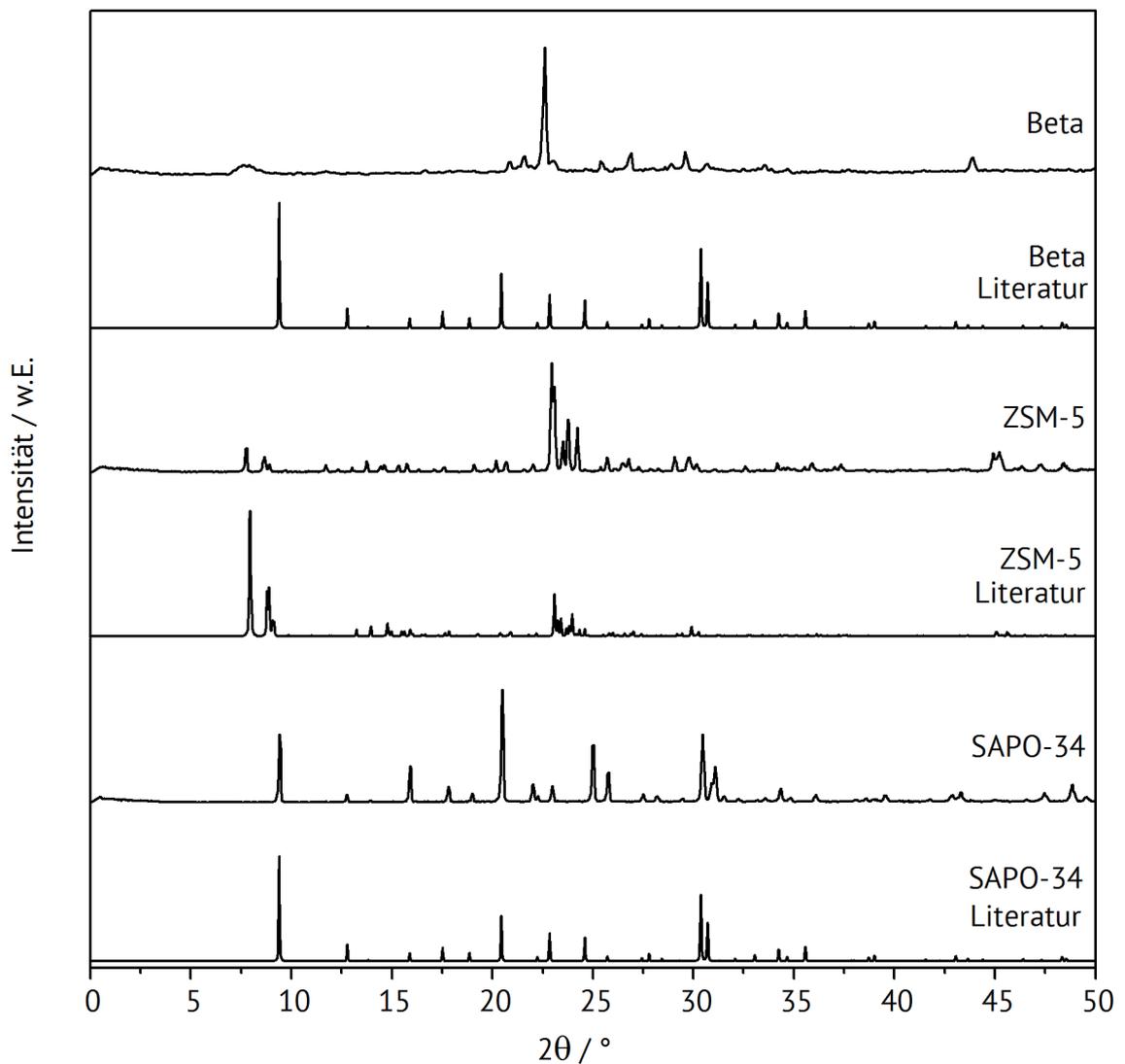


Abbildung 4.7: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-5, Zeolith Beta und SAPO-34 im Vergleich zu den jeweiligen Literaturdiffraktogrammen. [73]

Die gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Katalysatoren (Abbildung 4.7) wurden mit den simulierten Literaturdiffraktogrammen aufgetragen und verglichen, um ihre Reinheit zu bestimmen. [73] Die Beugungsreflexe der gemessenen Katalysatoren zeigen jeweils das literaturbekannte Muster. Die Intensitäten weichen ab, was allerdings keinen Einfluss auf die Reinheit der Katalysatoren hat. Durch das Fehlen von Fremdreflexen kann hierbei erschlossen werden, die Katalysatoren kristallin synthetisiert wurden.

Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der synthetisierten Zeolithe sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Morphologie von Zeolith Beta (Abbildung 4.7 (A)) besteht aus Einkristalliten mit einer Größe von 1 μm . Zeolith ZSM-5 besteht aus verwachsenen hexagonal geformten Partikeln, welche in Abbildung 4.8 (B) dargestellt sind. Die Teilchengröße dieser Kristallite liegt in einem Bereich von ca. 10-15 μm . Die Kristalle von SAPO-34 (C) haben eine kubische Form und erreichen eine Größe von bis zu 5 μm .

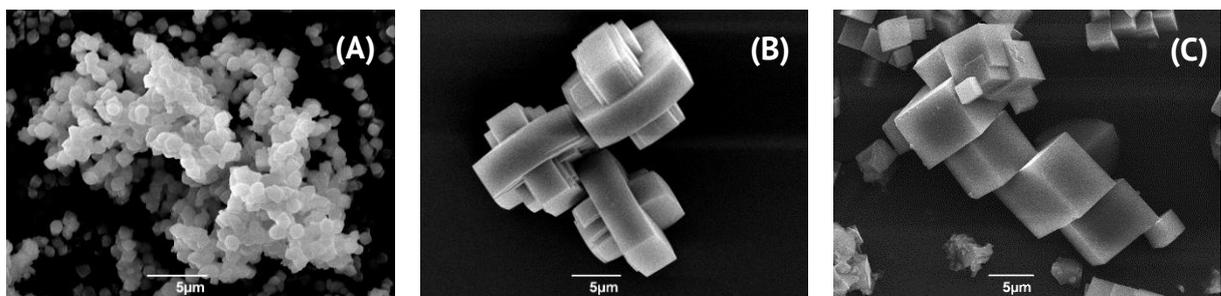


Abbildung 4.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith Beta (A), Zeolith ZSM-5 (B) und SAPO-34 (C) bei einer Vergrößerung von $X = 3500$.

Stickstoff-Physisorption

Die Porenarchitektur der eingesetzten Katalysatoren wurde über Stickstoff-Physisorptionsmessungen charakterisiert. Über diese Messungen können zum Beispiel die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen der Katalysatoren bestimmt werden. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina der Katalysatoren sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. In Abbildung 4.9 sind die Isothermen der Adsorption und Desorption von Zeolith Beta grafisch dargestellt.

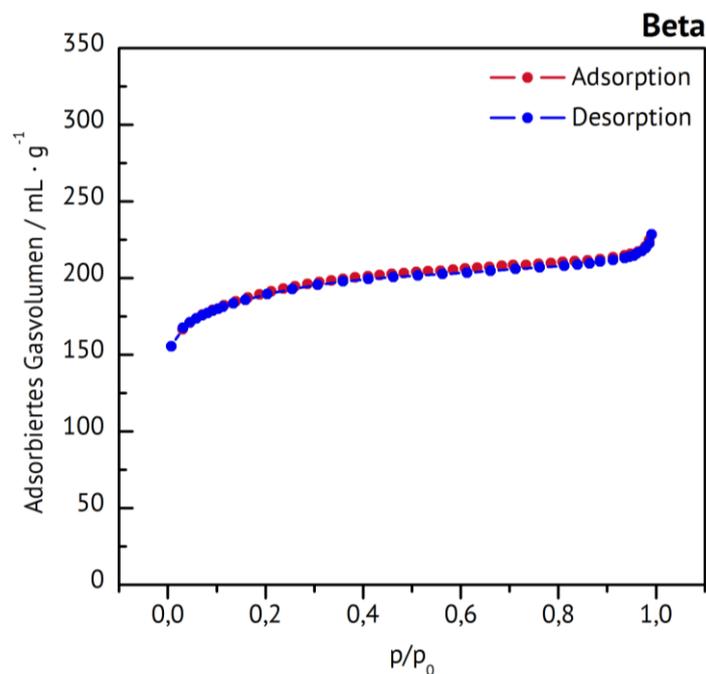


Abbildung 4.9: Graphische Darstellung der Stickstoff-Physisorptions Isotherme von Zeolith Beta, Si/Al= 40.

Der Verlauf der Isothermen wird nach IUPAC klassifiziert und kann somit genauere Aussagen über die Textur der Materialien geben. Die Isothermen von Zeolith Beta werden dem Typ II zugeordnet, welche überwiegend bei nicht porösen oder makroporösen Adsorbentien gemessen wird. [99] Bis zum ersten Wendepunkt in der Kurve findet eine Monolayer-Adsorption statt. Da die Kurve nach dem ersten Wendepunkt allerdings weiterhin stetig ansteigt, findet hier eine Überlappung der Mono- und Multilayer-Adsorption statt. Die Dicke der Multilayer-Adsorptionsschicht scheint im Verlauf größer

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

zu werden, da die Kurve bis zu einem Wert von $P/p_0 = 1$ weiterhin ansteigt. Der starke Anstieg der Kurve am Ende des Verlaufs ist auf Kondensation von Stickstoff in den Poren zurückzuführen. [99]

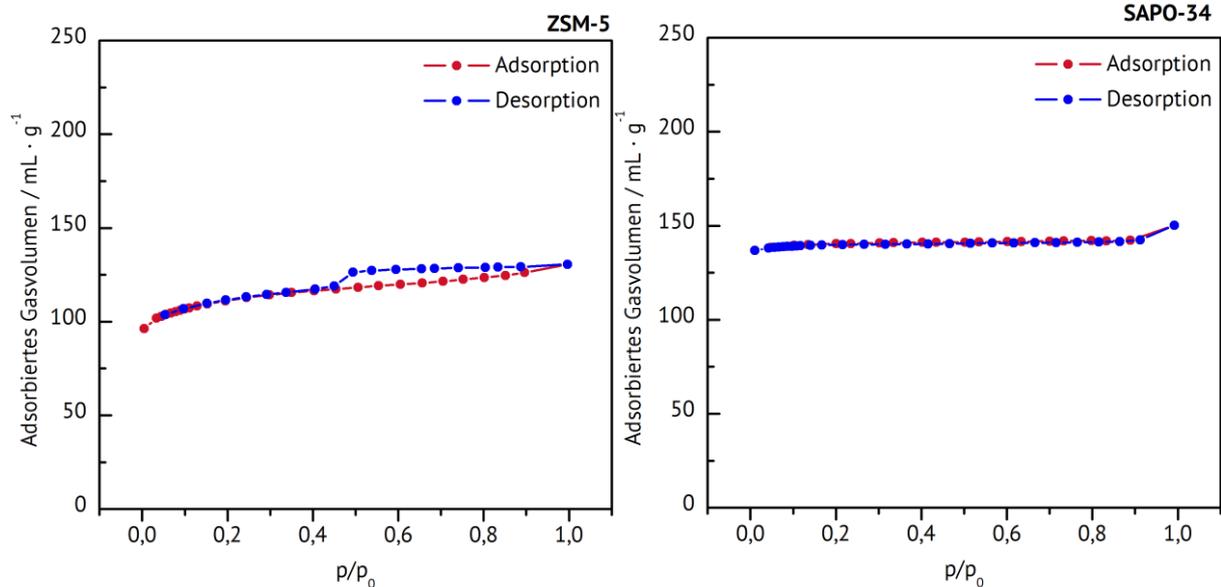


Abbildung 4.10: Graphische Darstellung der Stickstoff-Physisorptions Isotherme von links: Zeolith ZSM-5, Si/Al= 40, rechts: SAPO-34, Si/Al = 0,5.

Die Isothermen von Zeolith ZSM-5 (Abbildung 4.9, links) und SAPO-34 (Abbildung 4.9, rechts) werden jeweils dem Typ I(a) zugeordnet. Beide Isothermen steigen bis zum ersten Wendepunkt an und flachen anschließend ab, was darauf hindeutet, dass hier keine Multilayer-Adsorption stattfindet. Die Isotherme von Zeolith ZSM-5 zeigt eine höhere Steigung und weist eine kleine Hysterese auf. Der Verlauf ähnelt zwar Isothermen des Typs IV(a), welche mesoporösen Materialien zugeordnet werden, die Steigung und die Hysterese sind allerdings zu gering um eine eindeutige Zuordnung zu Typ IV(a) erschließen zu können.

Der Verlauf der Isotherme von SAPO-34 zeigt eine geringe Steigung, bis zu einem Wert von $P/p_0 = 1$. Diese Steigung ist sehr gering, wodurch die Isotherme daher dem Typ I(a) zugeordnet wird. Die spezifische Oberflächen und Porenvolumina der Katalysatoren sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren.

Katalysator	Spezifische Oberfläche [m²·g⁻¹]	Porenvolumen [mL·g⁻¹]
Beta	720	0,20
ZSM-5	430	0,09
SAPO-34	475	0,23

Thermogravimetrische Analyse

Während einer katalytischen Reaktion können hoch siedende kohlenstoffreiche Ablagerungen, sogenanntes Koks, entstehen und sich auf die Oberfläche des Katalysators absetzen und das Produktspektrum verändern. Um den Gehalt von Koks und vom restlichen Kristallwasser im Kristallgefüge des Katalysators zu bestimmen, wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Der Gehalt an Kristallwasser im Katalysator wird vor der Reaktion gemessen. Da jeder Katalysator eine unterschiedliche Menge an Wasser im Kristallgefüge aufnehmen kann, wird diese bestimmt und die Einwaage des Katalysators so angepasst, dass bei jeder katalytischen Untersuchung die gleiche Masse an Katalysator untersucht wird. In Abbildung 4.11 sind die Resultate einer thermogravimetrischen Analyse am Beispiel von Zeolith HBeta nach einer katalytischen Untersuchung graphisch dargestellt. Die thermogravimetrischen Messungen der anderen

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

Katalysatoren ähneln der Messung von HBeta und werden hier nicht gezeigt. Diese können dem Anhang 7.5 entnommen werden.

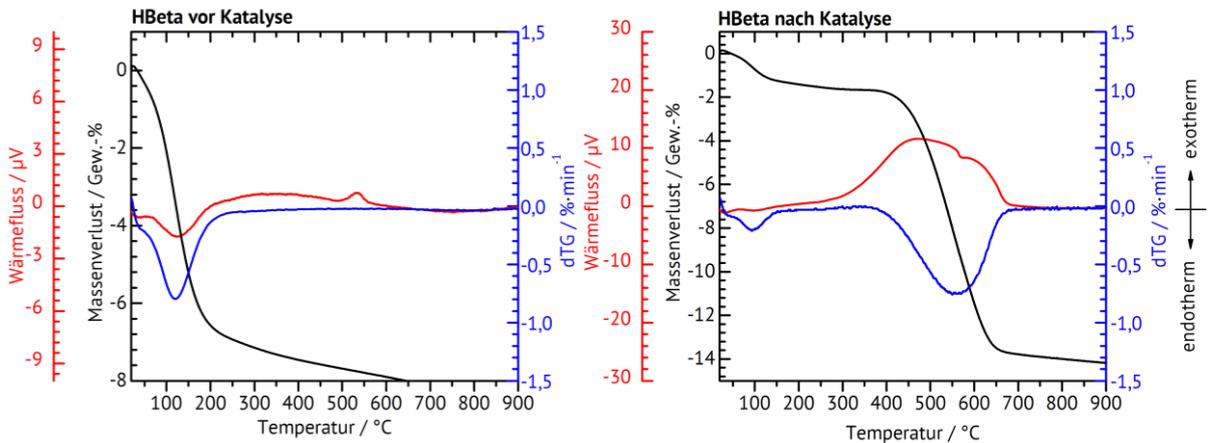


Abbildung 4.11: Thermogravimetrische Analyse zur Bestimmung des Gehalts an Kristallwasser und Koks von HBeta vor (links) und nach 25 h Laufzeit (rechts).

Bei einer Temperatur von 100 °C ist ein endothermer Massenverlust zu beobachten, was auf Wasser im Zeolithkristall zurückzuführen ist. Ab einer Temperatur von 450 °C wird Koks in Form von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen abgebrannt, was sich in einer exothermen Massenabnahme erkennbar macht. [127] Die so bestimmten Gehalte an Kristallwasser und Koks sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Berechnete Gehalte an Kristallwasser (vor der Reaktion) und Koks (nach einer Laufzeit von 25 h) der eingesetzten Katalysatoren.

Katalysator	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{Gel}}$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{AAS}}$	Kristallwassergehalt	Koksgehalt
			Gew.-[%]	Gew.-[%]
HBeta	40	28	6,81	12,51
HZSM-5	40	54	4,67	3,50
SAPO-34	0,45	0,45	8,41	17,26

4.3 Variation der Partikelgröße

Im vorherigen Kapitel wurde untersucht, ob die Variation der Porengröße der Katalysatoren einen direkten Einfluss auf die Ausbeute an Ethen hat. Die Versuche ergaben die Frage, ob nicht die Porengröße, sondern die Partikelgröße einen ausschlaggebenden Einfluss auf das Produktspektrum hat. In den folgenden Abschnitten wird untersucht, welchen Einfluss die Partikelgröße des Katalysators auf das Produktspektrum bei der Dehydratisierung von Ethanol hat. Dabei wurde Zeolith HZSM-5 mit einem Si/Al-Verhältnis von 40 in unterschiedlichen Partikelgrößen synthetisiert und deren katalytische Aktivität untersucht.

Die Partikelgröße wird durch eine Abkürzung von „Länge x Breite“ dargestellt. Bei diesen Zahlenwerten handelt es sich um eine gemittelte Partikelgröße, die über Rasterelektronenmikroskopie bestimmt wurde.

4.3.1 Auswertung der gaschromatographischen Analysen

In Abbildung 4.12 ist das Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ aufgetragen. Im Verlauf der ersten 4 h der Laufzeitmessung werden noch geringe Mengen an Ethen produziert ($Y(\text{Ethen}) = 14 \%$), wobei nach 25 h Laufzeit eine Ausbeute von Ethen von bis zu 58 % gemessen wurde. Die Ausbeute an Propen bleibt im Laufe der Zeit konstant, während die Ausbeute an Butenen abnimmt. Die Ausbeuten von Propan, der C_{4+} -Paraffine und der Aromaten nehmen im Laufe der Zeit ab. Bei den Aromaten, die in dieser Versuchsreihe gemessen wurden, handelt es sich um BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol). Methan und Diethylether werden bei diesem Katalysator nur in geringen Mengen synthetisiert.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

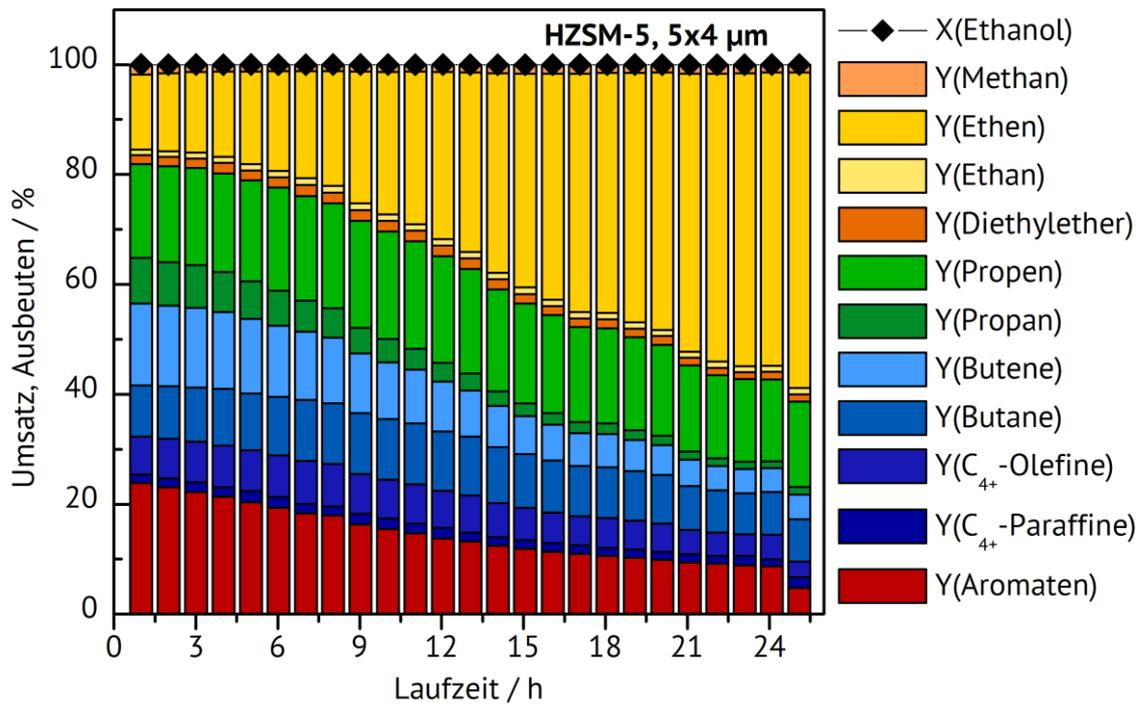


Abbildung 4.12: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ und einem Si/Al-Verhältnis von 40. Reaktionsbedingungen: $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $F(\text{N}_2) = 30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $p(\text{Ethanol}) = 30 \text{ kPa}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$.

Obwohl Zeolith HZSM-5 ($5 \times 4 \mu\text{m}$) eine gewisse Einlaufzeit braucht, liefert dieser Katalysator hohe Ausbeuten an leichten Olefinen und nur wenig Nebenprodukte. Die Veränderung des Produktspektrums kann hierbei auf die Bildung von Koks zurückgeführt werden, welcher sich auf der Oberfläche des Katalysators ablegt und die Synthese von beispielsweise Aromaten inhibieren kann, während die Herstellung von leichteren Kohlenwasserstoffen wie Ethen und Propen bevorzugt wird. Im Anschluss werden zuerst die Zeolithe HZSM-5 mit größeren Partikelgrößen untersucht und die jeweils erhaltenen Produktspektren in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

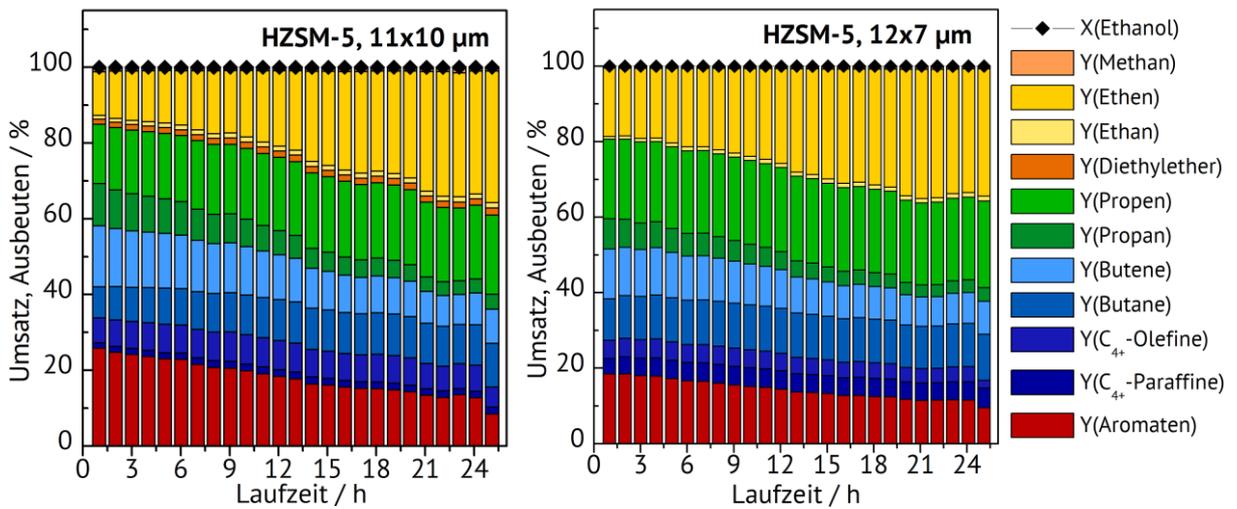


Abbildung 4.13: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-5 mit den Partikelgrößen 11x10 µm (links), 12x7 µm (rechts) und einem Si/Al-Verhältnis von 40. Reaktionsbedingungen: $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $F(\text{N}_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p(\text{Ethanol}) = 30 \text{ kPa}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$.

Das Produktspektrum, welches bei Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von 11x10 µm gemessen wurde, verändert sich im Laufe der Zeit kontinuierlich. Das Hauptprodukt ist bei dieser Umsetzung Ethen, wobei ebenfalls große Mengen an Propen, Butenen und BTX-Aromaten gemessen wurden. Die Ausbeute an Ethen vergrößert sich im Laufe der Zeit von $Y(\text{Ethen}) = 13 \text{ \%}$ auf $Y(\text{Ethen}) = 35 \text{ \%}$, während Propen konstant bei einer Ausbeute von 20 % gemessen wurde. Die Ausbeuten der restlichen Kohlenwasserstoffe verringern sich im Laufe der Zeit. Bei Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von 12x7 µm wurde kein Diethylether gemessen.

Das Produktspektrum, welches bei Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von 12x7 µm während 25 h gemessen wurden, verändert sich nur geringfügig. Die Hauptprodukte sind bei diesem Katalysator Ethen, Propen und BTX-Aromaten. Die Ausbeute an Ethen vergrößert sich, während die von Propan, der Butene und der Aromaten sich verringern. Die Ausbeuten der C₄₊- Kohlenwasserstoffe verändern sich nicht im Laufe der Zeit.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

Auch hier ist es möglich, dass Koksablagerungen an der Katalysatoroberfläche die Synthese längerkettiger Kohlenwasserstoffe verhindern, während die Herstellung der leichten Kohlenwasserstoffe begünstigt wird (vgl. Abbildung 4.12).

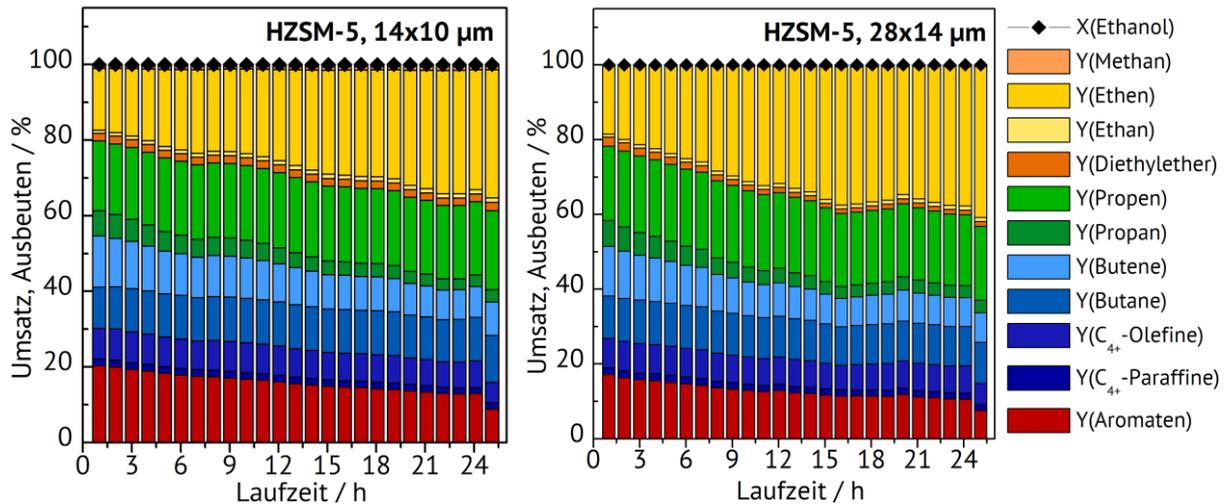


Abbildung 4.14: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-5 mit den Partikelgrößen 14x10 µm (links), 28x14 µm (rechts) und einem Si/Al-Verhältnis von 40. Reaktionsbedingungen: $T = 450\text{ °C}$, $F(N_2) = 30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p(\text{Ethanol}) = 30\text{ kPa}$, $m(\text{Kat}) = 500\text{ mg}$.

In Abbildung 4.14 ist das Produktspektrum der Dehydratisierung von Ethanol an Zeolith HZSM-5 mit den Partikelgrößen 14x10 µm (links) und 28x14 µm (rechts) graphisch dargestellt. Bis zu einer Laufzeit von 8 h ähnelt sich das Produktspektrum beider Katalysatoren; Ethen und Propen werden als Hauptprodukte synthetisiert. Ab einer Laufzeit von 8 h wird bei Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von 28x14 µm eine höhere Menge an Ethen produziert. Mit der Zunahme der Ethenausbeute nimmt die Ausbeute der BTX-Aromaten ab. Die Ausbeuten C_{1+} -Alkane und der C_{3+} -Olefine verändern sich im Vergleich zueinander nicht. Der Katalysator mit der höheren Partikelgröße stellt lediglich mehr Ethen und weniger Aromaten her. Auch hier ist es möglich, dass Koksablagerungen an der Katalysatoroberfläche die Synthese längerkettigen Kohlenwasserstoffe verhindern, während die Herstellung der leichten Kohlenwasserstoffe begünstigt wird (vgl. Abbildung 4.12).

Obwohl die Dehydratisierung von Ethanol in der Literatur bisher bereits intensiv untersucht wurde, gibt es nur wenige Untersuchungen über den Einfluss der Partikelgröße der Katalysatoren auf das Produktspektrum. Bi et al. haben 2010 die Dehydratisierung von Ethanol an Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von 50-100 nm verglichen. [128] Nach einer Laufzeit von 80 h wurde eine Deaktivierung von „Mikro“-HZSM-5 beobachtet, während „Nano“-HZSM-5 sogar nach 80 h Laufzeit einen Umsatz an Ethanol von nahezu 100 % vorzeigen konnte. Ein Zeolith HZSM-5 mit einer kleinen Partikelgröße hält demnach längere Standzeiten aus, im Vergleich zu Zeolith HZSM-5 mit einer höheren Partikelgröße. Aufgrund der höheren Partikelgröße haben die Reaktanden einen längeren Diffusionsweg, um zu den katalytisch aktiven, Brønsted-sauren Zentren zu gelangen. Durch den längeren Diffusionsweg wird die Bildung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen (Koks) wahrscheinlicher und die Brønsted-sauren Zentren werden blockiert, wodurch die katalytische Aktivität des Katalysators abnimmt. [128,129] Nach diesen Erkenntnissen deaktiviert Zeolith HZSM-5 mit einer hohen Partikelgröße schneller als derselbe Katalysator mit einer kleineren Partikelgröße. Die Deaktivierung kann sich durch eine Verringerung des Umsatzes des Edukts bemerkbar machen oder durch eine Veränderung der Ausbeuten im Produktspektrum.

Die Auftragungen der Produktspektren der Dehydratisierung von Ethanol an Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen Partikelgrößen konnten einen ersten Überblick über die Herstellung der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe verschaffen. Um die Ausbeuten der leichten Olefine einfacher miteinander vergleichen zu können, werden diese in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

Tabelle 4.5: Gemessene Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe nach einer Laufzeit von 25 h an Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen Partikelgrößen. Reaktionsbedingungen: $T = 450\text{ °C}$, $F(N_2) = 21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p(\text{Ethanol}) = 30\text{ kPa}$, $m(\text{Kat}) = 500\text{ mg}$.

Partikelgröße [μm]	Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe [%]				
	Ethen	Propen	C ₁₊ -Alkane	C ₄₊ -Olefine	Aromaten
5x4	57	16	15	7	4
11x10	35	21	22	14	8
12x7	34	23	23	11	9
14x10	34	21	22	14	9
28x14	40	20	19	13	8

Zuerst wurde vermutet, dass kleine Partikel ausschlaggebend für eine hohe Ausbeute an Ethen sind. Diese Annahme kann allerdings durch einen Vergleich der Ausbeuten nicht bestätigt werden (s. Tabelle 4.5). Da diese Katalysatoren sich aber nur anhand ihrer Partikelgröße unterscheiden, muss es ein Zusammenhang zwischen den Ausbeuten der leichten Olefine und der Partikelgröße geben. Die Partikelgröße hat demnach durchaus einen Einfluss auf die Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe. Vergleicht man die Produktspektren von Zeolith HZSM-5 mit der kleinsten Partikelgröße und der größten, lässt sich erkennen, dass die Ausbeuten der leichten Olefine beim Zeolith mit der kleinsten Partikelgröße am höchsten sind. Es ist bei diesen Beispielen jedoch möglich, dass die Unterschiede zwischen den Partikelgrößen zu gering sind, um einen genauen Zusammenhang herzuleiten. In den folgenden Kapiteln werden die Zeolithe physikochemisch charakterisiert, wobei der Zusammenhang der Partikelgröße mit der Olefinausbeute gegebenenfalls erklärt werden kann.

4.3.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Um zu überprüfen, ob die synthetisierten Zeolithe kristallin vorlagen, wurden Pulver-Röntgendiffraktogramme gemessen und ausgewertet. Da in diesem Kapitel nur mit Zeolith ZSM-5 als Katalysator gearbeitet wurde, wird hier nur ein Diffraktogramm diskutiert. Die restlichen Diffraktogramme können dem Anhang 7.3 entnommen werden. Die Beugungsreflexe wurden in einem Winkelbereich von $0,5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ in Abständen von $0,4^\circ$ gemessen. In Abbildung 4.15 ist das Röntgendiffraktogramm von Zeolith ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ aufgetragen.

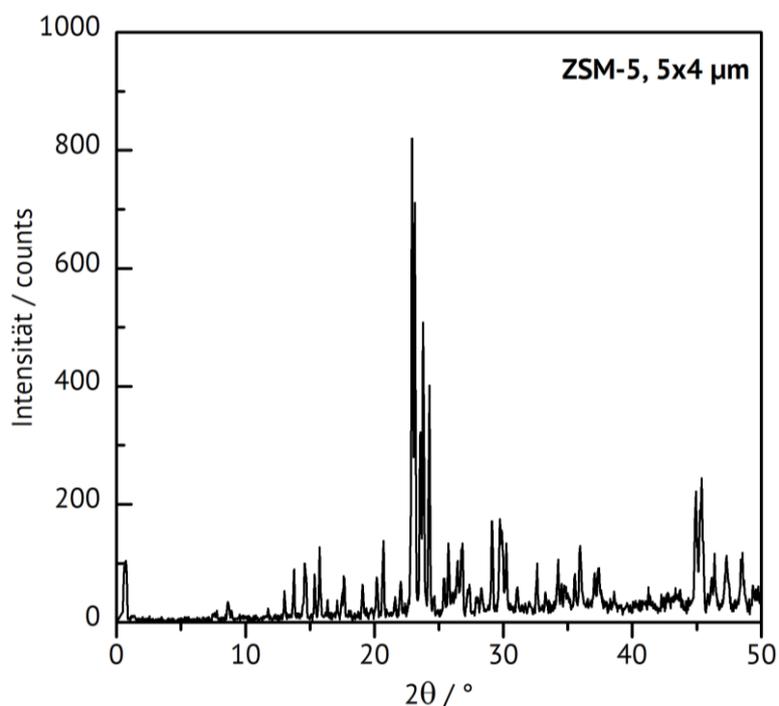


Abbildung 4.15: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Zeolith ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$.

Das Pulver-Röntgendiffraktogramm spiegelt das charakteristische Beugungsmuster von Zeolith ZSM-5 wieder. Die charakteristischen Reflexe zur Identifizierung des Typs MFI stimmen mit den Reflexen des Literaturdiffraktogramms überein. Bei allen synthetisierten Zeolithen ZSM-5 konnten keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden,

was die Anwesenheit von Fremdphasen ausschließt und somit die Herstellung von kristallinem Zeolith ZSM-5 mit verschiedenen Partikelgrößen bestätigt. Die Auftragungen der Pulver-Röntgendiffraktogramme werden im Anhang im Vergleich zum Literaturspektrum gezeigt (Abbildung 7.1).

Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Morphologie und der Bestimmung der gemittelten Partikelgröße der synthetisierten Zeolithe ZSM-5 wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Anhand der folgenden Darstellungen werden die durchschnittlichen Partikelgrößen beschrieben, sowie die jeweilige Form und Agglomerate diskutiert. In Abbildung 4.16 sind die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ in unterschiedliche Vergrößerungen abgebildet. Bei einer Vergrößerung von $X = 7000$ lässt sich eine Partikelgröße von $5 \mu\text{m}$ auf $4 \mu\text{m}$ bestimmen. In Abbildung 4.16 (B) lässt sich erkennen, dass die Partikel Agglomerate bilden und nicht einzeln vorliegen. Bei dieser Partikelgröße fällt auf, dass die typisch verwachsene Kristallstruktur von Zeolith ZSM-5 noch nicht zu erkennen ist.

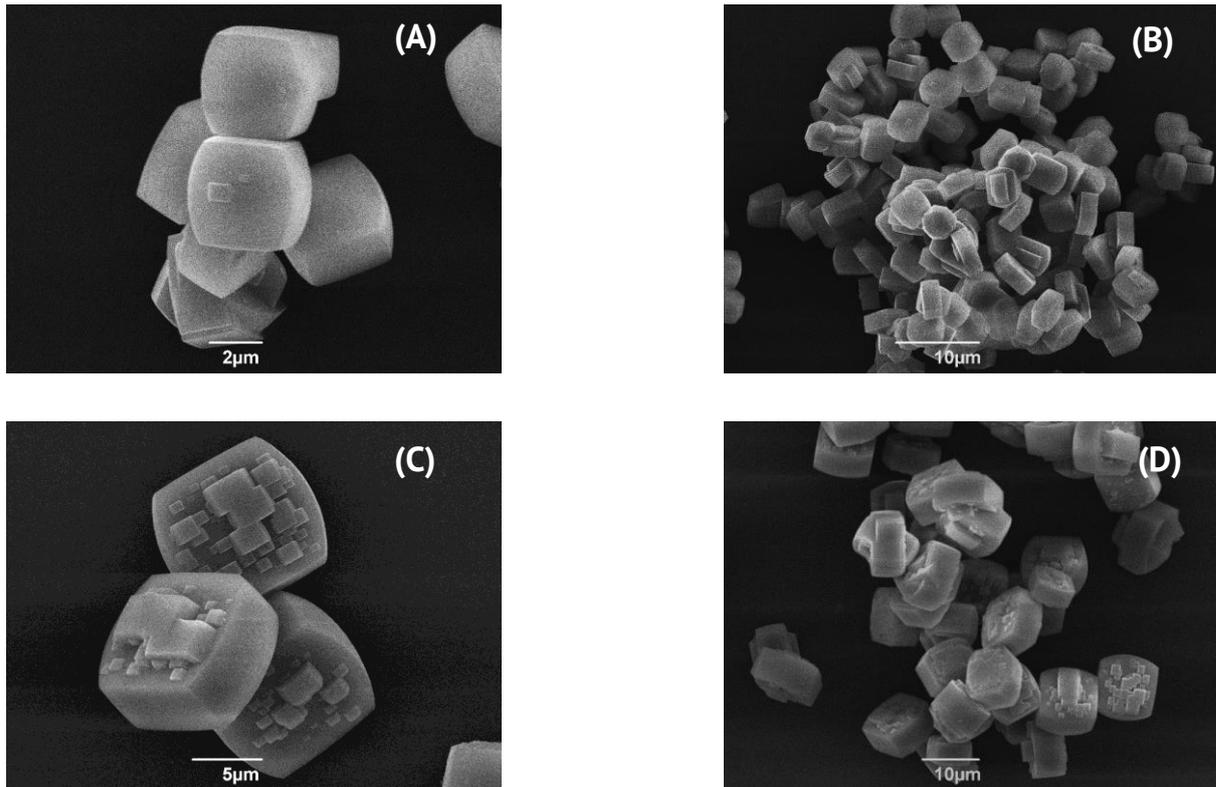


Abbildung 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ bei einer Vergrößerung von $X = 7000$ (A) und $X = 2200$ (B) und mit einer Partikelgröße von $10 \times 11 \mu\text{m}$ bei einer Vergrößerung von $X = 3700$ (C) und $X = 1500$ (D).

Ab einer Partikelgröße von $10 \times 11 \mu\text{m}$ (Abbildung 4.16 (C)) ist die typische Morphologie von Zeolith ZSM-5 erkennbar, wobei zwei hexagonale, ineinander verwachsene Prismen orthogonal zueinander stehen. Auch hier lässt sich bei einer geringeren Vergrößerung die Bildung von Agglomeraten erkennen (Abbildung 4.16 (D)).

Wird die Partikelgröße auf $12 \times 7 \mu\text{m}$ vergrößert, ist die typische MFI-Struktur ersichtlich (Abbildung 4.17 (A)). In dieser Abbildung kann man deutlich erkennen, dass durch die Kristallisation orthogonal zueinander verwachsene, hexagonale Prismen hergestellt wurden. Eine kleinere Vergrößerung verdeutlicht hier, dass sich Agglomerate bilden und nur wenige Kristalle vereinzelt vorliegen. Ab einer Partikelgröße von $12 \times 7 \mu\text{m}$ bilden die Partikel anstatt einer kubischen Form eine Quaderform.

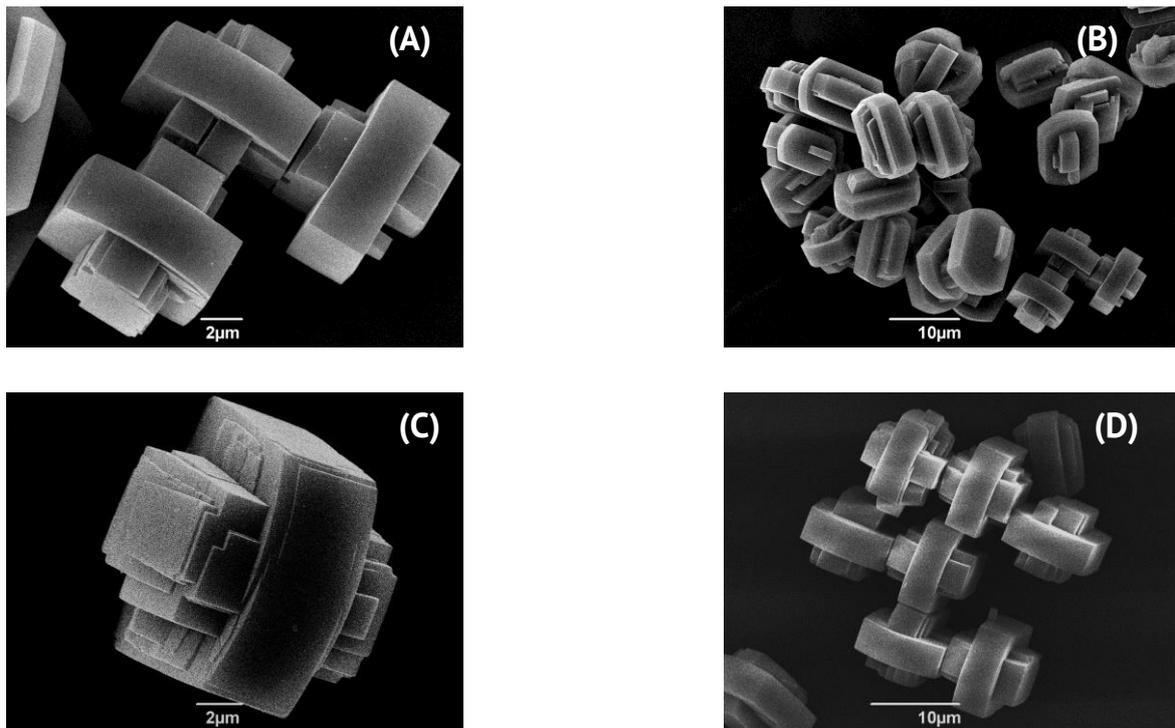


Abbildung 4.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $12 \times 7 \mu\text{m}$ bei einer Vergrößerung von $X = 2500$ (A) und $X = 400$ (B) und mit einer Partikelgröße von $14 \times 10 \mu\text{m}$ bei einer Vergrößerung von $X = 2500$ (C) und $X = 400$ (D).

Anhand von Abbildung 4.17 (C) konnte eine Partikelgröße von $14 \times 10 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Bei dieser Partikelgröße wurden ebenfalls Agglomerate gebildet, welche allerdings seltener beobachtet wurde als bei den bisher vermessenen Zeolithen.

Die größten synthetisierten Partikel des Zeolith ZSM-5 sind in Abbildung 4.18 abgebildet. Bei einer Vergrößerung von $X = 2500$ konnte eine durchschnittliche Partikelgröße von $28 \times 14 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Neben den überwiegend großen Partikeln kann bei einer stärkeren Vergrößerung (rechts) eine kleinere Partikelgröße von $17 \times 14 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Da diese Partikel allerdings nur vereinzelt auftreten, wurde hier eine durchschnittliche Partikelgröße von $28 \times 14 \mu\text{m}$ festgelegt.

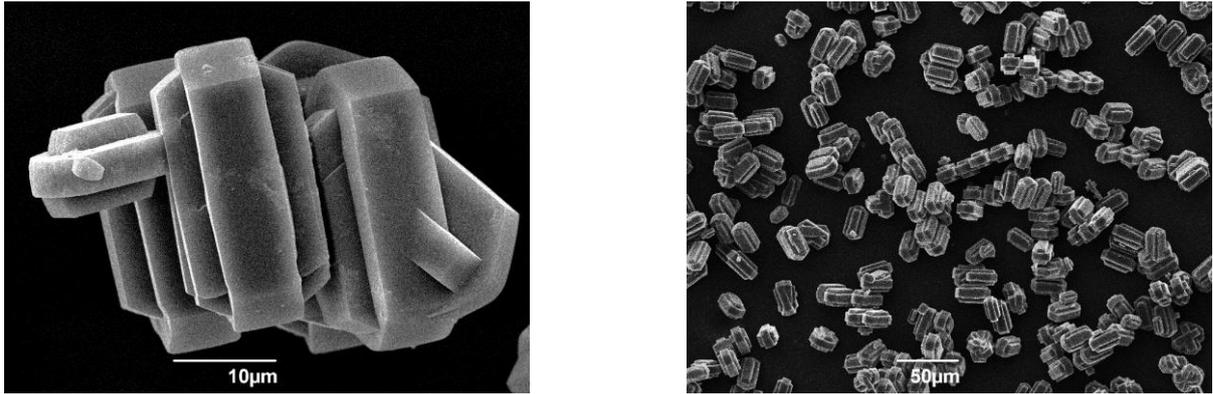


Abbildung 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $28 \times 14 \mu\text{m}$ bei einer Vergrößerung von $X = 2500$ (links) und $X = 400$ (rechts).

Stickstoff-Physisorption

In Kapitel 4.2.2 wurden die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von Zeolith ZSM-5 diskutiert und ihrem Typ nach IUPAC zugeordnet. Die Isothermen entsprechen alle demselben Typ I(a) und werden demnach hier nicht abgebildet. Die Auftragungen können dem Anhang 7.4 entnommen werden. Isothermen, die dem Typ I(a) zugeordnet werden, steigen bis zu einem ersten Knick an (Monolayer-Adsorption) und zeigen danach keinen Anstieg der Kurve vor, was bedeutet, dass keine Multilayer-Adsorption stattfindet. Die Isothermen von Zeolith ZSM-5 steigen etwas mehr an und deuten eine kleine Hysterese an. Der Verlauf erinnert an die Isothermen des Typ IV(a), welche mesoporösen Materialien zugeordnet werden können. Die Steigung und die Hysterese sind allerdings zu gering, um eine sichere Zuordnung zu Typ IV(a) zu erlauben, wodurch auch hier die Isothermen dem Typ I(a) zugeordnet werden. Dieser Typ Isotherme wird mikroporösem Material zugeordnet, welches viele, eng aneinander liegende Mikroporen ($d_p < \sim 1 \text{ nm}$) besitzt. [99] Die spezifischen Oberflächen und modalen Porendurchmesser von ZSM-5 mit unterschiedlichen Partikelgrößen können Tabelle 4.6 entnommen werden.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

Tabelle 4.6: Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Zeolith ZSM-5 mit variablen Partikelgrößen.

Partikelgröße [μm]	Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	Porenvolumen [$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$]
5x4	422	0,08
11x10	433	0,09
12x7	435	0,09
14x10	437	0,09
28x14	418	0,08

Die Zeolithe wurden für einen einfachen Vergleich miteinander in Tabelle 4.6 von groß nach klein geordnet. Mit der Ausnahme von einer Partikelgröße von 28x14 μm vergrößert sich die spezifische Oberfläche mit zunehmender Partikelgröße. Das Porenvolumen verändert sich innerhalb dieser Versuchsreihe nicht.

Thermogravimetrische Analyse

Der Gewichtsanteil an Kristallwasser der synthetisierten Zeolithe sowie der Koksgehalt nach 25 h Laufzeit wurden über thermogravimetrische Messungen bestimmt und sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Die graphischen Darstellungen der Messungen sind dem Anhang 7.5 zu entnehmen. In Abbildung 4.19 sind die Resultate der thermogravimetrischen Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ vor und nach der katalytischen Untersuchung dargestellt.

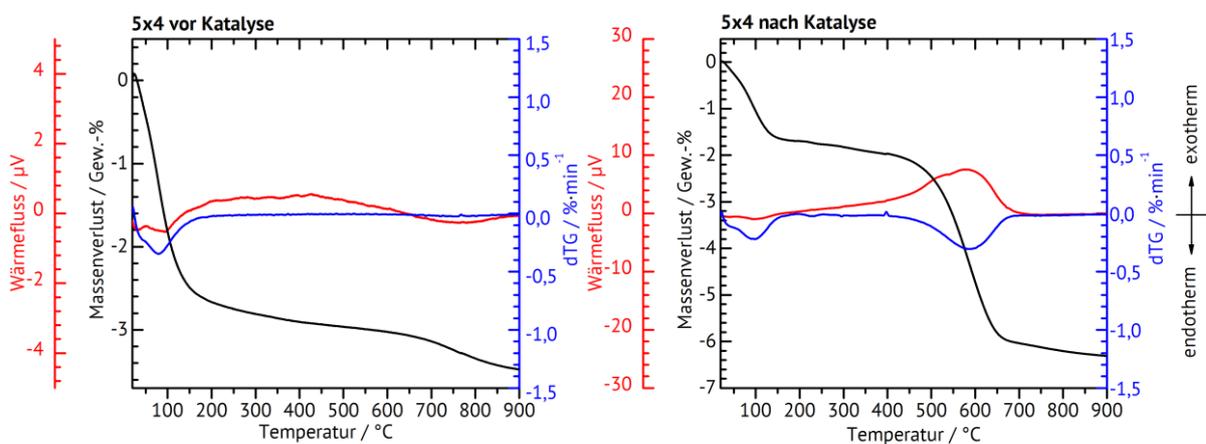


Abbildung 4.19: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

Beide Messungen wurden durchgeführt, um den Gehalt an Kristallwasser im Zeolithgerüst und um den Koksgehalt auf dem Katalysator zu bestimmen. Aus den thermogravimetrischen Messungen ergeben sich die Daten aus Tabelle 4.7. Der Gehalt an Kristallwasser im Zeolith verändert sich in dieser Messreihe nur geringfügig. Die gemessenen Gehalte an Koks auf den Katalysatoren nach 25 h Laufzeit bleiben mit Ausnahme von zwei Werten konstant. Beide Zeolithe ZSM-5 mit einer Partikelgröße von $5 \times 4 \mu\text{m}$ und $11 \times 10 \mu\text{m}$ bevorzugten innerhalb der ersten 3 h Laufzeit die Synthese von Aromaten ($Y > 20 \%$), was vermutlich eine Ursache für die hohe Koksbeladung ist. Die Ausbeute an BTX-Aromaten ist bei den anderen Zeolithen etwas geringer. Dies führt zu

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

einer geringeren Koksbeladung und schlussendlich zu einer langsameren Desaktivierung der aktiven Zentren.

Tabelle 4.7: Berechnete Gehalte an Kristallwasser und Koks der eingesetzten Zeolithen HZSM-5 nach einer Laufzeit von 25 h.

Partikelgröße [μm]	(Si/Al)_{Gel}	Kristallwassergehalt [Gew.-%]	Koksgehalt [Gew.-%]
5x4	40	2,7	4,4
11x10	40	3,1	4,3
12x7	40	2,9	2,4
14x10	40	3,4	2,7
28x14	40	3,4	2,

4.4 Einfluss des Si/Al-Verhältnisses

Die Überführung der Zeolithe in ihre saure Form ist ausschlaggebend, um ein großes Produktspektrum bei der Dehydratisierung von Ethanol zu erhalten. In diesem Kapitel wird die Azidität der Zeolithe über das Si/Al-Verhältnis angepasst. Je mehr Aluminium im Kristall eingebaut ist, umso geringer ist das Si/Al-Verhältnis und umso saurer ist der Zeolith. In diesem Kapitel wird die Dehydratisierung von Ethanol an Zeolith HZSM-57 und HZSM-22 mit jeweils einem Si/Al-Verhältnis von 30 und 40 (ZSM-57) und 30, 40, 60 und 80 (ZSM-22) untersucht. Hierbei werden die Veränderungen des Produktspektrums in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses untersucht und diskutiert. Die Zeolithe werden anschließend physikochemisch charakterisiert.

4.4.1 Auswertung der gaschromatographischen Analysen

In Abbildung 4.20 ist das Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-57 mit einem Si/Al-Verhältnis von 30 und 40 bei der Dehydratisierung von Ethanol schematisch dargestellt.

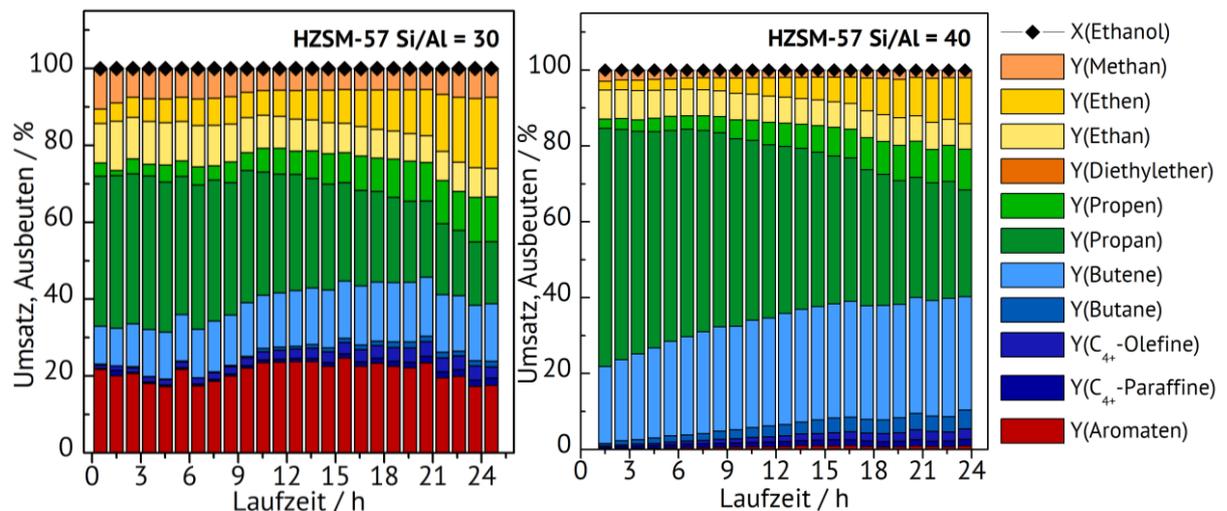


Abbildung 4.20: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-57 mit einem Si/Al-Verhältnis von 30 (links), und 40 (rechts). Reaktionsbedingungen: $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F(\text{N}_2) = 21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p(\text{Ethanol}) = 30\text{ kPa}$, $m(\text{Kat}) = 500\text{ mg}$.

Bei beiden Reaktionen wird Ethanol, wie in Kapitel 2.3.2 berechnet, beinahe zu 100 % umgesetzt. Beide Katalysatoren synthetisieren geringe Mengen an Methan, Ethan und Ethen. Bis zu einer Laufzeit von 15 h werden hohe Ausbeuten an Propan beobachtet, die im Laufe der Zeit abnehmen. Beide Katalysatoren begünstigen die Synthese von nahezu denselben Produkten. Beispielsweise wurde bei einem Si/Al-Verhältnis von 30 mehr Methan synthetisiert und eine hohe Ausbeute an BTX-Aromaten gefunden, was bei einem Si/Al-Verhältnis von 40 nicht beobachtet wurde. Bei einem höheren Si/Al Verhältnis wurden hingegen mehr Propan und Butenen nachgewiesen.

Bei der Charakterisierung von Zeolith ZSM-57 fällt auf, dass das Si/Al Verhältnis 30 nicht überschritten werden konnte. Obwohl die Synthese mehrmals mit einem Si/Al Verhältnis von 40 im Gel wiederholt wurde, konnten nur Si/Al-Verhältnisse von maximal 30 bestimmt werden. In der Literatur konnten auch keine Synthesen zu Zeolith ZSM-57 mit einem bestimmten Si/Al-Verhältnis von 40 gefunden werden, was zu dem Schluss führt, dass Zeolith ZSM-57 nur in einem Verhältnis von maximal 30 synthetisiert werden kann. Die Produktspektren in Abbildung 4.20 unterscheiden sich allerdings, obwohl die Katalysatoren beide von derselben Art sind. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Katalysatoren zeigen, dass beide Katalysatoren andere Partikelgrößen haben. Nach den Untersuchungen von Lange et al. vergrößert sich die Partikelgröße bei steigendem Si/Al-Verhältnis. [130] Um dies zu bestätigen wurde das Si/Al-Verhältnis an einem weiteren Zeolith, ZSM-22, untersucht. Dies wird im Folgenden diskutiert.

Im Vergleich zu Zeolith ZSM-57 besteht Zeolith ZSM-22 aus einem eindimensionalem Porensystem. Das Produktspektrum sollte sich demnach in Richtung der linearen, leichten Kohlenwasserstoffe verschieben. Die Resultate der katalytischen Untersuchungen sind in Abbildung 4.21 aufgetragen.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

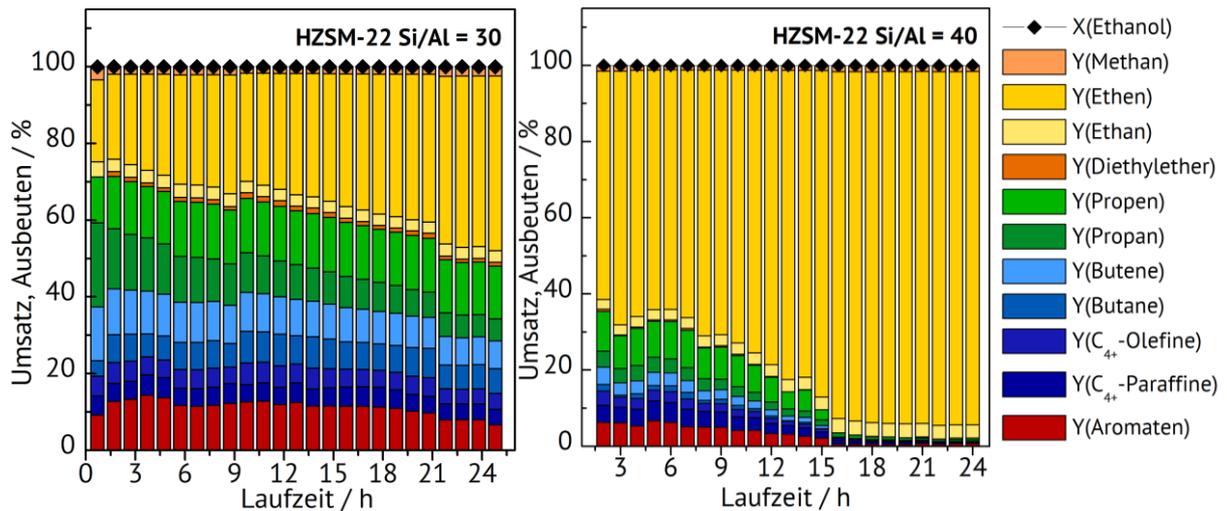


Abbildung 4.21: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al-Verhältnis von 30 (links), und 40 (rechts).
 Reaktionsbedingungen: $T = 450\text{ °C}$, $F(N_2) = 21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p(\text{Ethanol}) = 30\text{ kPa}$, $m(\text{Kat}) = 500\text{ mg}$.

Auch beim Einsatz von Zeolith HZSM-22 als Katalysator wird Ethanol fast zu 100 % umgesetzt. Im Vergleich zu den Ausbeuten, die an Zeolith HZSM-5 und Zeolith HZSM-57 gemessen wurden, ist die Ausbeute von Ethen viel höher. Die erhöhte Ausbeute an Ethen kommt durch das eindimensionale Porensystem von Zeolith HZSM-22 zustande. Bei einem Si/Al-Verhältnis von 30 ist Ethen zwar das Hauptprodukt, es werden bei diesem Katalysator allerdings auch Propen, BTX-Aromaten, Propan und Butene in relativ hoher Ausbeute hergestellt. Bei einem Si/Al-Verhältnis von 40 wird ab einer Laufzeit von 15 h ausschließlich Ethen synthetisiert. Bis zu einer Laufzeit von 15 h wird neben Ethen am meisten Propen und BTX-Aromate hergestellt. Beide Katalysatoren dehydratisieren Ethanol primär zu Ethen. Ein Si/Al-Verhältnis von 30 bietet allerdings ein diverseres Produktspektrum dar. In Abbildung 4.22 werden die Produktspektren von Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al-Verhältnis von 60 und 80 miteinander verglichen.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

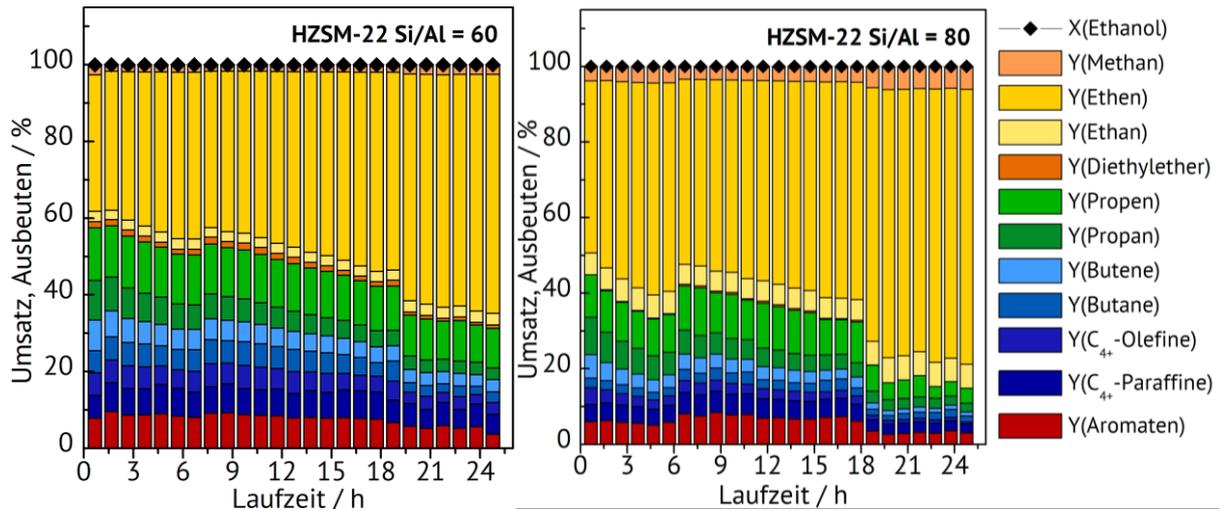


Abbildung 4.22: Laufzeitverhalten von Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al-Verhältnis von 60 (links), und 80 (rechts). Reaktionsbedingungen: $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $F(\text{N}_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $p(\text{Ethanol}) = 30 \text{ kPa}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$.

Beide Zeolithe HZSM-22 mit einem Si/Al Verhältnis von 60 und 80 setzen Ethanol zu 100 % um. Die Produktspektren der beiden Reaktionen ähneln sich: das Hauptprodukt ist auch bei diesen Zeolithen Ethen. Bei einem Si/Al-Verhältnis von 60 wird Diethylether synthetisiert und es wurden höhere Ausbeuten an Butenen, C_{4+} -Olefinen und BTX Aromaten gemessen. Bei einem Si/Al-Verhältnis von 80 werden mehr Methan und Ethan synthetisiert. Bei einer Laufzeit von 8 h – 18 h findet eine Veränderung im Produktspektrum bei fast allen Laufzeitmessungen statt. Diese Messungen wurden mehrmals wiederholt, zeigten aber immer wieder dasselbe Phänomen, ausschließlich für Zeolith HZSM-22. Trotz mehrfacher Suche wurde in der Literatur keine Erklärung für diese Verschiebung im Produktspektrum gefunden.

Bei den Laufzeitmessungen an Zeolith HZSM-22 mit steigenden Si/Al-Verhältnissen konnten sichtbare Unterschiede beobachtet werden: bei steigendem Si/Al-Verhältnis werden mehr Ethen und weniger länger-kettige Kohlenwasserstoffe synthetisiert. Die Azidität eines Zeolithen kann über das Si/Al-Verhältnis angepasst werden, wobei die Menge von Aluminium im Gerüst die Anzahl der Brønsted-sauren Zentren beeinflusst. Die

Ausbeute an längerkettigen Kohlenwasserstoffen nimmt hier bei steigendem Si/Al-Verhältnis ab. Bei Abnahme der Azidität des Zeolithen sinkt die Adsorptionsstärke der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche. Durch eine verkürzte Adsorption an der Katalysatoroberfläche ist die Wahrscheinlichkeit also geringer, dass längerkettige Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden. Das Kettenwachstum nimmt daher mit steigendem Si/Al-Verhältnis ab.

Bei Zeolith ZSM-22 konnte ebenfalls ein Zusammenhang zwischen dem Si/Al-Verhältnis und der Partikelgröße festgestellt werden. Bei steigendem Si/Al-Verhältnis nimmt die Partikelgröße zu. Dies erschwert eine eindeutige Zuordnung für die Abhängigkeit des Produktspektrums. Anhand dieser Resultate kann allerdings zusammengefasst werden, dass die Reaktion am meisten vom Si/Al-Verhältnis des Zeolithen oder von der Partikelgröße des Katalysators abhängig ist. Anhand dieser Variablen kann das erwünschte Produktspektrum vielfältig modifiziert und angepasst werden.

4.4.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Röntgen-Pulverdiffraktogramme

In Abbildung 4.23 sind die Diffraktogramme von Zeolith ZSM-57 mit einem Si/Al-Verhältnis von 30 und 40 im Vergleich zum Literaturdiffraktogramm aufgetragen. Die Werte der Si/Al-Verhältnisse beziehen sich hier auf die des Gels, nicht auf die mittels Atomabsorptionsspektroskopie gemessenen Werte. Beide Diffraktogramme zeigen, dass Zeolith ZSM-57 synthetisiert wurde. Im Vergleich zum Literaturdiffraktogramm wurden bei den Winkeln von $2\theta = 20,79^\circ$ und $26,58^\circ$ zusätzliche Signale beobachtet. Beide Reflexe sind Gismondin zuzuordnen. [131] Trotz Anpassung der Reaktionsparameter konnte kein phasenreiner Zeolith ZSM-57 erhalten werden.

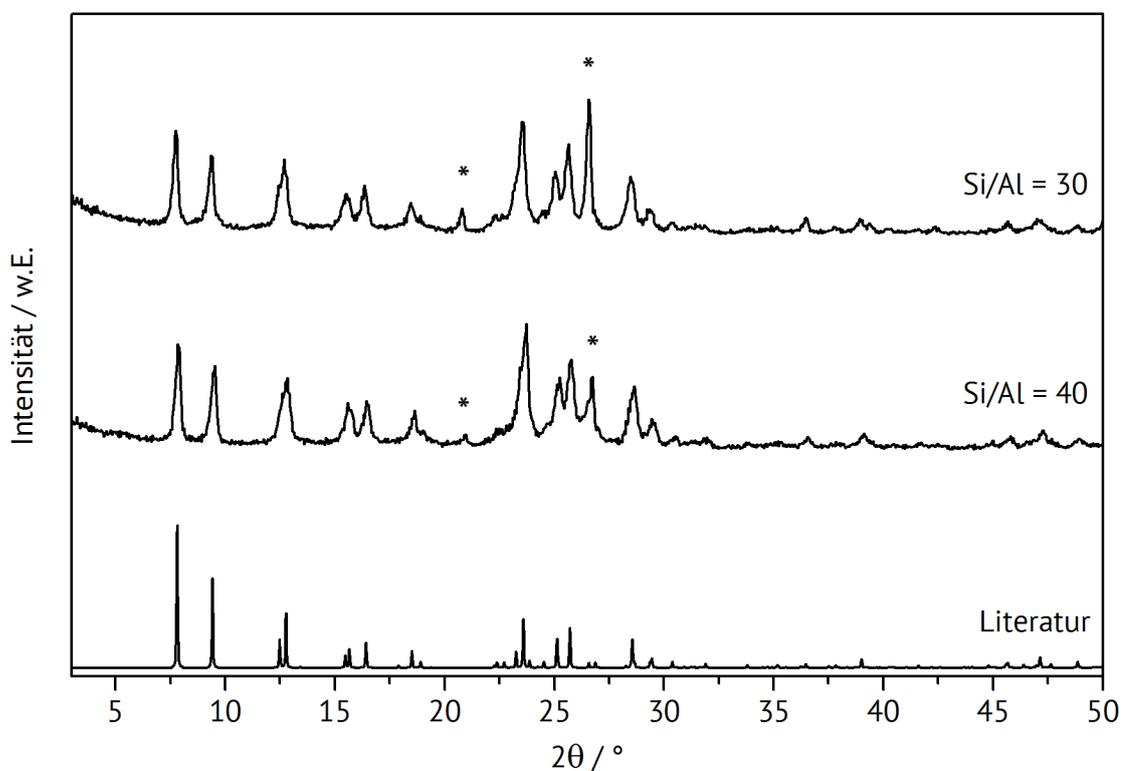


Abbildung 4.23: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-57 mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis im Vergleich zum Literaturdiffraktogramm. [73]

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-22 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen sind in Abbildung 4.24 aufgetragen. Im Vergleich zum Literaturdiffraktogramm konnten hier keine Fremdphasen beobachtet werden. Demnach wurden alle, in dieser Arbeit synthetisierten, Zeolithe ZSM-22 phasenrein hergestellt.

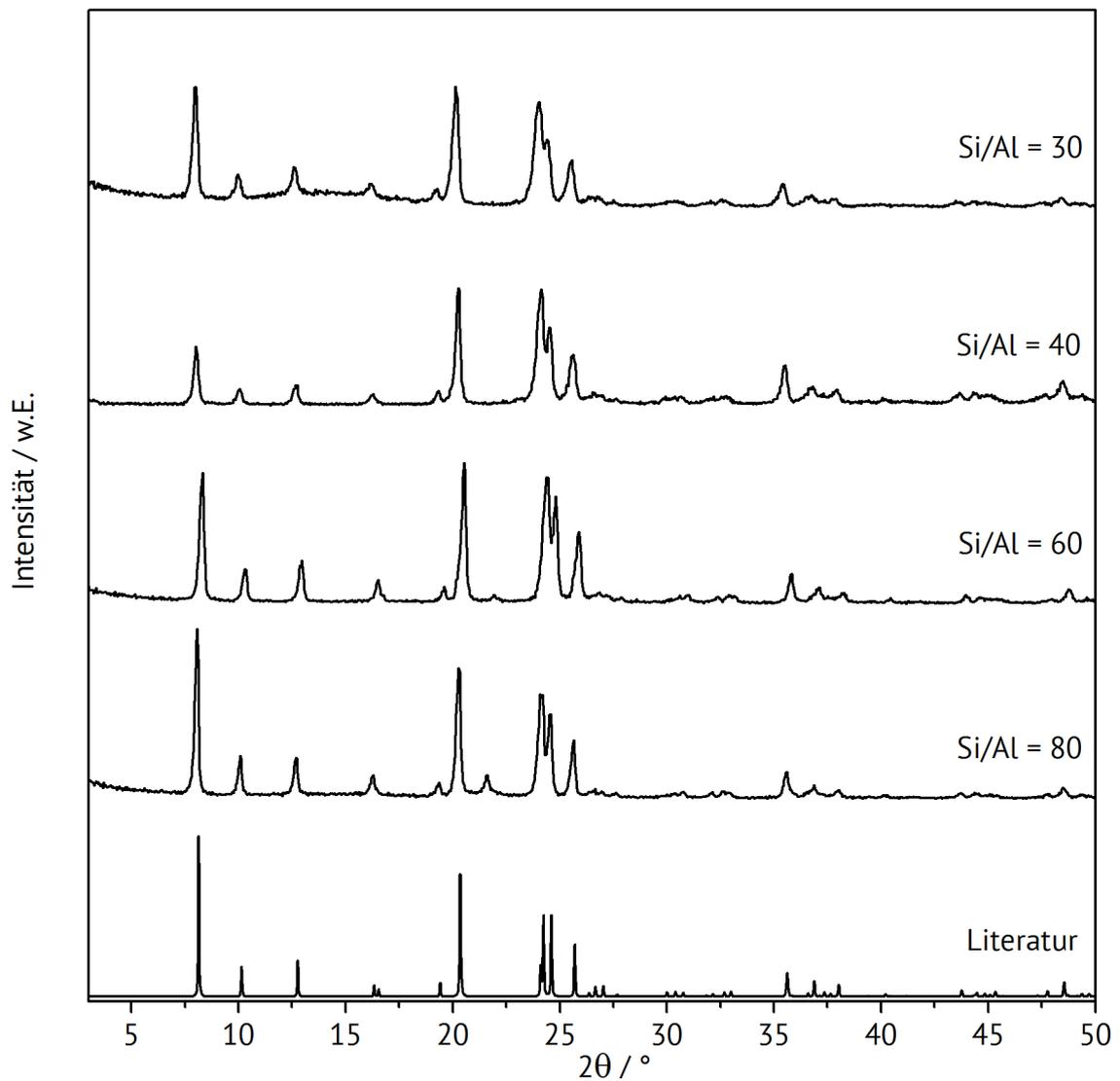


Abbildung 4.24: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-22 mit unterschiedlichem Si/Al Verhältnis im Vergleich zum Literaturdiffraktogramm. [73]

Rasterelektronenmikroskopie

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Zeolith ZSM-57 ist die Kristallstruktur gut erkennbar (Abbildung 4.25). Zeolith ZSM-57 ist aus sehr kleinen Kristallen aufgebaut, die agglomerieren und sich zu größeren, mehreckigen Platten zusammenlagern. Obwohl ein unterschiedliches Si/Al-Verhältnis angesetzt wurde, kristallisierten beide Ansätze von Zeolith ZSM-57 mit ähnlichem Si/Al-Verhältnis aus. Demnach sollte die Partikelgröße sich nicht stark verändern, was auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen ist.

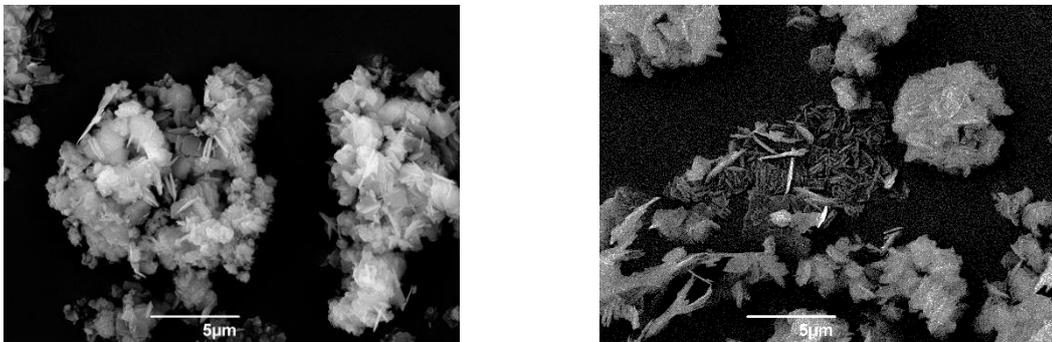


Abbildung 4.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-57 mit $\text{Si/Al} = 30$ (links) und $\text{Si/Al} = 40$ (rechts) im Gel bei einer Vergrößerung von jeweils $X = 2500$.

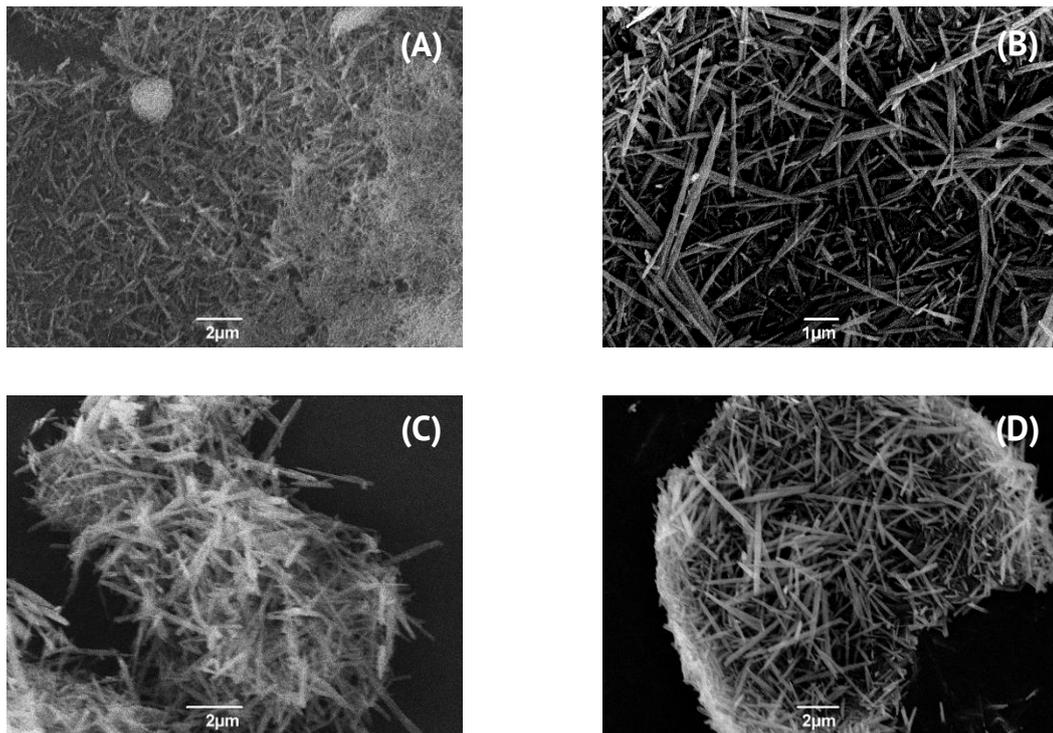


Abbildung 4.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-22 mit einem $\text{Si}/\text{Al} = 30$, $X = 6000$ (A), $\text{Si}/\text{Al} = 40$, $X = 10000$ (B), $\text{Si}/\text{Al} = 60$, $X = 8000$ (C) und $\text{Si}/\text{Al} = 80$, $X = 6000$ (D).

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-22 sind Abbildung 4.26 zu entnehmen. Zeolith ZSM-22 besteht aus nadelförmigen Kristallen wobei die Partikelgröße je nach Si/Al -Verhältnis variiert. Die Partikelgrößen wurden mithilfe der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt, wobei jeweils eine gemittelte Partikelgröße berechnet wurde. Die berechneten Werte sind Tabelle 4.9 zu entnehmen (s. S. 124).

Stickstoff-Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von Zeolith HZSM-57 und HZSM-22 mit jeweils einem Si/Al-Verhältnis von 30 sind in Abbildung 4.27 dargestellt und ihren Typ nach IUPAC klassifiziert.

Die Stickstoff-Physisorptionsisotherme von Zeolith HZSM-57 kann dem Typ II zugeordnet werden. Die Isothermen von Zeolith HZSM-57 entsprechen alle demselben Typ II und werden demnach hier nicht abgebildet. Die Auftragungen können dem Anhang 7.4 entnommen werden. Physisorptionsisothermen des Typs II steigen bis zu einem ersten Knick an (Monolayer Adsorption) und steigen nach diesem Punkt weiterhin, was auf eine Multilayer Adsorption hindeutet. Der Übergang von Monolayer zu Multilayer Adsorption verläuft bei diesem Typ an Isotherme unscheinbarer als bei anderen Isothermen. Bei einem Druck von $\left(\frac{p}{p_0}\right) = 1$ scheint die Multilayer Adsorptionsschicht weiterhin zuzunehmen. Dieser Verlauf ist auch bei den Physisorptionsisothermen von Zeolith HZSM-22 zu beobachten und beide Effekte sind auf Kondensation von Stickstoff in den Poren des Katalysators zurückzuführen.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

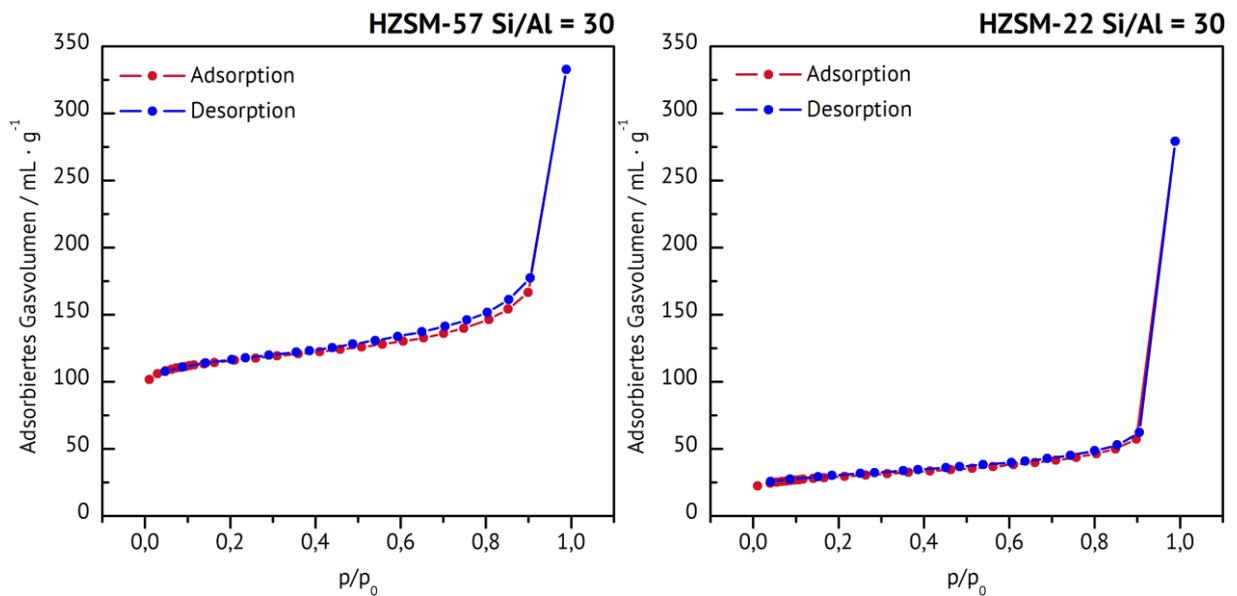


Abbildung 4.27: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Zeolith HZSM-57 (links) und Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al Verhältnis von 30 (rechts).

Die Isothermen von Zeolith HZSM-22 sind stärker abgeflacht als die von Zeolith HZSM-57 und werden demnach Typ I(a) zugeordnet. Auch hier, entsprechen alle gemessenen Physisorptionsisothermen von Zeolith HZSM-22 demselben Typ und sind im Anhang 7.4 hinterlegt. Isothermen, die allgemein dem Typ I zugeordnet werden, steigen bis zu einem ersten Knick an (Monolayer-Adsorption) und zeigen danach keine große Steigung der Kurve mehr, was darauf hindeutet, dass keine Multilayer-Adsorption stattfindet. [99] Aus den gemessenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen können die spezifischen Oberflächen und modalen Porendurchmesser von Zeolith HZSM-57 und HZSM-22 anhand der BJH-Methode (Barrett, Joyner, Halenda) berechnet werden. [102] Die Resultate dieser Berechnungen können Tabelle 4.8 entnommen werden.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

Tabelle 4.8: Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Zeolith HZSM-57 und HZSM-22 mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis.

$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{Gel}}$	Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Porenvolumen [$\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$]
HZSM-57		
30	446	0,19
40	304	0,16
HZSM-22		
30	105	0,08
40	207	0,08
60	255	0,07
80	298	0,07

Thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 4.28 sind die Resultate der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-57 vor (links) und nach (rechts) einer katalytischen Untersuchung von 25 h Laufzeit graphisch dargestellt. Die Auftragungen der thermogravimetrischen Messungen von Zeolith HZSM-57 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) und HZSM-22 sind im Anhang 7.5 hinterlegt.

Bei einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ ist in beiden Darstellungen ein endothermer Massenverlust zu beobachten, was auf Wasser im Zeolithkristall zurückzuführen ist (Abbildung 4.28). Ab einer Temperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ wird Koks in Form von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen abgebrannt, was sich in einer exothermen Massenabnahme erkennbar macht. [127] Die jeweils bestimmten Gehalte an Kristallwasser und Koks sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

4. Untersuchung der Dehydratisierung von Ethanol

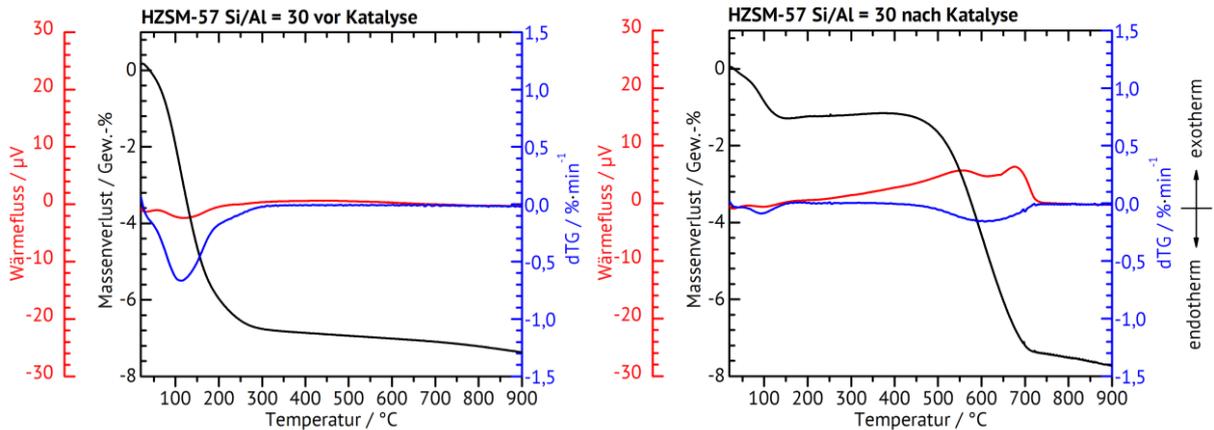


Abbildung 4.28: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-57 mit einem Si/Al Verhältnis von 30 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

Tabelle 4.9: Berechnete Partikelgrößen und Gehalte an Kristallwasser und Koks von den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-57 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen nach einer Laufzeit von 25 h.

$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{Gel}}$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{AAS}}$	Partikelgröße [μm]	Kristallwassergehalt [Gew.-%]	Koksgehalt [Gew.-%]
ZSM-57				
30	28	1,7x1,4	6,8	6,1
40	23	1,4x1,2	4,8	4,9
ZSM-22				
30	30	1,8x0,2	3,6	4,4
40	48	4,4x0,3	3,6	4,3
60	57	4,7x0,4	2,2	2,4
80	89	4,7x0,4	1,6	2,7

Die Partikelgrößen von Zeolith ZSM-57 unterscheiden sich nur minimal. Obwohl für beide Zeolithe unterschiedliche Si/Al-Verhältnisse angesetzt wurden, konnten diese mit AAS Messungen nicht bestätigt werden. Bei beiden Ansätzen liegt das Si/Al-Verhältnis unter 30. Zeolith ZSM-57 konnte nicht mit einem Si/Al-Verhältnis über 30 synthetisiert werden. Aus Tabelle 4.9 kann ein Zusammenhang zwischen den berechneten Partikelgrößen und dem Si/Al Verhältnis festgestellt werden. Hierbei sollte allerdings beachtet werden, dass die Partikel überwiegend als Agglomerate vorliegen. Die berechneten Größen für diese Agglomerate liegen bei beiden Ansätzen bei einer Länge und Breite von 7,7 nm x 4,9 nm ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{AAS}} = 23$) und 7,7 nm x 2,7 nm ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{AAS}} = 28$).

Beim Vergleich der Partikelgrößen von ZSM-22 mit variablen Si/Al-Verhältnissen miteinander fällt auf, dass die Partikelgröße bei einem Si/Al-Verhältnis von 30 die kleinste der Versuchsreihe ist. Ab einem Si/Al-Verhältnis von 60 verändert sich die Partikelgröße nur noch minimal. Asensi et al. haben 1998 eine Untersuchung der Partikelgrößen unter Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses durchgeführt und konnten einen deutlichen Trend erkennen. [132] Bei einer Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses erhöht sich die Partikelgröße. Der Unterschied zwischen den unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen und Partikelgrößen konnte auch hier beobachtet werden: die Partikelgröße vergrößert sich mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis. In dieser Arbeit konnte bei Zeolith HZSM-22 ab einem Si/Al-Verhältnis von 60 keine Erhöhung der Partikelgröße mehr beobachtet werden.

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

Nach der Optimierung der Dehydratisierung von Ethanol wird die Dehydrierung von Ethan genauer betrachtet. Ziel war, die Ausbeuten der Olefine zu erhöhen. In diesem Kapitel wird zunächst untersucht, welche Faktoren die Reaktion am meisten beeinflussen. Anschließend werden die idealen Reaktionsbedingungen bestimmt und die Katalysatoren anhand geeigneter Eigenschaften ausgewählt sowie auf die Reaktion entsprechend angepasst, um die Ausbeuten der leichten Olefine so weit wie möglich zu erhöhen. Die Katalysatoren werden schließlich auf ihre katalytische Aktivität untersucht und physikochemisch charakterisiert.

5.1 Bedeutung der Katalysatorazidität

In Kapitel 2.4.2 wurde die optimale Reaktionstemperatur für die simultane Herstellung von Ethen und Propen bei der Dehydrierung von Ethan theoretisch bestimmt. Im Gegensatz zur Dehydratisierung von Ethanol, bietet diese Reaktion nicht viel Spielraum bei der Variation der Reaktionstemperatur. Bei zu hohen Temperaturen wird weniger Propen synthetisiert, während bei geringeren Temperaturen zu wenig Ethen synthetisiert wird. Die Herstellung von Ethen ist allerdings ausschlaggebend für die anschließende Oligomerisierung zu länger-kettigen Olefinen. Es ist in diesem Fall indifferent, ob Ethen zum Beispiel zu Butenen oligomerisiert oder zuerst in $-CH_2-$ Bausteine gespalten wird und anschließend zu länger-kettigen Olefinen weiterreagiert; beide Reaktionen können ohne Ethen nicht ablaufen. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die Reaktionstemperatur nicht angepasst.

Neben den thermodynamischen Hürden spielt die Wahl des Katalysators eine ausschlaggebende Rolle bei der Produktverteilung der Dehydrierung von Alkanen. Laut J. J. H. B. Sattler et al. und Z. Nawaz et al. erhöht die Anwesenheit von sauren

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

Katalysatoren bei einer nicht-oxidativen Dehydrierung von Alkanen die Bildung von Nebenprodukten. [1,15] Eine gezielte Dehydrierung zu den korrespondierenden Alkenen wird demnach durch den Einsatz von aziden Katalysatoren erschwert. Laut dieser Aussage wäre es nicht sinnvoll, die synthetisierten Zeolithe mit Ammoniumnitrat und anschließender thermischer Behandlung in ihre saure Form zu überführen. Da diese Aussage sich nicht eindeutig auf Zeolithe bezieht, soll die folgende Versuchsreihe überprüfen, ob der Ionenaustausch der Zeolithe ausschlaggebend für die Herstellung von Alkenen ist.

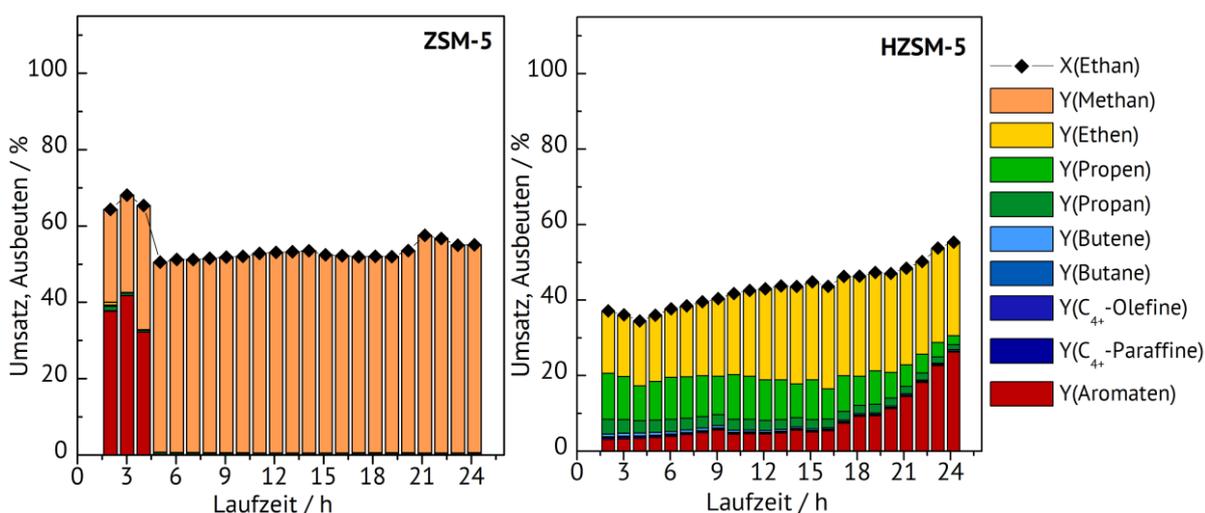


Abbildung 5.1: Laufzeitverhalten für Zeolith ZSM-5 und Zeolith HZSM-5 mit $Si/Al = 40$. Reaktionsbedingungen: $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $F(N_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $F(\text{Ethan}) = 9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$.

Laut den Berechnungen aus Kapitel 2.4.2 sollte der Umsatz von Ethan bei einer Temperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 50 % liegen. Beide Katalysatoren konnten jeweils einen gemittelten Umsatz von Ethan von ungefähr 50 % vorzeigen, wobei der Umsatz bei Zeolith ZSM-5 im Durchschnitt um 5 % höher ist. Der Umsatz von Ethan ist beim Einsatz von Zeolith ZSM-5 nicht konsistent. Die ersten drei Messungen zeigen einen erhöhten Umsatz an, der nach 5 h Laufzeit sinkt und dann im Laufe der Zeit langsam steigt. Die ersten drei Messungen zeigen zudem eine hohe Ausbeute an Aromaten, mit Methan als Nebenprodukt. Nach 5 h Laufzeit wird ausschließlich Methan synthetisiert.

Der Umsatz von Ethan ist beim Einsatz von Zeolith HZSM-5 nach 1 h Laufzeit zwar geringer, steigt aber im Laufe der Zeit stetig an und erreicht nach 25 h 55 %. Die Katalysatoren wurden in dieser Arbeit über eine Laufzeit von 25 h untersucht. Es ist möglich, dass der Umsatz bei diesem Katalysator mit längerer Laufzeit noch höher werden könnte. Die Hauptprodukte sind bei dieser Reaktion Ethen und BTX-Aromaten, wobei die Ausbeuten dieser Verbindungen im Laufe der Zeit abnehmen. Neben diesen Kohlenwasserstoffen wird zusätzlich Propen und wenig Propan synthetisiert, deren Ausbeuten allerdings im Laufe der Zeit abnehmen. Beim Vergleich der Produktspektren der Katalysatoren, fällt auf, dass die saure Form von Zeolith ZSM-5 ein größeres Produktspektrum zeigt. Im Gegensatz zu den Erkenntnissen von J. J. H. B. Sattler et al. und Z. Nawaz et al. ist bei dieser Reaktion die saure Form des Zeolithen grundlegend für die Synthese von längerkettigen Alkenen und Aromaten. [1,13,15]

Um diese Vermutung zu bestätigen, wird die Reaktion an einem Platin beladenem Zeolith ZSM-5 wiederholt. Laut J. J. H. B. Sattler et al. soll der Zusatz von Promotoren die Bildung von Nebenprodukten unterdrücken. [1] Platin ist einer der bekanntesten und am meisten in der Industrie eingesetzten Hydrierungs- und Dehydrierungspromotoren. Es ist das einzige Edelmetall, das aufgrund seiner überlegenen Aktivierung von paraffinen C-H-Bindungen und seiner geringen Aktivität zu C-C-Spaltungen für kommerzielle Anwendungen verwendet wird. [1] S. Zhang konnte 2010 bereits nachweisen, dass ein Platin-beladener Zeolith ZSM-5 Propan selektiv zu Propen dehydrieren kann. [45] In Abbildung 5.2 sind die Resultate der Laufzeitmessung der Dehydrierung von Ethan an Platin beladenem Zeolith ZSM-5 und HZSM-5 graphisch dargestellt.

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

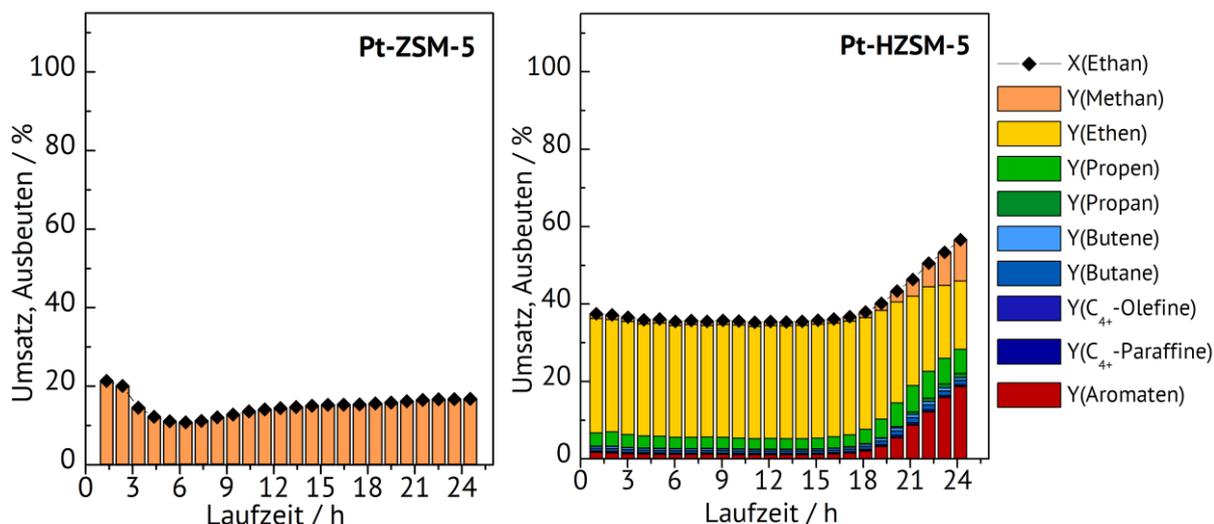


Abbildung 5.2: Laufzeitverhalten für Zeolith Pt-ZSM-5 und Zeolith Pt-HZSM-5 mit $Si/Al = 40$. Reaktionsbedingungen: $T = 650 \text{ } ^\circ\text{C}$, $F(N_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $F(\text{Ethan}) = 9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$, Beladung an Platin: 0,5 Gew.-%.

Der mit Platin imprägnierte Zeolith ZSM-5 synthetisiert ausschließlich Methan mit einem durchschnittlichen Umsatz von Ethan von 18 %. Beim Einsatz von Zeolith Pt-HZSM-5 ist der Umsatz von Ethan mit 40 % wesentlich höher. Der Umsatz steigt im Laufe der Zeit, was auf eine Erhöhung der Methan- und Aromatenausbeute zurückzuführen ist. Das Hauptprodukt ist bei dieser Dehydrierung Ethen und es wird wenig Propen synthetisiert. Nach 19 h Laufzeit nimmt die Ausbeute von Ethen ab und es werden überwiegend BTX-Aromaten synthetisiert. Die Veränderung des Produktspektrums ist auf die Verkokung des Katalysators zurückzuführen, die Erhöhung des Umsatzes auf die erhöhte Synthese von Methan und Aromaten.

Auch hier zeigt der Vergleich der beiden Zeolithe die Signifikanz des Ionenaustauschs. Der platinbeladene Zeolith HZSM-5 zeigt ein breites Produktspektrum, während Zeolith Pt-ZSM-5 ausschließlich Methan synthetisiert. Die Anwesenheit eines Promotors hat in diesem Fall das Produktspektrum nicht nur verändert, sondern sogar den Umsatz von Ethan stark verringert. Der Zusatz von Platin an der sauren Form von Zeolith ZSM-5 erhöht die Ausbeute von Ethen, verringert dafür allerdings die Ausbeute an Propen.

Der Umsatz ist auch hier kleiner im Vergleich zum Umsatz von Ethan, der an Zeolith HZSM-5 gemessen wurde. Es ist möglich, dass der Zusatz von Platin als Promotor bei dieser Reaktion nicht das erwünschte Produktspektrum ermöglichen kann. Dennoch zeigt auch dieser Vergleich, dass die saure Form der Zeolithe wichtig ist, um ein diverses Produktspektrum zu erhalten. In den folgenden Kapiteln werden daher sowohl das Trägergas als auch die Wahl der Promotoren genauer untersucht, um die Ausbeuten an leichten Olefine weiter zu erhöhen.

5.1.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Röntgen-Pulverdiffraktogramme

Zeolith ZSM-5 wurde bereits in Kapitel 4.2 charakterisiert und die Kristallinität nachgewiesen. In diesem Kapitel wurde Zeolith ZSM-5 ionenausgetauscht und anschließend mit Platin beladen. Die Diffraktogramme sind zum Vergleich in Abbildung 5.3 abgebildet.

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme spiegeln jeweils das charakteristische Beugungsmuster von Zeolith ZSM-5 wieder. Die charakteristischen Reflexe zur Identifizierung des Typs MFI stimmen mit den Reflexen des Literaturdiffraktogramms überein. Bei allen synthetisierten Zeolithen ZSM-5 konnten keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden, was die Anwesenheit von Fremdphasen ausschließt. Die Diffraktogramme von Zeolith ZSM-5 und HZSM-5 unterscheiden sich nicht. Die Diffraktogramme der platinbeladenen Zeolithe weisen kleine Intensitäten der Reflexe auf. Dieser Effekt wurde bereits beim Ionenaustauschen mit Metallen beobachtet und hat keinen Einfluss auf die Kristallinität oder Kristallstruktur der Zeolithe. Die Intensität kann wiederhergestellt werden, indem ein Ionenaustausch mit Natriumchlorid das Platin aus dem Kristallgerüst entfernt.

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

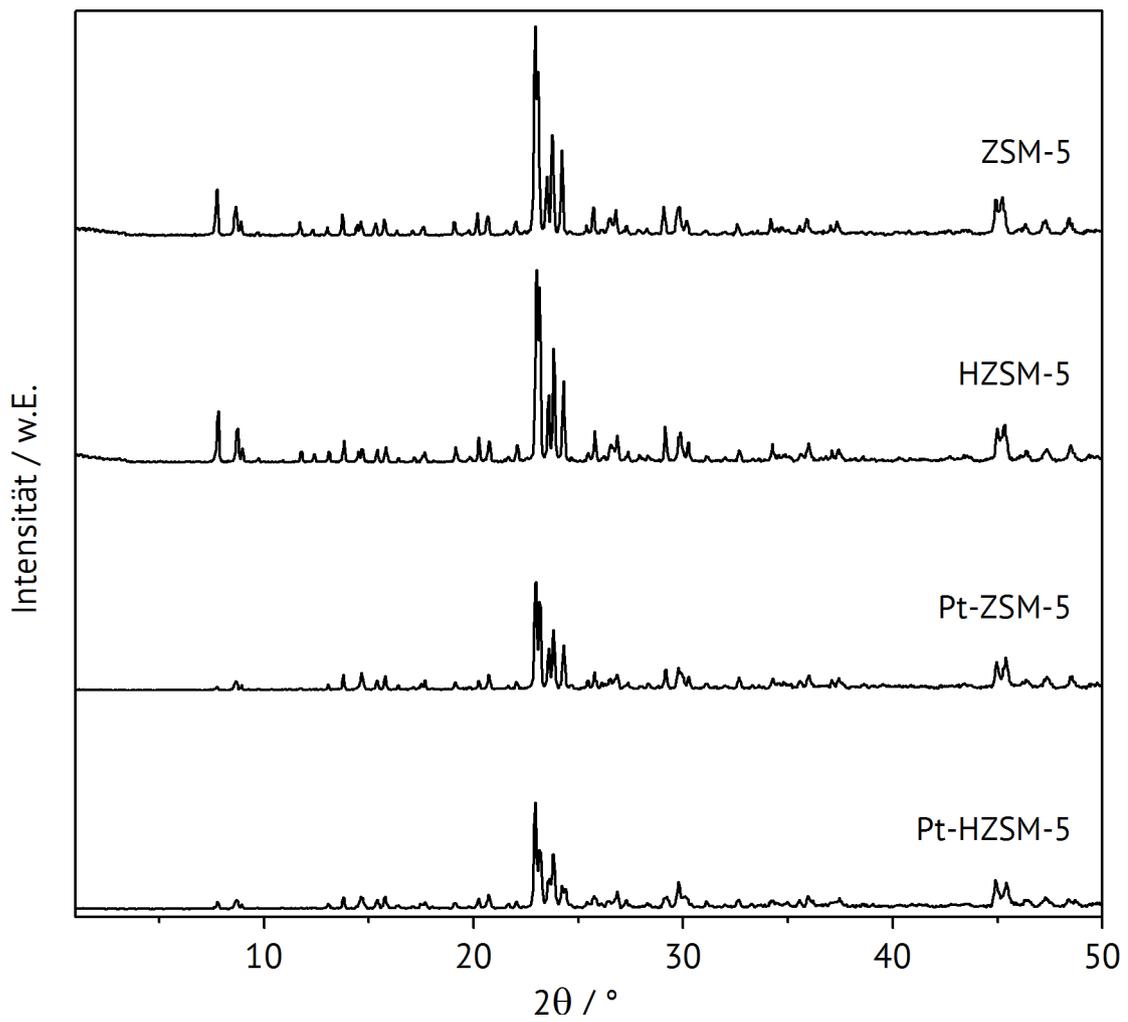


Abbildung 5.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith ZSM-5 und HZSM-5 im Vergleich zu den Zeolithen Pt-ZSM-5 und Pt-HZSM-5 mit $Si/Al = 40$.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

In Abbildung 5.4 sind die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den Zeolithen ZSM-5, HZSM-5, Pt-ZSM-5 und Pt-HZSM-5 graphisch dargestellt. Bei beiden Abbildungen ist die typische Kristallstruktur von Zeolith ZSM-5 erkennbar, wobei zwei hexagonale ineinander verwachsene Prismen orthogonal zueinanderstehen. Nach einem Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat verliert Zeolith ZSM-5 an Kristallinität. Der Zeolith ist immer noch kristallin, allerdings sind jetzt kleinere Partikel auf der Oberfläche zu erkennen.

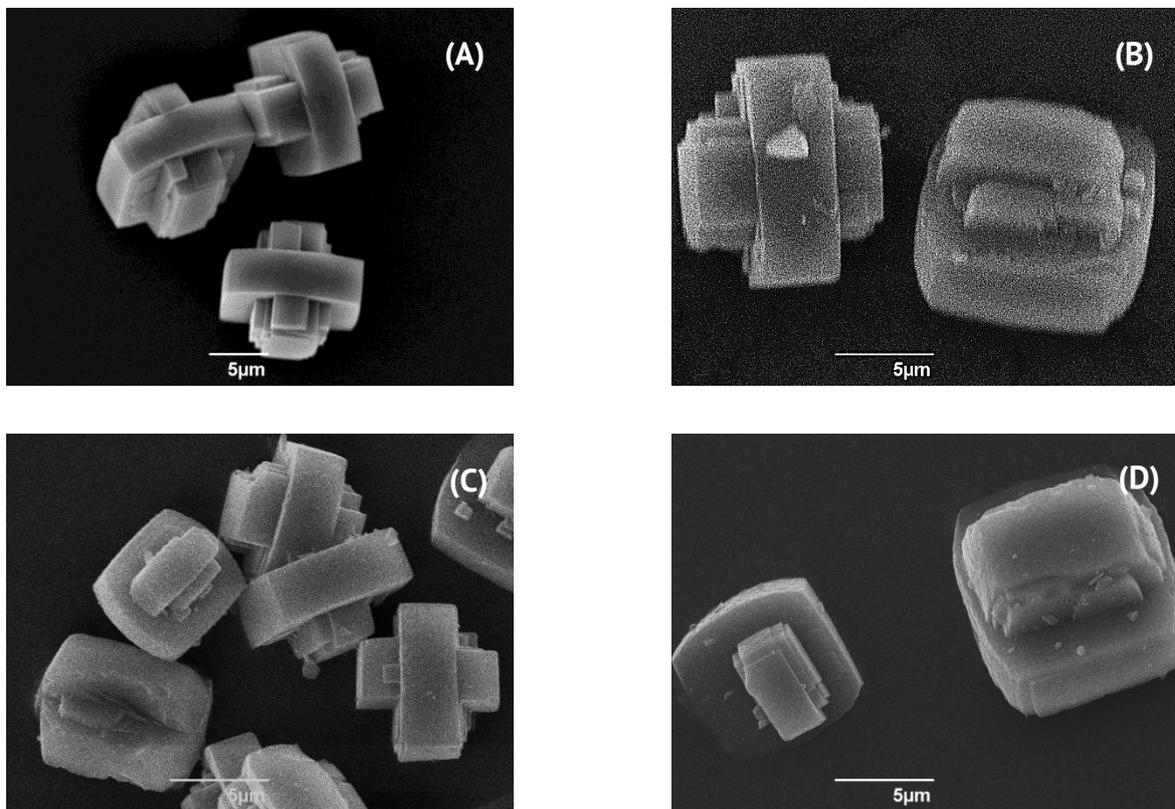


Abbildung 5.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 (A), HZSM-5 (B), Pt-ZSM-5 (C) und Pt-HZSM-5 (D) bei einer Vergrößerung von jeweils $X = 2500$.

In Abbildung 5.4 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zeolithe Pt-ZSM-5 und Pt-HZSM-5 abgebildet. Beide Katalysatoren weisen hier die typische Kristallstruktur von Zeolith ZSM-5 auf. Bei beiden Katalysatoren sind kleinere Partikel auf

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

der Katalysatoroberfläche zu erkennen, welche kleine Platinpartikel oder Katalysatorabrieb sein können. Anhand von rasterelektronischen Aufnahmen kann diese Unterscheidung nicht getroffen werden. Zur Zuordnung der Platinpartikel wurden energiedispersive röntgenspektroskopische Aufnahmen durchgeführt, worauf die Anwesenheit von Platin auf der Zeolithoberfläche zu erkennen ist (Abbildung 5.5). Platin ist jeweils als roter Punkt dargestellt.

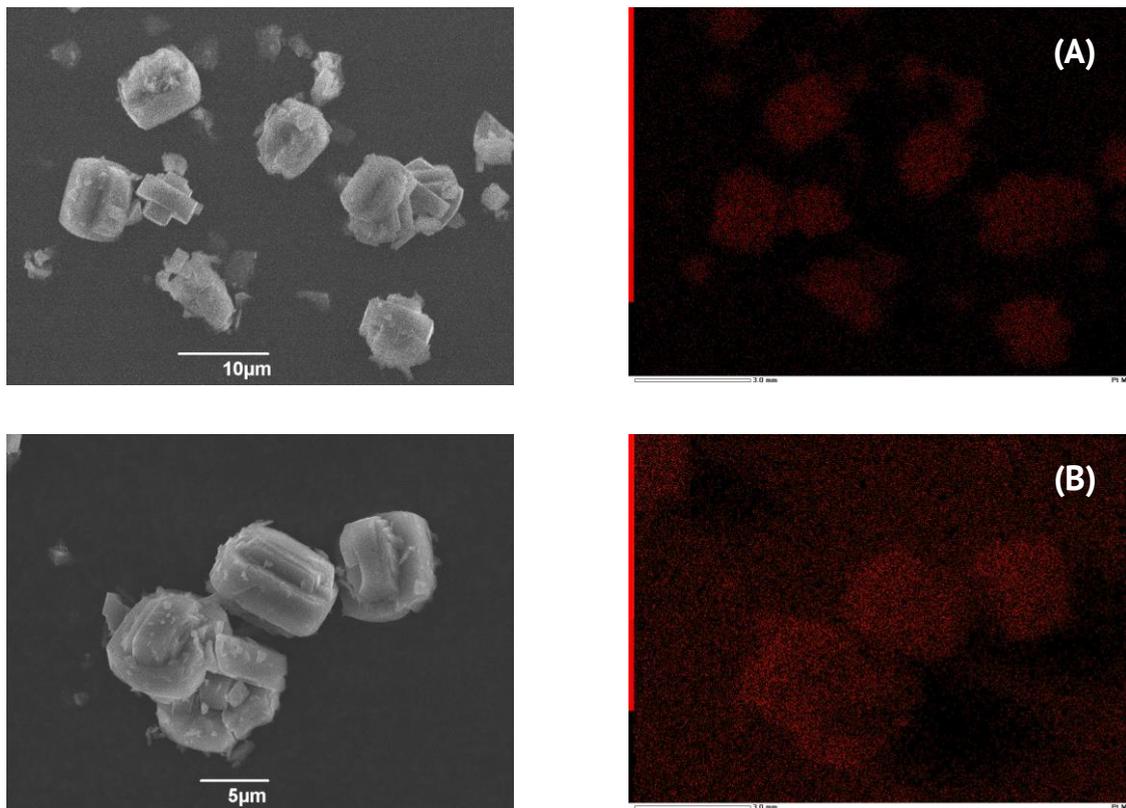


Abbildung 5.5: Graphische Darstellung der energiedispersiven, röntgenspektroskopischen Aufnahmen von Zeolith Pt-ZSM-5 (A) und Pt-HZSM-5 (B) mit Si/Al = 40 und einer Platinbeladung von 0,5 Gew.-%.

Stickstoff-Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von Zeolith Pt-ZSM-5 und Pt-ZSM-5 mit jeweils einem Si/Al-Verhältnis von 40 sind in Abbildung 5.6 dargestellt und der Typ nach IUPAC klassifiziert. Die Isothermen von Zeolith ZSM-5 und HZSM-5 wurden bereits untersucht und können dem Anhang 7.4 entnommen werden.

Die Stickstoff-Physisorptionsisotherme von Zeolith Pt-HZSM-5 und Zeolith Pt-ZSM-5 werden dem Typ I(a) zugeordnet. Physisorptionsisothermen des Typs I(a) steigen bis zu einem ersten Knick an (Monolayer Adsorption) und flachen anschließend ab. Der ionenausgetauschte Zeolith Pt-HZSM-5 zeigt eine Hysterese, welche auf eine Isotherme des Typs IV(a) hinweisen würde. Diese Hysterese ist allerdings zu klein, um eine genaue Zuordnung zu vorzunehmen. [99]

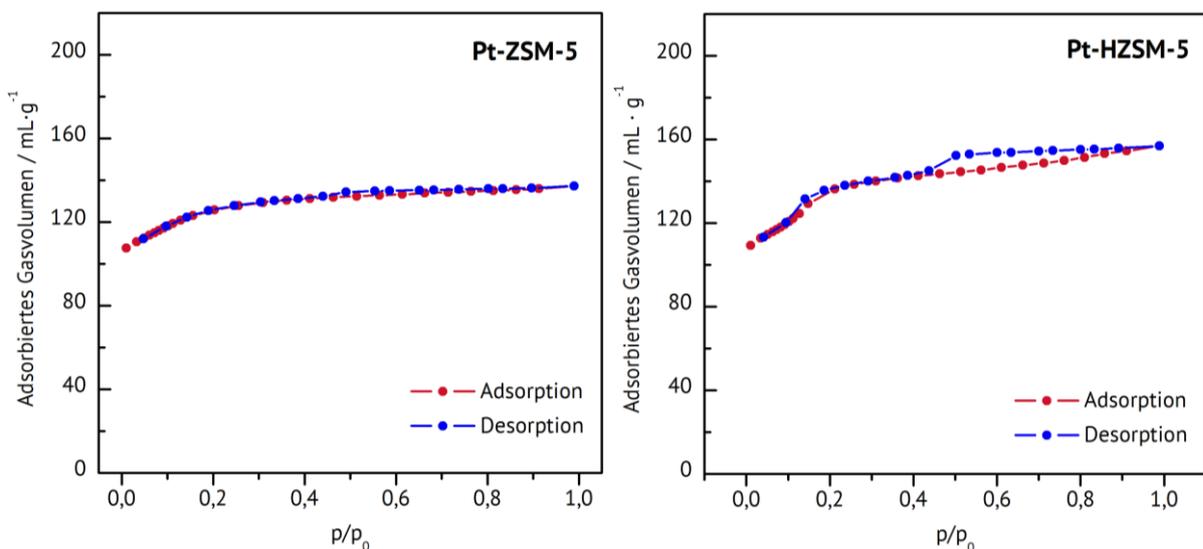


Abbildung 5.6: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Zeolith Pt-ZSM-5 (links) und Zeolith Pt-HZSM-5 (rechts) mit jeweils einem Si/Al = 40.

Aus den gemessenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen wurden die spezifischen Oberflächen und modalen Porendurchmesser von der Zeolithe ZSM-5, HZSM-5, Pt-ZSM-5 und Pt-HZSM-5 anhand der BJH-Methode (Barrett, Joyner, Halenda) berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen können Tabelle 5.1 entnommen werden. [102]

Tabelle 5.1: Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Zeolith ZSM-5, HZSM-5, Pt-ZSM-5 und Pt-HZSM-5.

Katalysator	Spezifische Oberfläche [m²·g⁻¹]	Porenvolumen [mL·g⁻¹]
ZSM-5	452	0,05
HZSM	487	0,09
Pt-ZSM-5	434	0,09
Pt-HZSM-5	421	0,13

Thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 5.7 sind die Resultate der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Pt-ZSM-5 vor (links) und nach (rechts) einer katalytischen Untersuchung von 25 h Laufzeit graphisch dargestellt. Die Auftragungen der thermogravimetrischen Messungen der Zeolithe Pt-HZSM-5, ZSM-5 und HZSM-5 sind im Anhang 7.5 hinterlegt.

Bei einer Temperatur von 100 °C ist bei beiden Darstellungen ein endothermer Massenverlust zu beobachten, was auf Wasser im Zeolithkristall zurückzuführen ist (Abbildung 5.7). Ab einer Temperatur von 500 °C wird Koks in Form von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen abgebrannt, was sich in einer exothermen Massenabnahme erkennbar macht. [127] Die jeweils bestimmten Gehalte an Kristallwasser und Koks sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

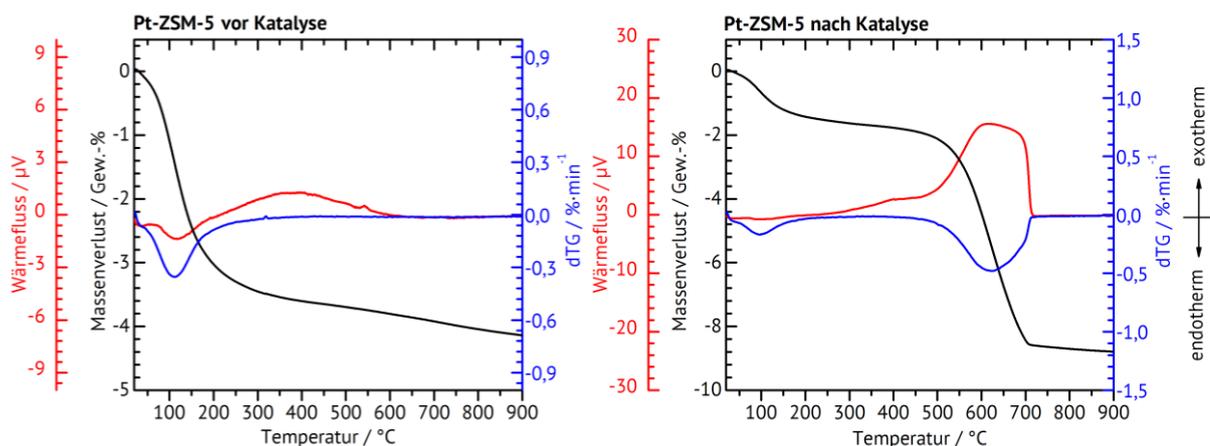


Abbildung 5.7: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Pt-ZSM-5 mit einem Si/Al = 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

Um sicherzustellen, dass bei jeder katalytischen Untersuchung dieselbe Menge an Katalysator eingewogen wird, wurden die Mengen an Kristallwasser im Zeolithgerüst bestimmt (Tabelle 5.2) und die Einwaagen dementsprechend angepasst. Die Gehalte an Koks wurden nach einer Laufzeit von 25 h berechnet. Ein Vergleich der ionenausgetauschten Zeolithe (HZSM-5, Pt-HZSM-5) mit den nicht ionenausgetauschten Zeolithen (ZSM-5, Pt-ZSM-5) zeigt, dass der Koksgehalt bei den Zeolithen ZSM-5 und Pt-ZSM-5 höher ist. Warum die Koksbeladung bei diesen Katalysatoren höher ist, konnte nicht ermittelt werden. Dies erklärt allerdings die erhöhte Anwesenheit von Wasserstoff, welcher für die Synthese der großen Mengen Methan benötigt wird.

Tabelle 5.2: Berechnete Gehalte an Kristallwasser und Koks der, in diesem Kapitel verwendeten Zeolithe nach einer Laufzeit von 25 h.

Katalysator	Kristallwassergehalt [Gew.-%]	Koksgehalt [Gew.-%]
ZSM-5	1,0	8,8
HZSM-5	2,9	4,2
Pt-ZSM-5	3,5	6,8
Pt-HZSM-5	3,1	3,2

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte in diesem Kapitel ein Zusammenhang zwischen der Azidität des Katalysators und dem Produktspektrum bestimmt werden. Studien konnten bereits 1960 nachweisen, dass das beliebte Trägermaterial Al_2O_3 saure Eigenschaften mit sich bringt. Obwohl Al_2O_3 bei einem Zeolithen, hier Zeolith ZSM-5, in einem Kristallgerüst verbaut ist, bleiben die Brønsted-aziden Zentren aktiv. Anhand dieser Untersuchungen konnte bestimmt werden, dass die Azidität von aluminiumhaltigen Trägermaterialien Crack-Reaktionen begünstigt, was wiederum auch die Bildung von Koks begünstigen kann. [1,133,134]

Die Azidität der Zeolithe kann durch einen Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat und anschließender thermischer Behandlung angepasst werden. Anstatt das Silizium zu Aluminium-Verhältnis im Zeolithgel, vor dem eigentlichen Kristallwachstum anzupassen und dadurch eventuell das Kristallwachstum zu beeinflussen, kann die Überführung in die saure Form durch einen Ionenaustausch ebenfalls die Azidität erhöhen. Komplizierte und aufwendige postsynthetische Modifikationen sind für diese Reaktion daher nicht notwendig.

In diesem Kapitel wurde, entgegen vergangener Studien, bewiesen, dass saure Katalysatoren für die Herstellung von leichten Olefinen und sogar Aromaten notwendig sind. Für die eigentliche Dehydrierung sind saure Katalysatoren nicht notwendig. Allerdings ist es möglich, dass die Dehydrierung bei den gegebenen Reaktionsbedingungen ausschließlich zur Herstellung von Methan führt, was keine Aufwertung von Ethan wäre. Die Anwesenheit von sauren Zentren in Zeolithen in Form von Aluminium im Zeolithgerüst oder in ihrer sauren Form kann die Anwesenheit von Crack-Reaktionen fördern. Durch die Crack-Reaktionen, werden womöglich die $-\text{CH}_2-$ Bausteine gebildet, die ein Kettenwachstum und somit die Herstellung von leichten Olefinen und Aromaten ermöglichen.

5.2 Variation des Trägergases

Trägergase werden oftmals eingesetzt, um das Eduktgas zu verdünnen und zu den anderen Reaktanden oder zum Katalysator zu bringen. Durch eine gezielte Auswahl des Trägergases kann das Produktspektrum jedoch drastisch verändert werden. Vergangene Studien konnte nachweisen, dass Sauerstoff im Trägergas als so starkes Oxidationsmittel fungieren kann, dass die synthetisierten Produkte weiteroxidiert werden. Inerte Gase, wie zum Beispiel Helium oder Stickstoff, beeinflussen das Produktspektrum weniger signifikant. [58] Umso interessanter war es daher, in diesem Kapitel den Einfluss von Kohlenstoffdioxid als Trägergas zu untersuchen, da dies als mildes Oxidationsmittel gilt. Durch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion wird der synthetisierte Wasserstoff zu Wasser umgesetzt und kann so die entstandenen Olefine nicht mehr zu Alkanen hydrieren. Das hierbei entstandene Kohlenstoffmonoxid könnte als Synthesegas Einsatz finden.

In Abbildung 5.8 ist die Dehydrierung von Ethan an Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 graphisch dargestellt. Beide Zeolithe setzen Ethan etwa 65 % um und erzeugen nahezu die gleichen Produktspektren: beide Reaktionen synthetisieren Methan, Ethen, Propen und BTX-Aromaten. Beim Einsatz von Kohlenstoffdioxid als Trägergas wird mit steigender Reaktionsdauer mehr Ethen synthetisiert, was auf die Abwesenheit von Wasserstoff im Reaktionsgemisch zurückzuführen ist. Im Laufe der Zeit werden weniger BTX-Aromaten synthetisiert, wobei die Ausbeute an Methan beim Einsatz vom Kohlenstoffdioxid höher ist.

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

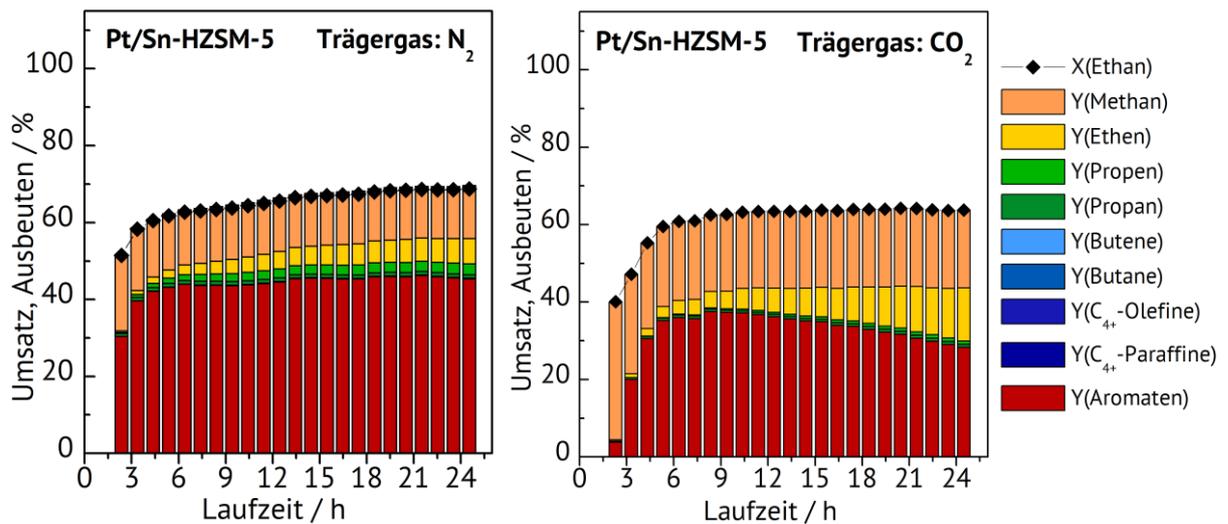


Abbildung 5.8: Laufzeitverhalten für Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 mit Si/Al = 40 mit unterschiedlichen Trägergasen. Reaktionsbedingungen: $T = 650\text{ °C}$, $F(N_2) = 21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $F(CO_2) = 21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $F(\text{Ethan}) = 9\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m(\text{Kat}) = 500\text{ mg}$. Beladung an Platin und Zinn von jeweils 0,25 Gew.-%.

Es ist wenig verwunderlich, dass die Art der Produkte bei beiden Reaktionen ähnlich bleibt. Das Edukt und der Katalysator bleiben gleich, allein die Art des Trägergases wurde verändert. Obwohl die gleichen Produkte synthetisiert wurden, wurden diese in unterschiedlichen Mengen hergestellt. Auffällig ist der erhöhte Anteil von Ethen beim Einsatz von Kohlenstoffdioxid. So wurde Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch genommen und eine erneute Hydrierung von Ethen zu Ethan oder Methan verhindert. Der Umsatz von Ethan verändert sich beim Einsatz von Kohlenstoffdioxid als Trägergas kaum.

Um die Ausbeuten an Olefinen für die folgenden Reaktionen zu optimieren, wurde Kohlenstoffdioxid anstatt Stickstoff als Trägergas eingesetzt.

5.2.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Röntgen-Pulverdiffraktogramme

Zeolith ZSM-5 wurde bereits in Kapitel 4.2 charakterisiert und die Kristallinität nachgewiesen. In diesem Kapitel wurde Zeolith ZSM-5 mit Ammoniumnitrat ionenausgetauscht, thermisch behandelt und anschließend mit Platin und Zinn beladen. Die Diffraktogramme von Zeolith HZSM-5 und Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 sind zum Vergleich in Abbildung 5.9 abgebildet.

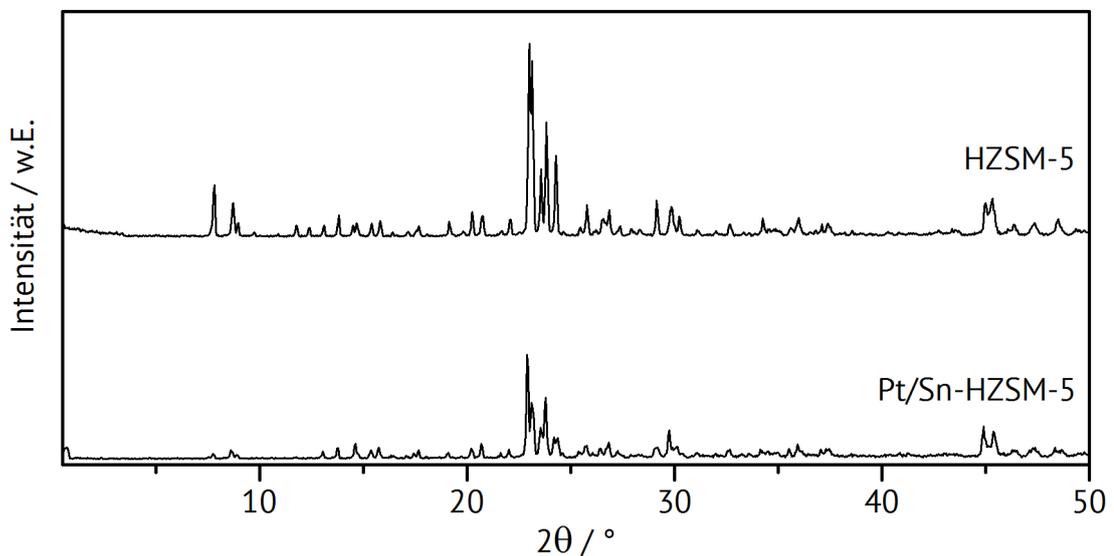


Abbildung 5.9: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith HZSM-5 im Vergleich zu Pt/Sn-HZSM-5 (Si/Al = 40) und einer Beladung von Platin und Zinn von jeweils 0,25 Gew.-%.

In Kapitel 5.1.1 wurden die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von platinbeladenem Zeolith ZSM-5 ausgewertet. Auch hier spiegeln die Röntgen-Pulverdiffraktogramme das charakteristische Beugungsmuster von Zeolith ZSM-5 jeweils wieder. Bei allen synthetisierten Zeolithen ZSM-5 konnten keine Reflexe beobachtet werden, die auf Fremdphasen hindeuten. Das Diffraktogramm von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 weist geringere Intensitäten der Reflexe auf. Auch hier ist der Effekt auf Wechselwirkungen mit den

imprägnierten Metallen zurückzuführen und hat keinen Einfluss auf die Kristallinität oder Kristallstruktur der Zeolithe.

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

In Abbildung 5.10 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Pt/Sn-HZSM-5 abgebildet. Bei einer Vergrößerung von $X = 500$ ist die Partikelgrößenverteilung dieses Zeolithen erkennbar. Hier liegt keine gleichmäßige Partikelgröße vor, sondern die Partikel variieren von einer Größe von $20 - 10 \mu\text{m}$. Bei diesem Zeolithen wurde keine Agglomeratbildung beobachtet.

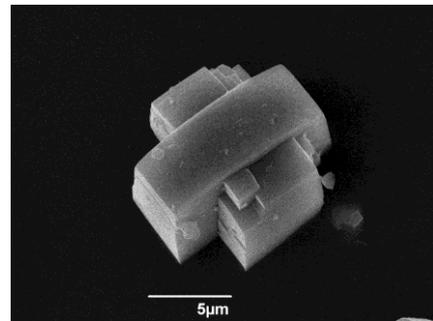
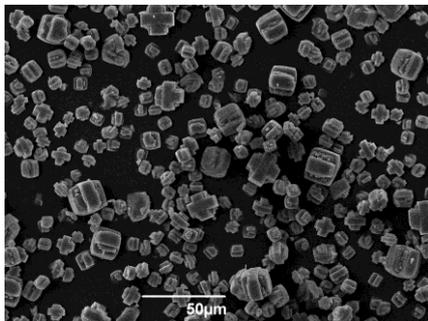


Abbildung 5.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 mit $\text{Si}/\text{Al} = 40$ bei einer Vergrößerung von $X = 500$ (links) und $X = 5000$ (rechts).

Anhand der energiedispersiven röntgenspektroskopischen Aufnahmen konnte eine homogene Verteilung von Platin und Zinn auf der Zeolithoberfläche nachgewiesen werden (Abbildung 5.11).



Abbildung 5.11: Graphische Darstellung der energiedispersiven, röntgen-spektroskopischen Aufnahmen von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) und einer Beladung von Platin (rot) und Zinn (grün) von jeweils 0,25 Gew.-%.

Stickstoff-Physisorption

In Abbildung 5.12 ist die Stickstoff-Physisorptionsisotherme von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 dargestellt. Nach IUPAC klassifiziert kann dieser dem Typ I(a) zugeordnet werden. Die Physisorptionsisotherme steigt bis zum ersten Knick an (Monolayer Adsorption) und flacht anschließend ab. Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 weist eine Hysterese vor, welche auf eine Isotherme des Typs IV(a) hinweisen würde. Die Hysterese ist allerdings zu klein, um eine genaue Zuordnung zu erlauben, wodurch die Physisorptionsisotherme letztendlich dem Typ I(a) zugeordnet wird. [99]

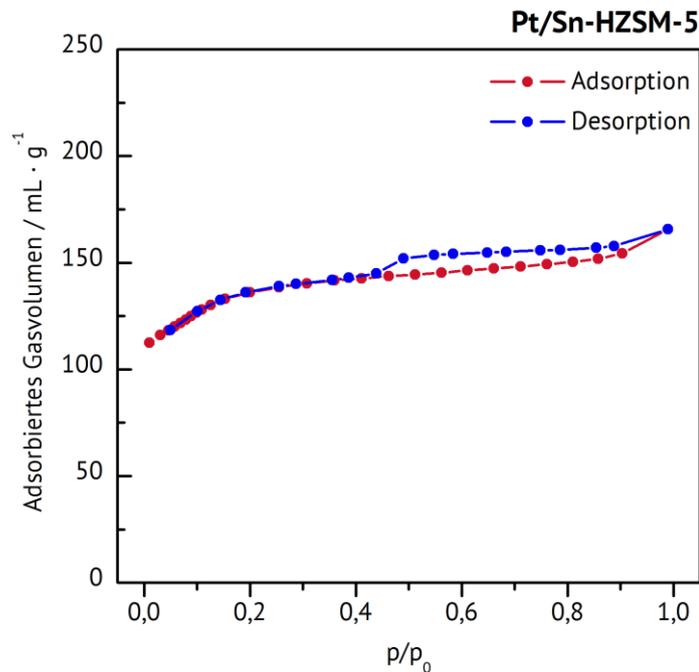


Abbildung 5.12: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 mit Si/Al = 40 und einer Beladung von Platin und Zinn von jeweils 0,25 Gew.-%.

Aus den gemessenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen wurden die spezifische Oberfläche und der modale Porendurchmesser anhand der BJH-Methode (Barrett, Joyner, Halenda) berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen können Tabelle 5.3 entnommen werden. [102]

Tabelle 5.3: Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5.

Katalysator	Spezifische Oberfläche [m ² ·g ⁻¹]	Porenvolumen [mL·g ⁻¹]
Pt/Sn-HZSM-5	419	0,13

Thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 5.13 ist die thermogravimetrische Analyse von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 nach einer katalytischen Untersuchung von 25 h Laufzeit graphisch dargestellt. Bei diesem Beispiel wurde Kohlenstoffdioxid als Trägergas verwendet. Die Auftragungen der thermogravimetrischen Messungen von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 vor der katalytischen Untersuchung und danach, mit Einsatz von Stickstoff als Trägergas, sind im Anhang 7.5 hinterlegt.

Bei einer Temperatur von 100 °C ist ein endothermer Massenverlust zu beobachten, der auf Kristallwasser zurückzuführen ist (Abbildung 5.13). Ab einer Temperatur von 500 °C wird Koks in Form von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen abgebrannt, was sich in einer exothermen Massenabnahme erkennbar macht. [127] Die jeweils bestimmten Gehalte an Kristallwasser und Koks sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

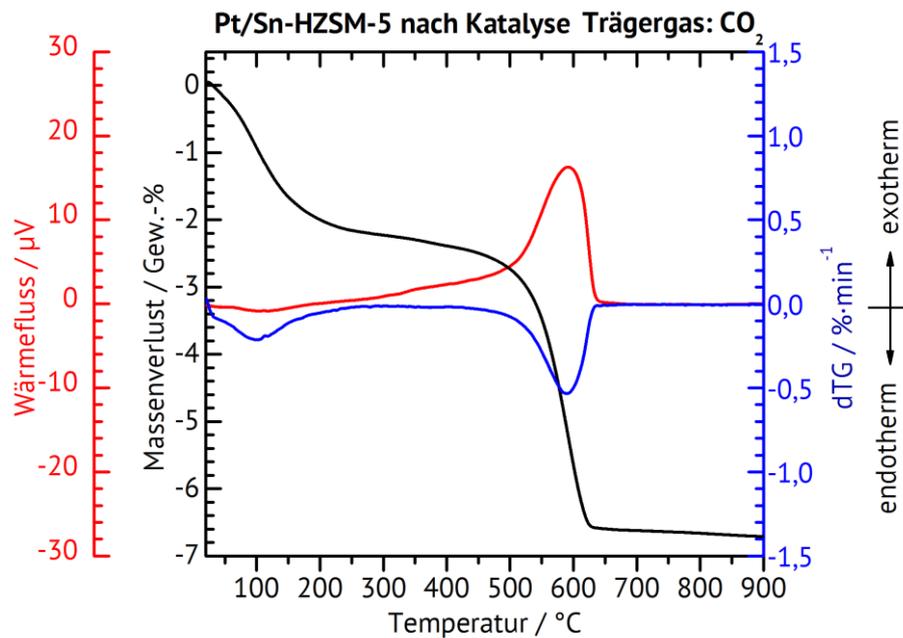


Abbildung 5.13: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 mit Si/Al = 40 nach der katalytischen Messung.

Die in Tabelle 5.4 hinterlegten Werte an Kristallwasser wurden aus den Messungen mit den Zeolithen vor der katalytischen Messung berechnet und die Gehalte an Koks nach einer Laufzeit von 25 h. Ein Vergleich der Zeolithe mit Anwendung von unterschiedlichen Trägergasen zeigt, dass der Koksgehalt bei beiden Zeolithen ähnlich ist, obwohl der Einsatz von Kohlenstoffdioxid weniger polycyclische Aromaten synthetisiert. Beide Katalysatoren werden demnach hinsichtlich ihrer Koksbeladung gleich schnell desaktivieren.

Tabelle 5.4: Vergleich von Wasser- und Koksgehalte der Katalysatoren mit unterschiedlichen Katalysatoren.

Katalysator	Trägergas	Kristallwassergehalt [Gew.-%]	Koksgehalt [Gew.-%]
Pt/Sn-HZSM-5	N ₂	3,2	4,1
Pt/Sn-HZSM-5	CO ₂	3,2	4,2

Bei allen bisherigen katalytischen Untersuchungen wurde Stickstoff als Trägergas eingesetzt. Neben Stickstoff können auch andere Trägergase ausgewählt werden, wobei darauf zu achten ist, welchen Einfluss diese jeweils auf die Reaktion, das Reaktionsgleichgewicht oder auf dem Produktspektrum haben können. Der Einsatz von Sauerstoff als Trägergas ist zum Beispiel zur Herstellung von leichten Olefinen nicht zu empfehlen, da dieser ein zu starkes Oxidationsmittel ist und die Olefine direkt zu sauerstoffhaltige Verbindungen weiterreagieren würden. Mit Rücksicht auf diese Faktoren wurde Kohlenstoffdioxid als Trägergas eingesetzt. Durch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion und dem Boudouard-Gleichgewicht kann der Umsatz von Ethan erhöht werden und der entstandene Wasserstoff sofort aus dem System entfernt werden, um eine Rehydrierung der entstandenen Olefine zu verhindern. Der Einsatz von Kohlenstoffdioxid konnte die Ausbeute an leichten Olefinen erhöhen. Aus diesem Grund wird in den folgenden katalytischen Untersuchungen ausschließlich Kohlenstoffdioxid als Trägergas eingesetzt.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme und energiedispersive Röntgenspektroskopische Aufnahmen konnten jeweils die erfolgreiche Synthese der Zeolithe und eine gleichmäßige Auftragung der Metalle auf die Zeolithoberfläche nachweisen. Anhand der thermogravimetrischen Analysen konnten keine unterschiedlichen Koksbeladungen zwischen den Zeolithen beobachtet werden, bei denen verschiedene Trägergase eingesetzt wurden. Dies führt zum Schluss, dass eine Variation zwischen diesen beiden Trägergasen keine Veränderung in der Katalysatordeaktivierung durch Koksbeladung hat. Der Einsatz von Kohlenstoffdioxid als Trägergas eignet sich demzufolge zur Erhöhung der Ausbeuten der leichten Olefinen ohne einen Einfluss auf die Beladung an Koks nach der katalytischen Untersuchung zu haben.

5.3 Variation der Promotoren

In diesem Kapitel wird die Signifikanz von Promotoren, wie zum Beispiel Vanadium, Chrom und Molybdän veranschaulicht. In den vorherigen Kapiteln wurden bereits Platin und eine Kombination aus Platin und Zinn als Promotoren gewählt. Als Trägerkatalysator wird hier Zeolith HZSM-5 gewählt, um einen Vergleich mit den vorherigen Messungen so einfach wie möglich zu gestalten. Die Promotoren wurden anhand ihrer literaturbekannten Eigenschaften ausgewählt und anschließend auf ihre Fähigkeit überprüft, die Ausbeuten von leichten Olefinen zu erhöhen. In Abbildung 5.14 ist das Laufzeitverhalten von Zeolith V-HZSM-5 graphisch dargestellt.

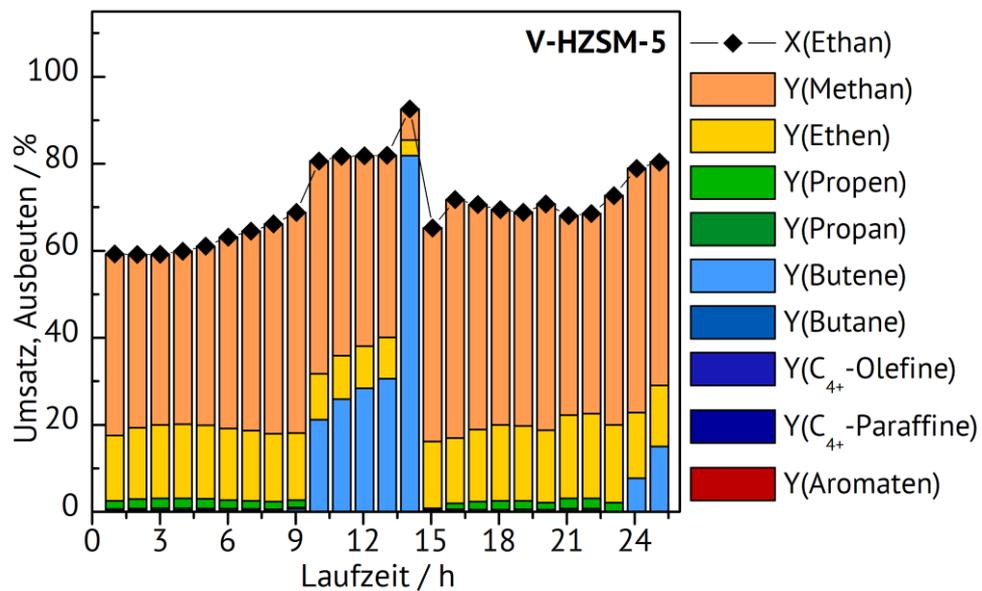


Abbildung 5.14: Laufzeitverhalten für Zeolith V-HZSM-5 mit $Si/Al = 40$. Reaktionsbedingungen: $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $F(\text{CO}_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $F(\text{Ethan}) = 9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$. Beladung an Vanadium: 0,5 Gew.-%.

Der Umsatz von Ethan verläuft beim Einsatz von Vanadium als Promotor nicht stetig. Der Umsatz von Ethan liegt im Durchschnitt bei $X(\text{Ethan}) = 70 \%$. Das Produktspektrum der Reaktion an Zeolith V-HZSM-5 verändert sich auch im Laufe der Zeit stark. Beim Einsatz von Vanadium als Promotor wird eine große Ausbeute an Methan gemessen. Als Nebenprodukte werden Ethen und Propen hergestellt. Bei einer Laufzeit von 10 h–14 h

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

und 24 h werden hohe Mengen an Butenen hergestellt. Da dieses Verhalten ungewöhnlich ist, wurde die Reaktion wiederholt, zeigte allerdings dasselbe Phänomen wieder vor.

Der Einsatz von Vanadium als Promotor sollte laut Literatur Ethan erfolgreich zu Ethen dehydrieren. [15,65] Die Produktspektren, die beim vanadiumbeladenem Zeolith HZSM-5 gemessen wurden, verlaufen allerdings nicht konstant. Der Einsatz dieses Katalysators ist bei dieser Reaktion also nicht empfehlenswert. Als Nächstes wurde die katalytische Aktivität von chrom- und molybdänbeladenem Zeolith HZSM-5 untersucht (s. Abbildung 5.15). [1]

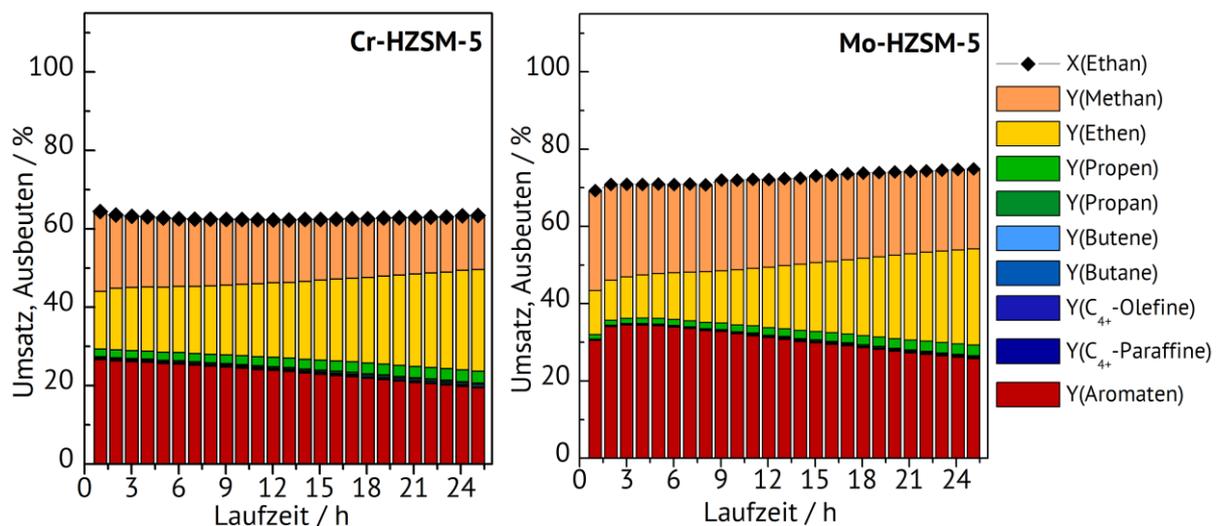


Abbildung 5.15: Laufzeitverhalten für Zeolith Cr-HZSM-5 (links) und Zeolith Mo-HZSM-5 (rechts) mit Si/Al = 40. Reaktionsbedingungen: $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $F(\text{CO}_2) = 21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $F(\text{Ethan}) = 9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m(\text{Kat}) = 500 \text{ mg}$. Beladung an Chrom und Molybdän: 0,5 Gew.-%.

Bei Zeolith Cr-HZSM-5 wurde ein Umsatz von durchschnittlich 60 % gemessen, bei Zeolith Mo-HZSM-5 ein Umsatz von 70 %. Im Vergleich zu den bisher untersuchten Laufzeitmessungen ist hier der Umsatz deutlich höher. Die Produktspektren beider Katalysatoren ähneln sich. Bei den Laufzeitmessungen an Zeolith Cr-HZSM-5 sind die Hauptprodukte Ethen, BTX-Aromaten und Methan, während Propen nur in geringen Spuren entsteht. Bei Zeolith Mo-HZSM-5 werden überwiegend BTX-Aromaten, Methan

und Ethen gebildet. Die Ausbeute an Ethen ist bei Zeolith Cr-HZSM-5 größer, während die Ausbeute an BTX-Aromaten bei Zeolith Mo-HZSM-5 höher ist. Bei beiden Katalysatoren erhöht sich die Ausbeute an Ethen im Laufe der Zeit, während die Ausbeuten an Methan und BTX-Aromaten im Laufe der Zeit geringer werden. Dies kann auf eine Anlagerung von Koks auf die Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden. Durch die Anlagerung können die aktiven Zentren blockiert werden, wodurch die Azidität des Katalysators verringert wird und somit das Kettenwachstum zurückgeht.

In diesem Kapitel wurde die Dehydrierung von Ethan zu leichten Olefinen untersucht und die signifikantesten, reaktionsabhängigen Faktoren bestimmt. Die Dehydrierung an sich ist nicht säurekatalysiert, wird Ethan allerdings bei einer Reaktionstemperatur von 650 °C dehydriert, wird Ethan überwiegend zu Methan umgesetzt. Es ist möglich, dass Ethan zu Ethen umgesetzt wird, aber bei so hohen Temperaturen sofort zu Methan weiterreagiert. Um dies zu verhindern, kann ein Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat am Zeolithen durchgeführt werden. Durch den Ionenaustausch wird der Zeolith saurer, wodurch sich die Adsorption der Reaktanden auf der Zeolithoberfläche erhöht und somit ein Kettenwachstum begünstigt und die Synthese von Methan unwahrscheinlicher macht.

Der Zusatz von Metallen auf einen Zeolithen soll die Dehydrierung zusätzlich begünstigen und die Ausbeuten der leichten Olefinen weiter erhöhen. Die in der Industrie beliebte Kombination von Platin und Zinn hat sich in dieser Arbeit allerdings nicht als bester Zusatz für diese Reaktion erwiesen. Ein Zusatz von Chrom oder Molybdän hat die Ausbeute an leichten Olefinen am meisten erhöht und zudem, die in dieser Arbeit höchsten gemessenen Ausbeuten an BTX-Aromaten ergeben. Der Umsatz von Ethan hat sich hier nochmals bis zu einem maximalen Wert von $X(\text{Ethan}) = 80 \%$ erhöht.

5.3.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Nachdem die Katalysatoren auf ihre katalytische Aktivität untersucht wurden, werden sie in diesem Kapitel auf ihre physikochemischen Eigenschaften untersucht.

Röntgen-Pulverdiffraktogramme

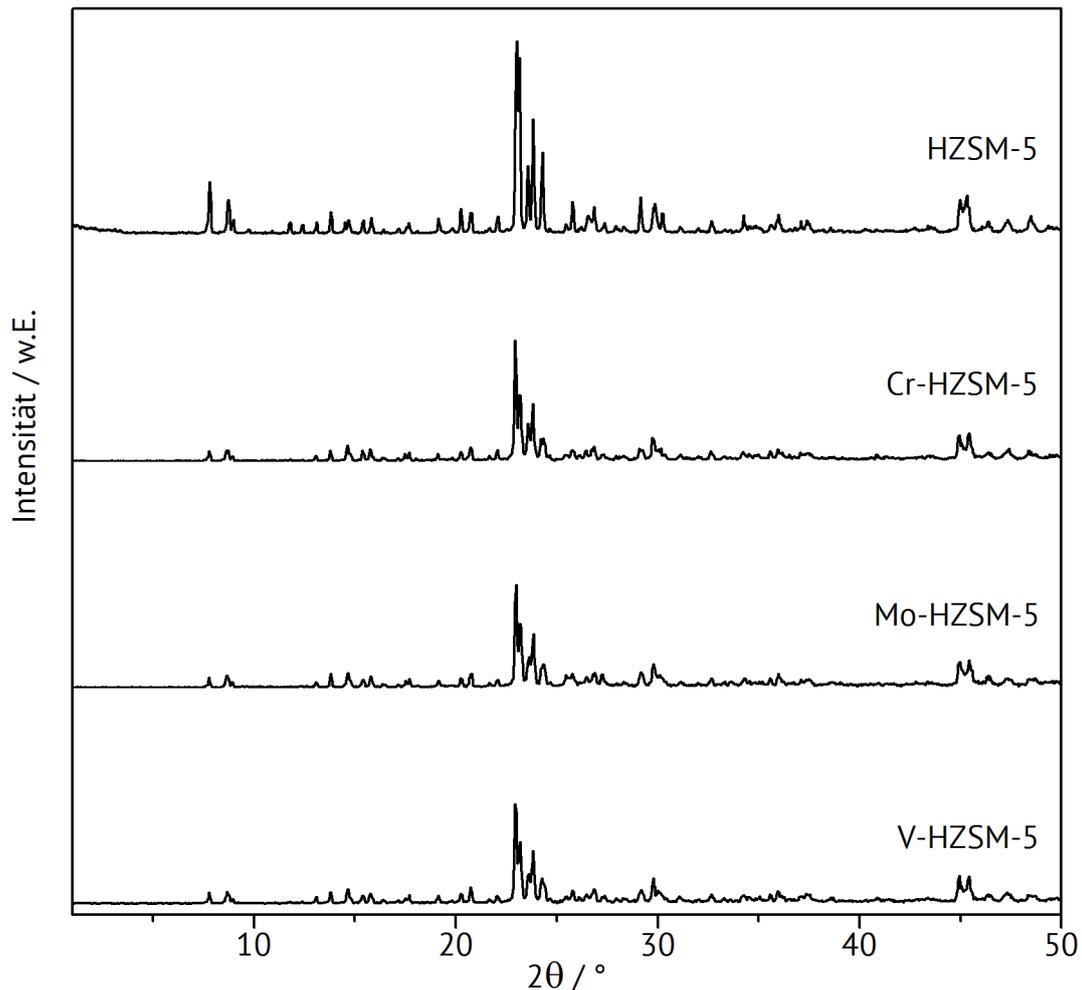


Abbildung 5.16: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Zeolith HZSM-5 im Vergleich zu den Zeolithen Cr-HZSM-5, Mo-HZSM-5 und V-HZSM-5 mit einem Si/Al = 40 und einer Beladung der Metalle von jeweils 0,5 Gew.-%.

Anhand der gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme lassen sich keine Fremdreflexe erkennen, woraus sich erschließen lässt, dass alle in diesem Kapitel verwendeten Zeolithe phasenrein und kristallin sind (Abbildung 5.16). Auch hier ist eine Verringerung in der Intensität der Reflexe zu erkennen, welches ebenfalls auf Wechselwirkungen der Metalle

mit dem Silizium oder Aluminium im Gerüst zurückzuführen ist und keine Auswirkungen auf die Kristallinität der Zeolithe hat.

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die typisch verwachsene Kristallstruktur von Zeolith ZSM-5 lässt sich in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen (s. Abbildung 5.17).

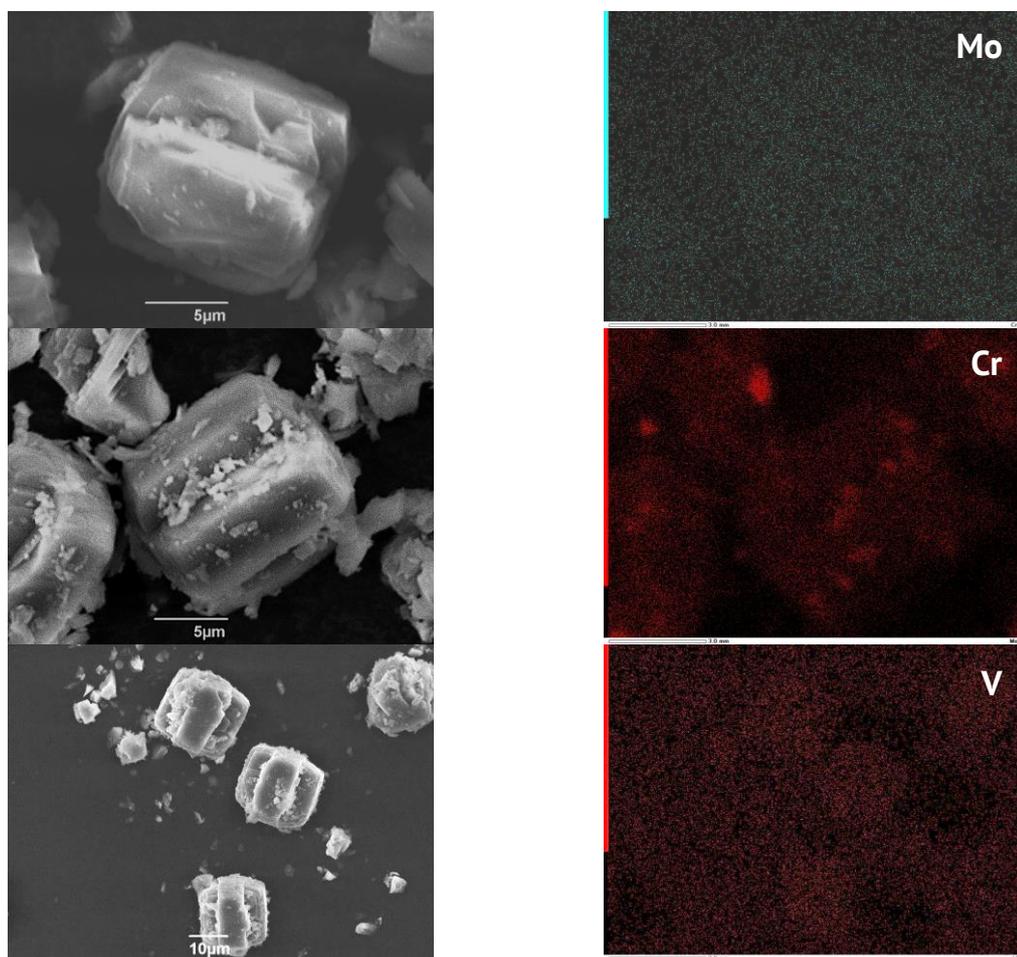


Abbildung 5.17: Graphische Darstellung der energiedispersiven, röntgen-spektroskopischen Aufnahmen von den Zeolithen Mo-HZSM-5, Cr-HZSM-5 und V-HZSM-5 mit einem Si/Al = 40 und einer jeweiligen Metallbeladung von 0,5 Gew.-%.

Die Partikelgröße beträgt bei diesen drei Katalysatoren im Durchschnitt $13 \times 13 \mu\text{m}$. Bei diesen Zeolithen wurden die Metalle jeweils mit einer Beladung von 0,5 Gew.-% imprägniert. Bei einer Chrombeladung von 0,5 Gew.-% ist die Verteilung auf der Zeolithoberfläche nicht so deutlich erkennbar wie beispielsweise bei der Beladung mit Molybdän oder Vanadium. Obwohl die Beladung bei beiden Katalysatoren gleich ist, erkennt man bei der Beladung mit Molybdän eine gleichmäßige Verteilung auf der Zeolithoberfläche. Bei Molybdän sind konzentrierte Punkte ersichtlich, dort wo größere Mengen an Molybdän vorliegen. Dies wurde bei der Beladung mit Chrom nicht beobachtet.

Stickstoff-Physisorption

Die Stickstoff-Physisorptionsisothermen von Zeolith Cr-HZSM-5 sind in Abbildung 5.18 dargestellt und ihrem Typ entsprechend nach IUPAC klassifiziert. Die Isothermen der Zeolithe Mo-HZSM-5 und V-HZSM-5 sind im Anhang 7.4 hinterlegt.

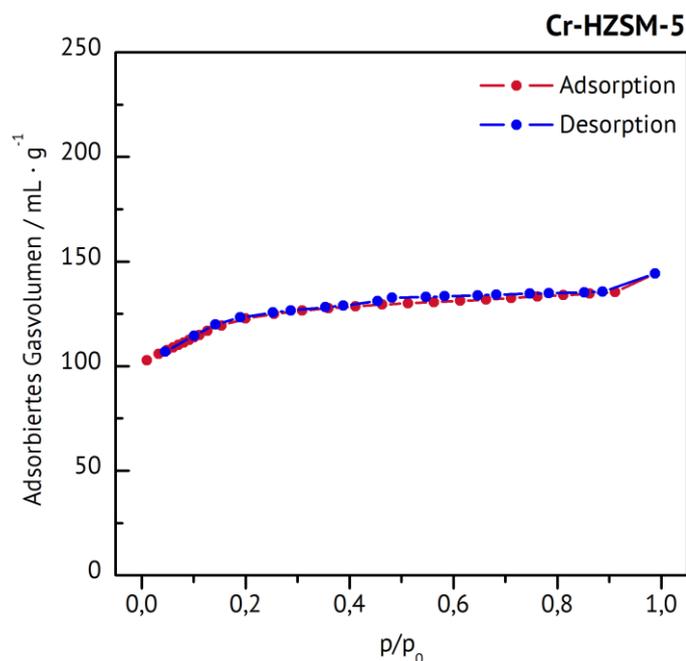


Abbildung 5.18: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Zeolith Cr-HZSM-5 mit einem $\text{Si/Al} = 40$ und einer Chrombeladung von 0,5 Gew. %.

Die Stickstoff-Physisorptionsisotherme von Zeolith Cr-HZSM-5 kann dem Typ I(a) zugeordnet werden. Bei einem Wert von $\left(\frac{P}{p_0}\right) = 1$ steigt die Kurve erneut an, welches auf eine Isotherme des Typs II hinweisen würde. Dieser Typ Isotherme kommt überwiegend bei makroporösem oder nicht-porösem Material vor, was beim Zeolith ZSM-5 jedoch nicht der Fall ist. Der Anstieg der Kurve ist demnach auf die Porenkondensation von Stickstoff zurückzuführen. [99]

Aus den gemessenen Stickstoff-Physisorptionsisothermen wurden die spezifischen Oberflächen und modalen Porendurchmesser von den Zeolithen Pt/Sn-HZSM-5, Mo-HZSM-5, Cr-HZSM-5 und V-HZSM-5 anhand der BJH-Methode (Barrett, Joyner, Halenda) berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen können Tabelle 5.5 entnommen werden. [102]

Tabelle 5.5: Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von den metallbeladenen Zeolithen.

Katalysator	Spezifische Oberfläche [m²·g⁻¹]	Porenvolumen [mL·g⁻¹]
Pt/Sn-HZSM-5	419	0,13
V-HZSM-5	460	0,13
Cr-HZSM-5	431	0,11
Mo-HZSM-5	453	0,11

Thermogravimetrische Analyse

Bei den thermogravimetrischen Messungen wurde der Gehalt an Kristallwasser in den Zeolithen vor der katalytischen Messung bestimmt, der Gehalt an kondensierten, polycyclischen Aromaten wurde nach der katalytischen Messung bestimmt. In Abbildung 5.19 sind die Resultate der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Cr-HZSM-5 graphisch dargestellt. Bei einer Temperatur von 100 °C – 120 °C findet eine endotherme Massenabnahme statt, welche auf Wasser zurückzuführen ist (Abbildung 5.19, links). Bei einer Temperatur von 400 °C findet eine exotherme Massenabnahme statt, was mit der Entfernung von Koks erklärt wird (Abbildung 5.19, rechts). Wird Koks ab einer Temperatur von 400 °C abgebrannt, spricht man von sogenanntem „hard coke“ oder auch kondensierten polycyclischen Aromaten.

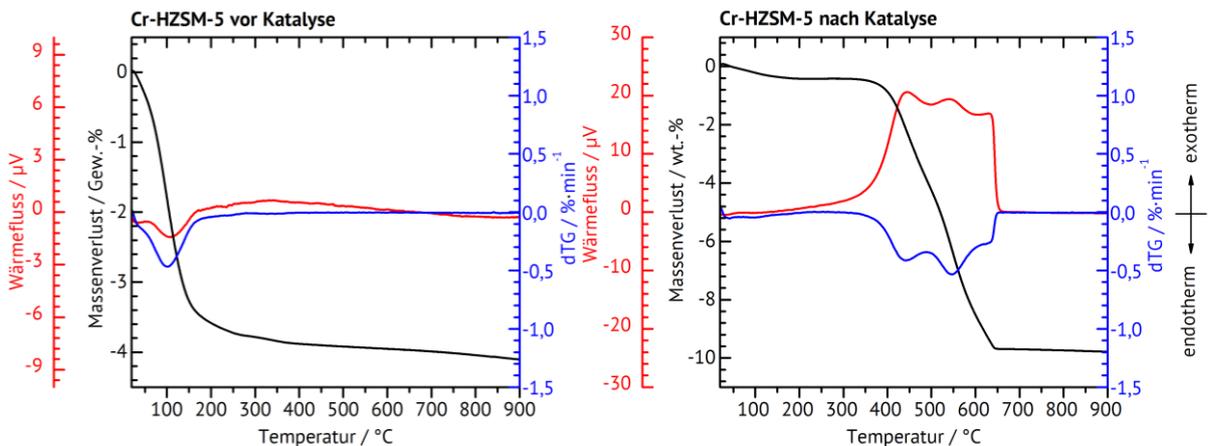


Abbildung 5.19: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Cr-HZSM-5 mit einem Si/Al = 40 vor (links) und nach der katalytischen Messung (rechts). Beladung an Chrom: 0,5 Gew.-%.

Die Gehalte an Kristallwasser verändern sich bei den metallbeladenen Zeolithen HZSM-5 nicht (Tabelle 5.6). Die Gehalte an Koks variieren hingegen. Der Zeolith, der mit Vanadium beladen wurde, zeigt einen Koksgehalt von 4,9 Gew.-%, während die Zeolithe, die mit Chrom oder Molybdän beladen wurden, einen Koksgehalt von mindestens 9 Gew.-% aufweisen. Beim Vergleich der Produktspektren der Katalysatoren, lässt sich der

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

Unterschied in den Gehalten an Koks erklären. Zeolith V-HZSM-5 bevorzugte überwiegend die Synthese von Methan, mit leichten Olefinen als Nebenprodukten. Die Zeolithe, die mit Chrom oder Molybdän beladen wurden, synthetisierten hohe Mengen an BTX-Aromaten, die sich im Laufe der Zeit auf der Katalysatoroberfläche ablagerten und somit auch hohe Gehalte an Koks ergaben.

Tabelle 5.6: Berechnete Gehalte an Kristallwasser und Koks der in diesem Kapitel verwendeten Katalysatoren nach einer Laufzeit von 25 h.

Katalysator	Kristallwassergehalt [Gew.-%]	Koksgehalt [Gew.-%]
V-HZSM-5	3,7	4,9
Cr-HZSM-5	3,6	9,2
Mo-HZSM-5	3,6	9,8

Temperaturprogrammierte Reduktion

Bei der temperaturprogrammierten Reduktion von Zeolith Mo-HZSM-5 lassen sich zwei Maxima bei Temperaturen von $T = 300\text{ °C}$ und $T = 720\text{ °C}$ erkennen (Abbildung 5.20). Das Maximum bei einer Temperatur von 300 °C ist zu gering, um eine Oxidationsstufe des Metalls zuzuordnen. Das Maximum bei $T = 720\text{ °C}$ deutet auf die Anwesenheit von Mo^{6+} in Form von MoO_3 hin. Bei einer Temperatur von 780 °C zersetzt sich dieses Oxid in Anwesenheit von Wasserstoff zu Molybdän und Wasser. [135]

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

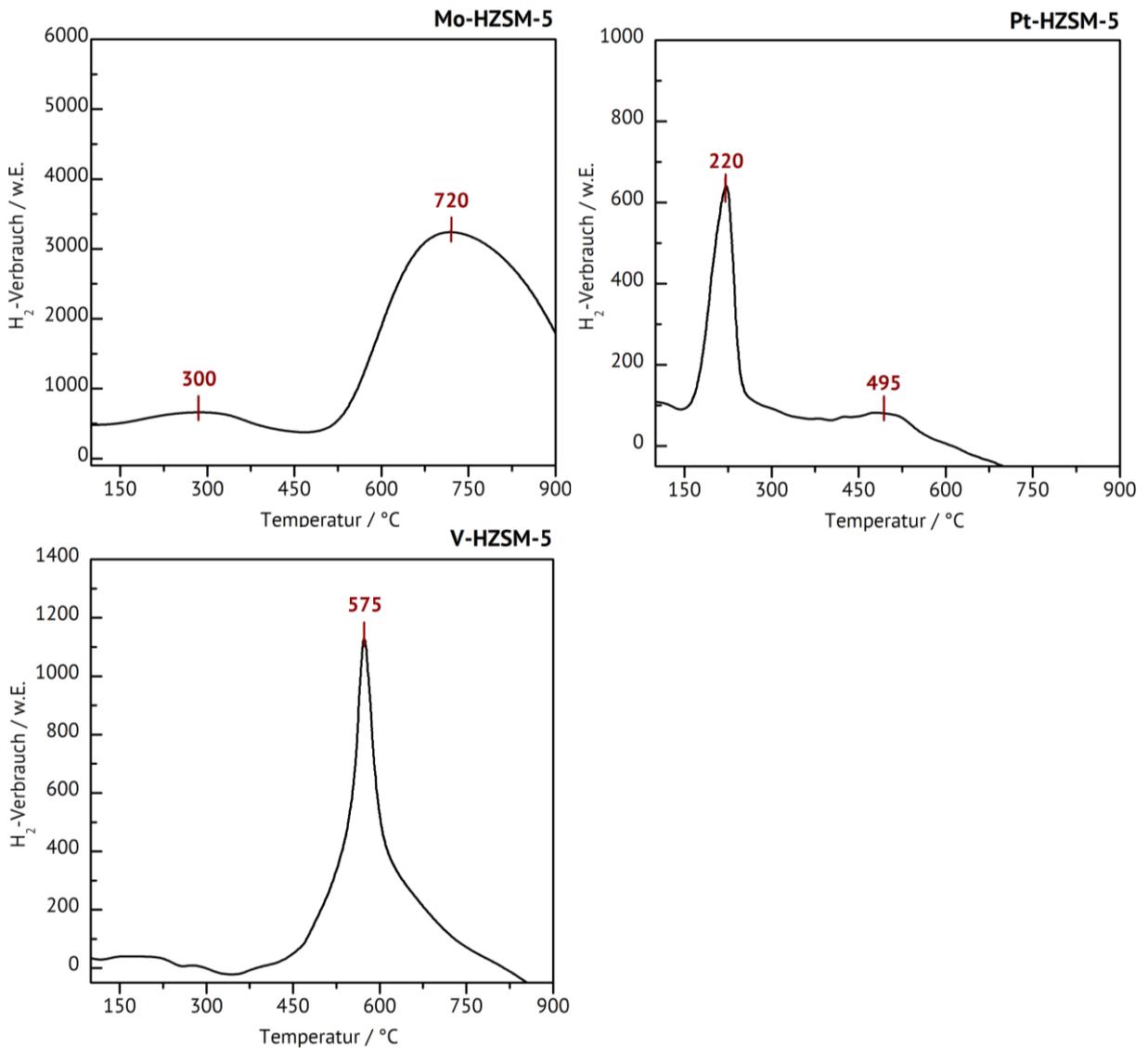


Abbildung 5.20: Graphische Auftragung der temperaturprogrammierten Reduktion der Zeolithe Mo-HZSM-5, Pt-HZSM-5 und V-HZSM-5.

Zeolith Pt-HZSM-5 weist bei der temperaturprogrammierten Reduktion zwei Maxima bei $T = 220 \text{ °C}$ und $T = 495 \text{ °C}$ auf. Das Maximum bei einer Temperatur von 220 °C ist auf Pt^{4+} Spezies zurückzuführen. Das Maximum bei $T = 450 \text{ °C}$ deutet auf die Umsetzung von PtO_2 zu PtO hin, welche ab einer Temperatur von $T = 450 \text{ °C}$ stattfinden kann. [136]

Das Maximum in der TPR-Messung bei Zeolith V-HZSM-5 wurde bei einer Temperatur von $T = 575 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen und weist auf die Anwesenheit von V^{5+} Spezies hin. Bei dieser Temperatur wird V_2O_5 in V_2O_3 umgesetzt werden. [137] Die Messungen zu den temperaturprogrammierten Reduktionen der übrigen Proben konnten nicht reproduziert werden und sind demnach nicht hier abgebildet. Um dennoch eine detaillierte Charakterisierung dieser Proben zu ermöglichen, wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Maxima im UV/Vis-Spektrum von Zeolith V-HZSM-5 liegen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 200 \text{ nm}$ und $\lambda = 390 \text{ nm}$ (Abbildung 5.21). Beide Wellenlängen deuten auf die Anwesenheit von V_2O_5 hin. [119] Die Übergänge im UV/Vis-Spektrum von Zeolith Pt/Sn-HZSM-5 liegen bei $\lambda = 212 \text{ nm}$ und $\lambda = 350 \text{ nm}$, welche auf d-d Übergänge von Pt^{2+} Spezies zurückzuführen sind. Dieser Übergang bezeichnet die energetische Anregung eines Valenzelektrons in einem d-Orbital. Dieser Vorgang läuft ohne Spinumkehr ab und findet bei Wellenlängen von $\lambda = 215 \text{ nm}$ oder $\lambda = 250 \text{ nm}$ statt. [118]

Bei Zeolith Cr-HZSM-5 wurden drei Maxima bei den Wellenlängen $\lambda = 212 \text{ nm}$, $\lambda = 270 \text{ nm}$ und $\lambda = 450 \text{ nm}$ beobachtet (Abbildung 5.21). Die Maxima bei den Wellenlängen 212 nm und 270 nm können Übergängen von tetraedrisch koordiniertem Cr^{6+} zugewiesen werden. Das Maximum bei der Wellenlänge von 450 nm deutet ebenfalls auf die Anwesenheit von Cr^{6+} Spezies hin. [114,115] Das UV/Vis-Spektrum von Zeolith Mo-HZSM-5 zeigt ein Maximum bei einer Wellenlänge von 245 nm und deutet auf die Anwesenheit von tetraedrisch koordinierten Mo^{6+} -Spezies hin. [116,117]

5. Untersuchung der Dehydrierung von Ethan

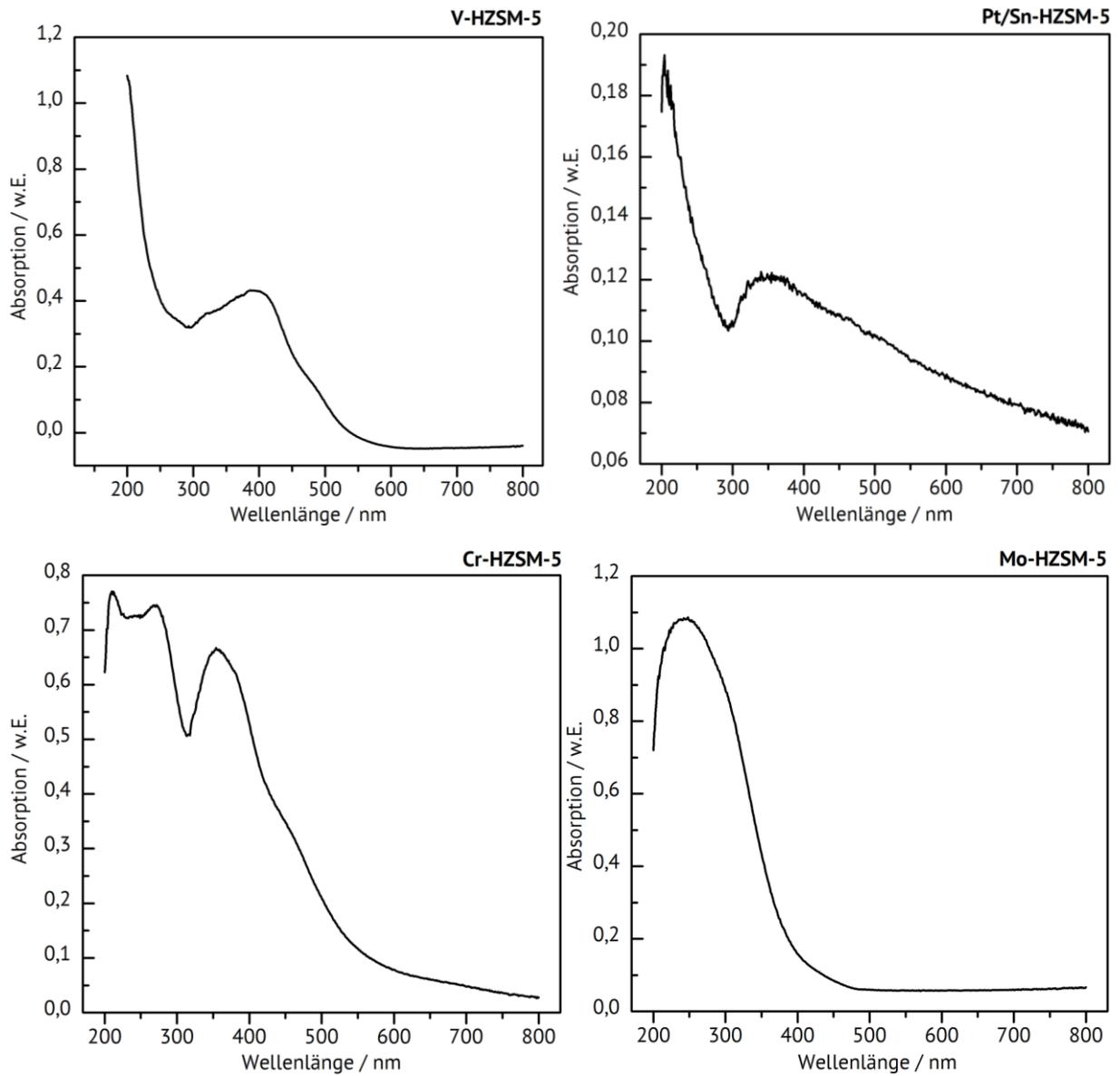


Abbildung 5.21: UV/Vis-Spektren der Zeolithe V-HZSM-5, Pt/Sn-HZSM-5, Cr-HZSM-5 und Mo-HZSM-5.

Der Einsatz von Promotoren kann verschiedene Vorteile für die zu untersuchende Reaktion mit sich bringen. In diesem Kapitel wurden drei Metalle anhand ihrer Fähigkeit, eine Dehydrierung zu bevorzugen und zu optimieren, ausgewählt und untersucht. Die katalytische Untersuchung von Vanadium in Zeolith HZSM-5 ergab ein überraschendes Ergebnis. Obwohl Vanadium laut Literatur sich ausgezeichnet als Dehydrierungskatalysator für Alkane eignen sollte, wurde in dieser Arbeit ein stark variables Produktspektrum beobachtet. Auch bei einer Wiederholung der katalytischen Messung wurden dasselbe, stark variable Produktspektrum gemessen. Auch wenn bei diesem Promotor kurzzeitig hohe Ausbeuten an Butenen beobachtet wurden, lohnt sich der Einsatz von Vanadium als Promotor bei der Dehydrierung von Ethan zu leichten Olefinen oder sogar zu BTX-Aromaten nicht.

Eine Beladung von Zeolith HZSM-5 mit Chrom oder Molybdän als Promotor ergab jeweils hohe Ausbeuten an leichten Olefinen und sogar an BTX-Aromaten. Der Umsatz von Ethan hat sich beim Einsatz dieser beiden Metalle als Promotoren zusätzlich erhöht. Da die Dehydrierung hier bei 650 °C abläuft, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die synthetisierten Produkte zu Methan weiterreagieren können. Der Einsatz von Kohlenstoffdioxid als Trägergas minimiert diesen Effekt, der durch eine Verringerung der Reaktionstemperatur weiter verkleinert werden könnte.

6. Zusammenfassung

Durch die steigende Nachfrage an fossilen Brennstoffen zur Energiegewinnung wird folgende Frage immer häufiger gestellt: welche Alternativen stehen der chemischen Industrie für die stoffliche Nutzung zur Verfügung, wenn das Erdölvorkommen versiegen würde? Seit Jahrzehnten wird nach dieser Lösung gesucht und auch diese Arbeit beschäftigt sich mit einer Lösungsmöglichkeit. In vorherigen Untersuchungen konnte aus den chemischen Rohstoffen Ethanol und Ethan Ethen hergestellt werden. Die Herstellung des wichtigsten Bausteins der chemischen Industrie aus einem nachwachsenden Rohstoff ist sogar mit hohem Umsatz möglich. Lohnt sich der Einsatz dieser beiden Rohstoffe auch zur Herstellung von leichten Olefinen oder sogar von BTX-Aromaten? Die Verknüpfung mehrerer Reaktionen in einer Umsetzung ist energetisch und kostentechnisch von Vorteil. Diese Arbeit hat sich mit diesem Thema befasst, die wichtigsten Faktoren der jeweiligen Umsetzung von Ethanol und Ethan zu leichten Olefinen und BTX-Aromaten zu untersuchen, um die Umsetzung effektiv und kostengünstig in der Industrie zu ermöglichen.

Um die in der Literatur beschriebenen Produktspektren reproduzieren zu können, wurden zunächst katalytische Untersuchungen von Sousa et al. wiederholt. Anschließend wurden anhand der Stoffdaten die optimalen Reaktionsbedingungen berechnet. Ab einer Reaktionstemperatur von 80 °C wird Ethanol nahezu zu 100 % umgesetzt. Diese Reaktionstemperatur bevorzugt jedoch die Synthese von Diethylether. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 300 °C und 500 °C wird bevorzugt Ethen hergestellt. Überschreitet die Reaktionstemperatur 500 °C, wird bevorzugt Acetaldehyd synthetisiert. Genauere Untersuchungen konnten anschließend bestimmen, dass eine Reaktionstemperatur von 450 °C die höchsten Ausbeuten an leichten Olefinen und Aromaten ergab.

Um die Resultate dieser Arbeit mit vorherigen Untersuchungen vergleichen zu können, wurde für Ethanol ein Eduktstrom von $9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einem Partialdruck von 30 kPa gewählt. Der Gesamtstrom wurde mithilfe von Stickstoff auf $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt. Als erstes wurde die Signifikanz des Porensystems verschiedener Zeolithe auf die Ausbeute an Ethen untersucht. Nach den Untersuchungen über die Porenspezifität von Weisz und Csicsery wurde überprüft, ob feste Katalysatoren mit einem kleinen Porensystem die Bildung von Ethen bevorzugen. Diese Untersuchungen erwiesen jedoch das Gegenteil: der Zeolith mit dem größten Porensystem (Zeolith HBeta, 12-Ring) erzeugte die höchste Ausbeute an Ethen, während der Katalysator mit dem kleinsten Porensystem (SAPO-34, 8-Ring) die geringste Ausbeute an Ethen ergab. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten einen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Ausbeute an Ethen: je kleiner die Partikelgröße, umso höher wurde die Ausbeute an Ethen. Eine Variation der Partikelgrößen an Zeolith HZSM-5 konnte diese Vermutung jedoch nicht genau bestätigen. Wahrscheinlich lagen die Partikelgrößen hier zu nahe beieinander, um eine genaue Zusage über diese Vermutung treffen zu können.

Da die Dehydrierung von Ethanol säurekatalysiert ist, wurden Untersuchungen an den Zeolithen HZSM-57 und HZSM-22 durchgeführt, um einen Zusammenhang zwischen dem Si/Al-Verhältnis der Zeolithe und den Ausbeuten an leichten Olefinen zu finden. Lediglich ein Si/Al-Verhältnis von 40 ergab eine höhere Ausbeute an Ethen, während Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis von 30, 60 oder 80 ein größeres Produktspektrum zeigten. Durch die Untersuchungen in dieser Arbeit zur Dehydratisierung von Ethanol konnte eine optimale Reaktionstemperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ festgelegt werden. Um die Ausbeuten der leichten Olefine zu erhöhen, können saure Katalysatoren mit einer kleinen Partikelgröße gewählt werden, wobei zu beachten ist, dass die Ausbeute an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bei kleineren Partikeln bevorzugt werden kann.

Neben Ethanol wurde die Umsetzung von Ethan zu Ethen, leichten Olefinen und BTX-Aromaten untersucht. Anders als bei der Dehydratisierung von Ethanol benötigt die Dehydrierung von Ethan deutlich mehr Energie: bei Reaktionstemperaturen ab 900 °C wird Ethan bis zu 95 % umgesetzt. Diese Temperatur kann, unter anderem wegen der Materialbelastung, in der Technik nur schwierig angewandt werden. Die Umsetzung von Ethen zu Propen verläuft genau entgegengesetzt. Bis zu Reaktionstemperaturen von 500 °C wird Ethen noch zu 70 % zu Propen umgesetzt. Die bestmögliche Umsetzung beider Kohlenwasserstoffe, wurde mit einer Reaktionstemperatur von 650 °C erzielt. Um die Reaktion mit den vorherigen Messungen vergleichen zu können, wurde auch hier ein Eduktstrom von Ethan von 9 mL·min⁻¹ und ein Gesamtstrom mit dem Trägergas von 30 mL·min⁻¹ gewählt.

Vorherige Untersuchungen konnten bereits nachweisen, dass saure Katalysatoren eine Dehydrierung erschweren können. In dieser Arbeit wurde hingegen schnell festgestellt, dass saure Katalysatoren notwendig für die Synthese von längerkettigen Kohlenwasserstoffen sind. Obwohl saure Katalysatoren die Dehydrierung erschweren können, ermöglichen saure Zentren das Cracken der Kohlenwasserstoffe, was zur Bildung von -CH₂- Bausteinen führt, die wiederum für das Kettenwachstum zur Herstellung von langkettigen Kohlenwasserstoffen notwendig sind. Bei Reaktionstemperaturen ab 650 °C ist die Bildung von Methan bei Abwesenheit der sauren Zentren hoch, was allerdings keine Aufwertung von Ethan ist.

Anschließend wurde das Trägergas Stickstoff durch Kohlenstoffdioxid ausgetauscht. Der Einsatz von Kohlenstoffdioxid als Trägergas bringt viele Vorteile mit sich. Anhand der umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion, wird der produzierte Wasserstoff zu Wasser umgesetzt und kann so die entstandenen Olefine nicht mehr zu Alkanen zurück hydrieren. Die Umsetzung von Wasserstoff zu Wasser nimmt diesen aus dem Reaktions-

gleichgewicht und verschiebt dies nach dem Prinzip von Le Chatelier auf die Seite der Produkte, wodurch der Umsatz gesteigert werden kann. Kohlenstoffdioxid kann als Trägergas eingesetzt werden und kann demnach die Synthese der Olefine und den Umsatz von Ethan erhöhen, was in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte.

Letztendlich wurden Metalle als Promotoren zu den sauren Zeolithen HZSM-5 gefügt, um sogenannte bifunktionelle Katalysatorsysteme herzustellen. Überraschenderweise zeigte die beliebte Kombination von Platin und Zinn in dieser Arbeit nicht die besten Resultate ebenso wie der Einsatz von Vanadium als Promotor. Die höchsten Umsätze von Ethan sowie die höchsten Ausbeuten an leichten Olefinen und BTX-Aromaten wurden mit Chrom oder Molybdän imprägnierten Zeolithen HZSM-5 gemessen.

Ausblick

Die jahrzehntelange Forschung und Optimierung unzähliger Verfahren zur optimalen Nutzung und Verwertung chemischer Rohstoffe gehört zur Arbeit vieler Wissenschaftler weltweit. Jede einzelne Arbeit, genau wie die vorliegende Promotion, trägt einzeln nur einen kleinen Beitrag zur Optimierung bei. Im Laufe der Zeit werden diese Beiträge jedoch zu einer gemeinsamen Lösung führen, wodurch die chemische Industrie einen unabhängigen Weg zum Einsatz chemischer Rohstoffe erzielen kann. Diese Arbeit zeigt die ersten Schritte vom Einsatz zweier Rohstoffe zur optimalen Umsetzung zu leichten Olefinen und BTX Aromaten. Für die Zukunft wäre es jedoch sinnvoll, dieses Forschungsgebiet genauer zu untersuchen.

Bei der Dehydratisierung von Ethanol wäre es interessant, die Abhängigkeit der Partikelgröße auf die Ausbeute an leichten Olefinen genauer zu erforschen. Anstatt komplexe Katalysatorsysteme zu produzieren, wäre es möglich, dass die Reaktion überwiegend von der Acidität und der Partikelgröße des Katalysators abhängig ist.

Die Anwesenheit von sauren Zentren ist essentiell zur Herstellung von langkettigen Olefinen und sogar BTX-Aromaten aus Ethan. In dieser Arbeit wurde die Acidität anhand des Ionenaustausches mit Ammoniumnitrat und anschließender thermischer Behandlung untersucht. Es wäre interessant, die Acidität in Form des Si/Al-Verhältnisses zu untersuchen. Der Einsatz von Chrom und Molybdän als Promotor konnte den Umsatz von Ethan erhöhen und die Ausbeute von leichten Olefinen und BTX-Aromaten erhöhen. Hier wäre es interessant, die Reaktionstemperatur zu verringern, um so die Synthese von Methan zu unterdrücken. Anhand dieser Ansatzpunkte wäre es interessant, dieses Gebiet in Zukunft weiter zu erforschen.

Summary

Due to the increasing demand for fossil fuels for energy generation, one question should be asked: What alternatives are available for the chemical industry for material use if the oil resources were depleted? A solution for this problem has been sought for decades and this work also contributes with a possible solution. Ethene can be synthesized from the chemical raw materials ethanol and ethane. The production of the most important chemical building block from a renewable raw material is even possible with high conversions. Is it worth using these two raw materials for the production of light olefins or even BTX aromatics? Linking several reactions in one implementation is advantageous in terms of energy and costs. This work has dealt with this topic, to examine the most important factors of the respective conversion of ethanol and ethane to light olefins and BTX aromatics in order to introduce these procedures effective and inexpensive to the chemical industry.

In order to be able to reproduce the product spectrum described in the literature, the catalytic investigations by Sousa et al. were repeated. The optimal reaction conditions were then calculated based on the material data. Almost 100 % of ethanol can be converted at reaction temperatures above 80 °C. However, a reaction temperature this low promotes the synthesis of diethyl ether. Ethene is preferably produced at reaction temperatures between 300 °C and 500 °C. If the reaction temperature exceeds 500 °C, acetaldehyde is the preferred product. More detailed investigations were then able to determine that a reaction temperature of 450 °C yields the highest amount of olefins and aromatics. To be able to compare the results of this work with the data of previous researches, a flow of ethanol of 9 mL·min⁻¹ at a partial pressure of 30 kPa was chosen. The total flow was adjusted to 30 mL·min⁻¹ using nitrogen as a carrier gas. First, the significance of the pore system of different zeolites on the yield of ethene was examined.

According to the investigations on the pore selectivity by Weisz and Csicsery, the dependency of the small pore system of solid catalysts on the yield of ethene was examined. Our findings proved the opposite: the zeolite with the largest pore system produced the highest yield of ethene, while the catalyst with the smallest pore system produced the lowest yield of ethene. Scanning electron micrographs showed a relationship between the particle size and the yield of ethene: the smaller the particle size, the higher the yield of ethene. A variation in the particle sizes of zeolite HZSM-5 however could not confirm this assumption. The differences between the particle sizes were probably too small to determine an exact statement about this assumption.

Further investigations were carried out on zeolite HZSM-57 and HZSM-22 in order to find a relationship between the Si/Al ratio of the zeolites and the yields of light olefins. Only a Si/Al ratio of 40 promoted a higher yield of ethene, while zeolites with an Si/Al ratio of 30, 60 or 80 led to a larger product range. Through the investigations in this work on the dehydration of ethanol, an optimal reaction temperature of 450 °C could be determined. In order to further increase the yields of light olefins, acidic catalysts with small particle sizes should be selected.

In the second part of this research, the conversion of ethane to ethene, light olefins and BTX aromatics was investigated. In contrast to the dehydration of ethanol, the dehydrogenation of ethane requires significantly more energy: at reaction temperatures above 900 °C, up to 95 % of ethane is converted. Of course, reaction temperatures this high should not be achieved in technical application, because of the lack of suitable materials of construction. The conversion from ethene to propene occurs the other way around. Up to reaction temperatures of 500 °C, 70 % of ethene is still converted to propene. To enable the best possible conversion of both hydrocarbons, a reaction temperature of 650 °C was chosen. In order to be able to compare the results of these

conversions with the previous measurements, a reactant flow of ethane of $9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and a total flow of $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ achieved with a carrier gas were chosen.

Previous studies have already shown that acidic catalysts can inhibit the dehydrogenation of alkanes. In this work, however, it was quickly established that acidic catalysts are essential for the synthesis of long-chained hydrocarbons. Although acidic catalysts inhibit the dehydrogenation, the acidic sites of the catalyst allow the cracking of the hydrocarbons, which leads to the formation of $-\text{CH}_2-$ building blocks, which in turn are necessary for chain growth to produce long-chain hydrocarbons. At reaction temperatures above $650 \text{ }^\circ\text{C}$ and in absence of acidic sites, the formation of methane is preferred which, however, does not represent an increase in value.

The carrier gas was then changed from nitrogen to carbon dioxide, which has many advantages. Using carbon dioxide, the hydrogen produced during the dehydrogenation is converted into water and can no longer hydrogenate the olefins back to alkanes. The conversion of hydrogen to water takes the latter out of the reaction equilibrium, which shifts towards the side of the products according to the principle of Le Chatelier, thus increasing the conversion. The use of carbon dioxide as a carrier gas can therefore increase the synthesis of olefins and the conversion of ethane, which was successfully demonstrated in this work.

Lastly, various metals were added to the acidic zeolite HZSM-5 as promoters in order to produce so called bifunctional catalyst systems. Surprisingly, the popular combination of platinum and tin did in this work not yield the best results, as well as the use of vanadium as a promoter. The highest conversions of ethane and the highest yields of light olefins and BTX aromatics were obtained with chromium or molybdenum impregnated zeolites HZSM-5.

Outlook

Decades of research and optimization of countless processes for the optimal use and recycling of chemical raw materials is part of the work of many scientists worldwide. Each individual research, just like the present thesis, makes only a small contribution to this optimization. Over time, however, these contributions will lead to a common solution, allowing the chemical industry to achieve an independent way of using chemical raw materials. This work shows the first steps on how to convert two raw materials to light olefins and BTX aromatics. For the future, however, it is essential to examine this topic more closely.

To further optimize the dehydration of ethanol, it would be interesting to investigate the dependency of the particle size on the yield of light olefins in more detail. Instead of producing complex catalyst systems, it could be possible for the reaction to depend primarily on the acidity and the particle size of the catalyst, thus saving high production costs.

For the dehydrogenation of ethane, the presence of acidic centers is essential for the production of long chained olefins and even BTX aromatics. In this work, the acidity was primarily investigated by an ion exchange with ammonium nitrate and subsequent thermal treatment. It would be interesting to study the dependency of the acidity in terms of the Si/Al ratio. The use of chromium and molybdenum as promoters increased the conversion of ethane, as well as the production of light olefins and BTX aromatics. Here it would be interesting to reduce the reaction temperature in order to minimize the synthesis of methane. Based on these starting points, it would be interesting to explore this research topic further in the future.

7. Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
dTG	Differentielle Thermogravimetrie
FID	Flammenionisationsdetektor
FCC	Fluid Catalytic Cracking
GC	Gaschromatograph
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
Koks	Hochsiedende Kohlenwasserstoffe
MTO	Methanol to Olefins
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RWGS	Umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD/R/O	Temperaturprogrammierte Desorption/ Reduktion/ Oxidation
VE	Vollentsalzt
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie

7.2 Einwaagen und Reaktionsparameter der Hydrothermalsynthesen

Tabelle 7.1: Einwaagen zur Hydrothermalsynthese von ZSM-5 bei unterschiedlicher Partikelgröße.

Katalysator	Ludox HS-40 [g]	H ₂ O (VE) [g]	NaOH [g]	NaAlO ₂ [mg]	(n-Pr) ₄ NBr [g]
ZSM-5-5x4	20,0	83,6	1,06	293	1,68
ZSM-5-11x10	20,0	83,7	1,03	292	1,65
ZSM-5-12x7	20,0	83,3	1,06	293	1,67
ZSM-5-14x10	20,0	83,3	1,07	292	1,68
ZSM-5-28x14	20,0	83,3	1,06	292	1,67

Tabelle 7.2: Reaktionsparameter zur Kristallisation von ZSM-5 bei unterschiedlicher Partikelgröße. [125]

Katalysator	Alterungsdauer [h]	Synthesedauer [h]	Temperatur [°C]	Partikelgröße [µm]
ZSM-5-5x4	24	48	200	62
ZSM-5-11x10	24	48	200	40
ZSM-5-12x7	48	96	180	27
ZSM-5-14x10	24	72	150	6
ZSM-5-28x14	48	96	200	40

7. Anhang

Tabelle 7.3: Einwaagen zur Hydrothermalsynthese von ZSM-5 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen.

Katalysator	Ludox HS-40 [g]	H₂O (VE) [g]	NaOH [g]	Na₂Al₂O₄ [mg]	(n-Pr)₄NBr [g]
ZSM-5-30	22,00	2,90	1,83	12,50	68,00
ZSM-5-40	20,0	83,3	1,06	293	1,67

Tabelle 7.4: Einwaagen zur Hydrothermalsynthese von ZSM-22 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen.

Katalysator	Ludox AS-40 [g]	NaOH [g]	Al(NO₃)-9H₂O [°C]	C₆H₁₆N₂ [g]	H₂O (VE) [g]
ZSM-22-30	22,00	2,90	1,83	12,50	68,00
ZSM-22-40	11,00	1,76	0,92	5,16	52,78

Tabelle 7.5: Einwaagen zur Hydrothermalsynthese von ZSM-57 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen.

Katalysator	Ludox HS-40 [g]	NaOH [g]	Al(NO₃)-9H₂O [°C]	Et₆Diquat-5 [g]	H₂O (VE) [g]
ZSM-57-30	11,00	1,76	0,92	5,16	52,78
ZSM-57-40	11,01	1,76	0,69	5,16	52,78

7.3 Röntgen-Pulverdiffraktogramme

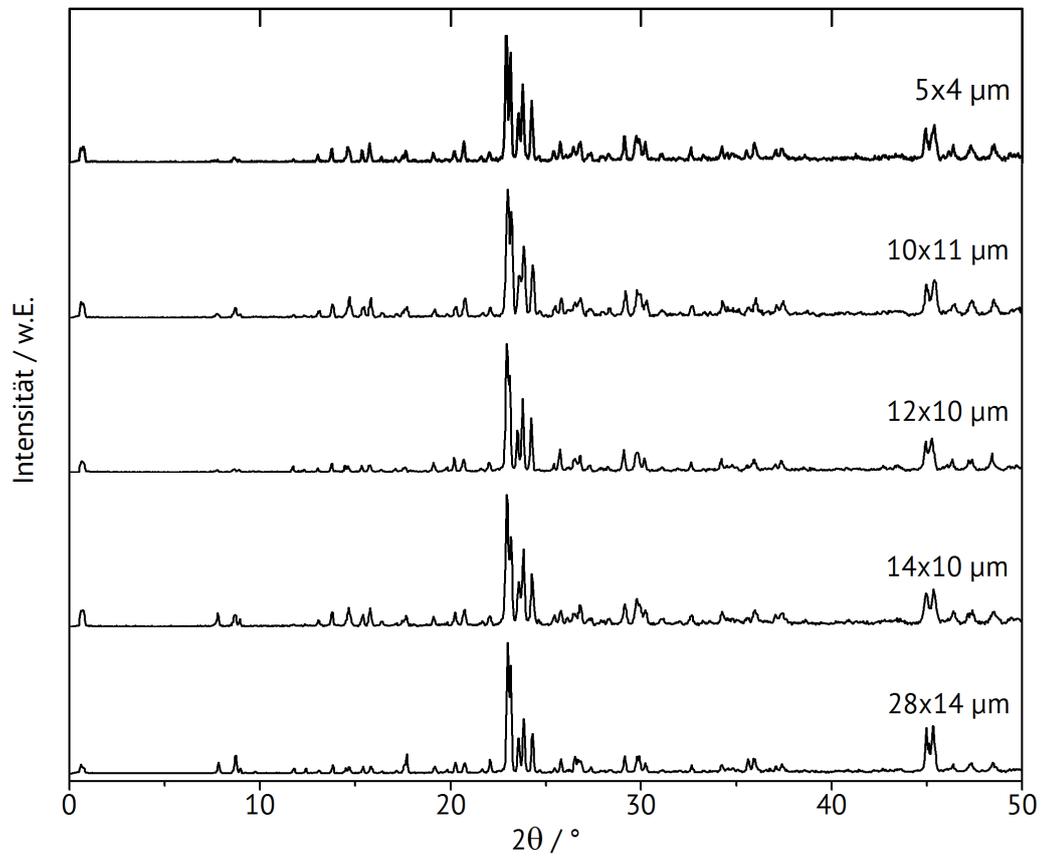


Abbildung 7.1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von ZSM-5 mit unterschiedlichen Partikelgrößen.

7.4 Adsorptions- und Desorptionsisothermen

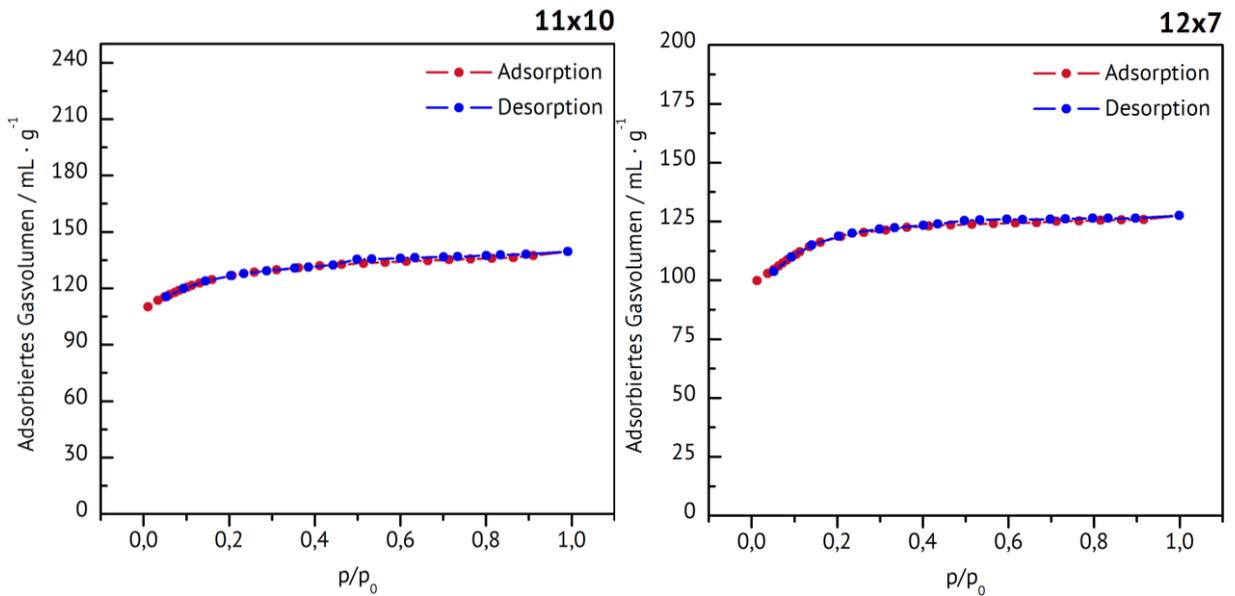


Abbildung 7.2: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von ZSM-5 mit einer Partikelgröße von 11 μm x 10 μm (links) und 12 μm x 7 μm (rechts).

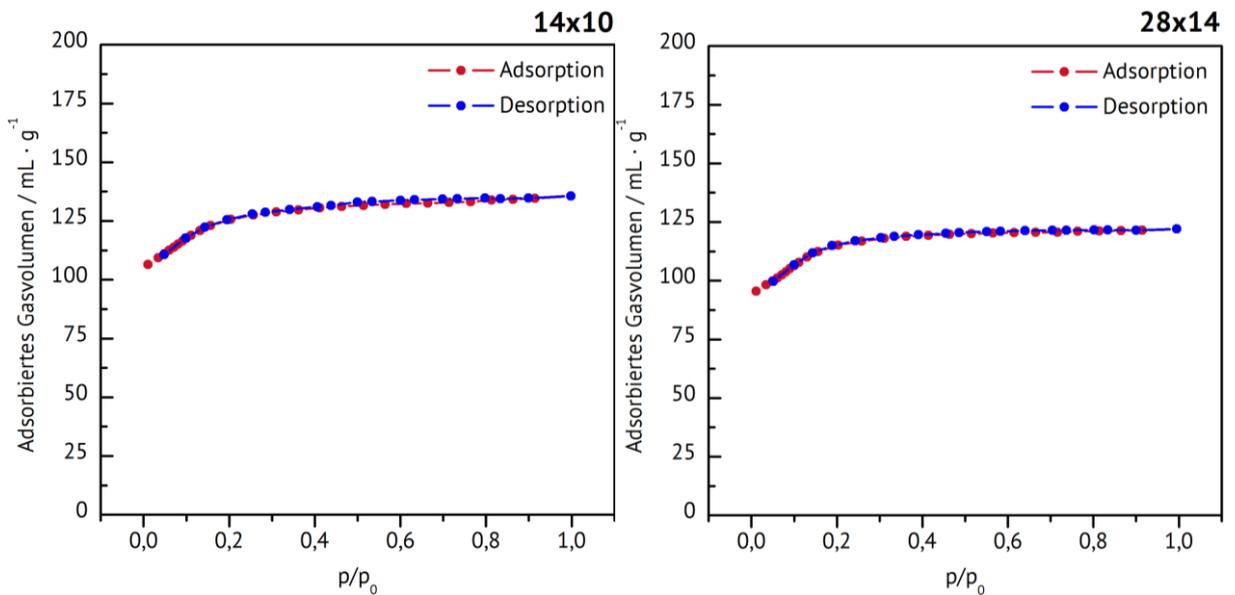


Abbildung 7.3: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von ZSM-5 mit einer Partikelgröße von 14 μm x 10 μm (links) und 28 μm x 14 μm (rechts).

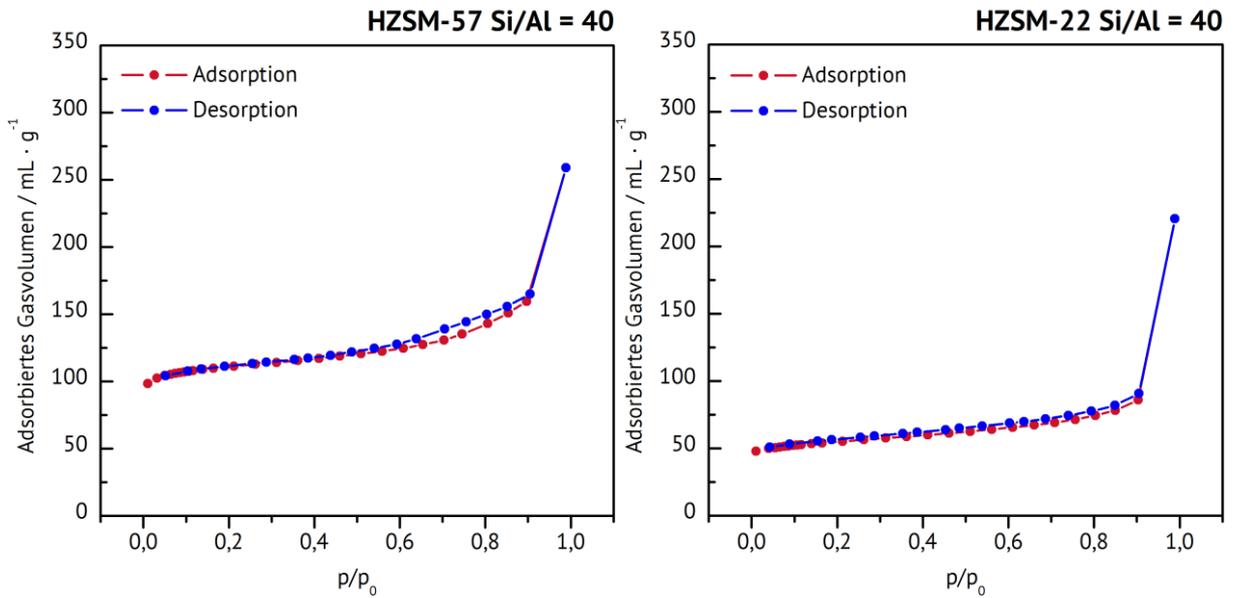


Abbildung 7.4: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von ZSM-57 (links) ZSM-22 (rechts) mit einem Si/Al Verhältnis von 40.

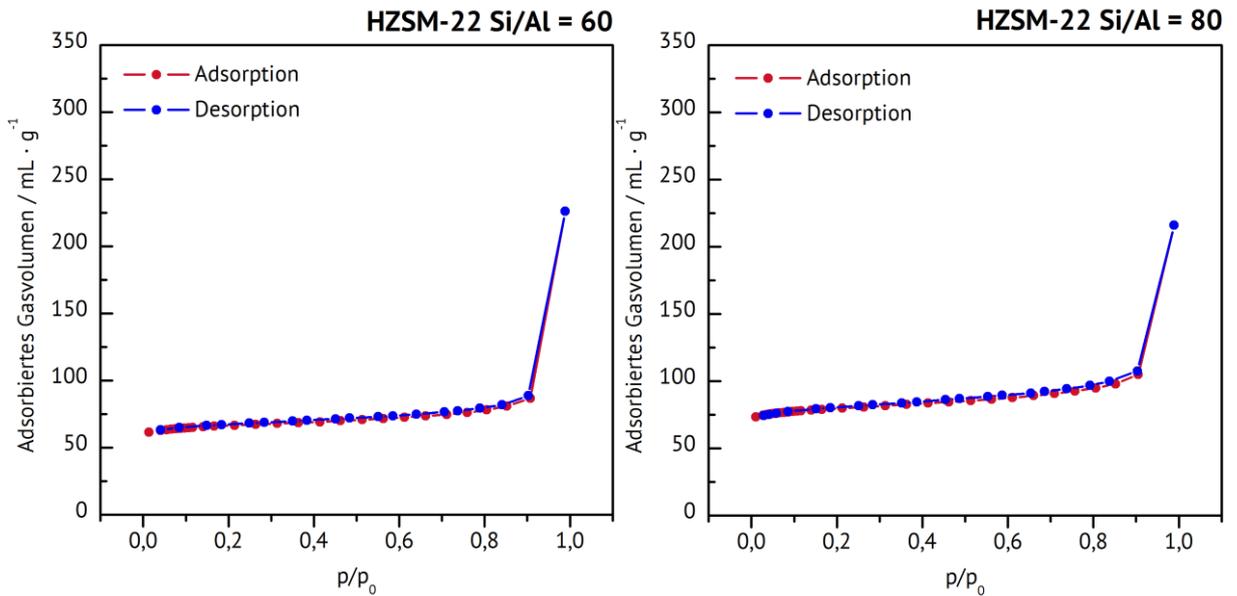


Abbildung 7.5: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von ZSM-22 mit einem Si/Al Verhältnis von 60 (links) und 80 (rechts).

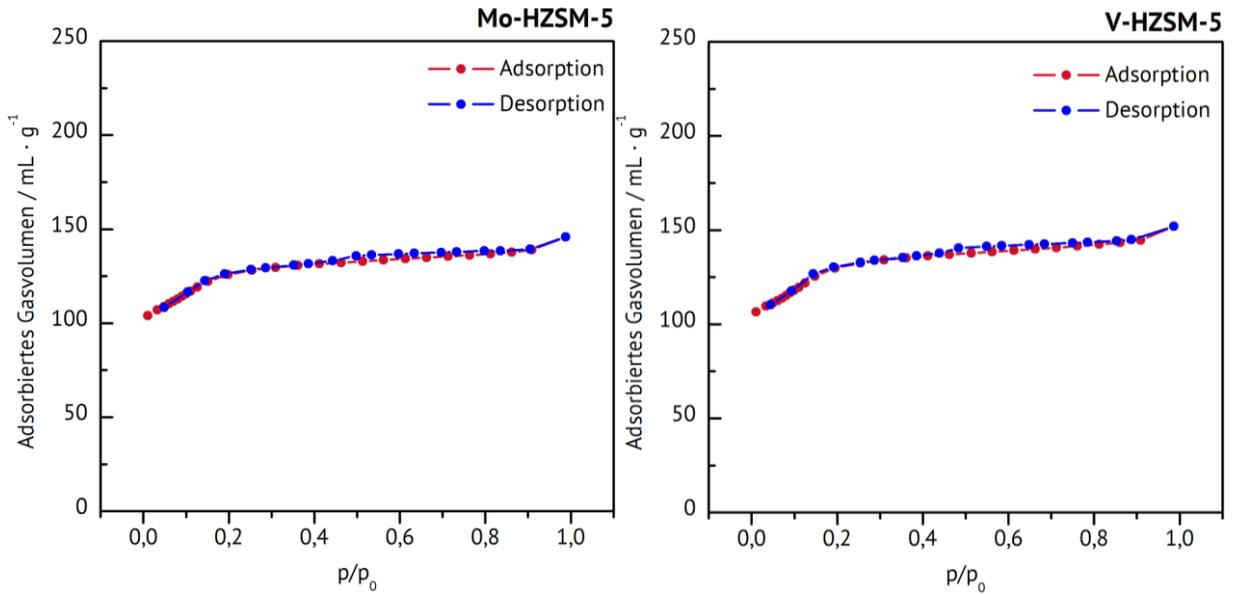


Abbildung 7.6: Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Mo-HZSM-5 (links) und V-HZSM-5 (rechts) mit einem Si/Al Verhältnis von 40 und einer Metallbeladung von jeweils 0,5 Gew.-%.

7.5 Thermogravimetrische Analysen

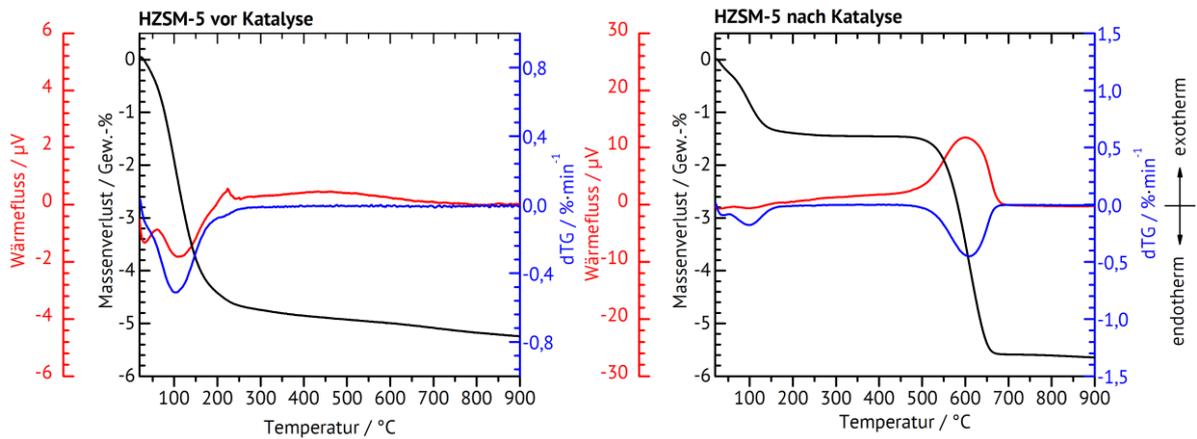


Abbildung 7.7: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-5 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

7. Anhang

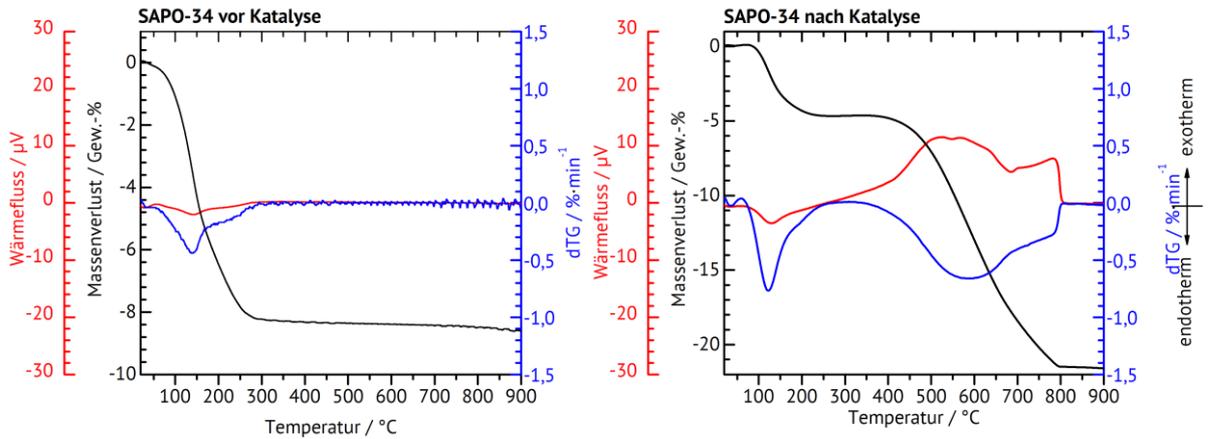


Abbildung 7.8: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von SAPO-34 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

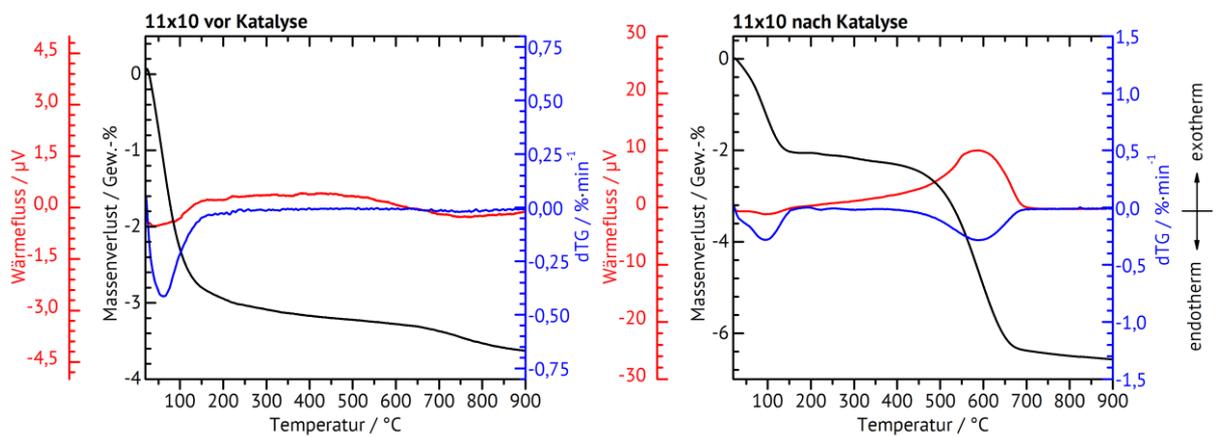


Abbildung 7.9: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von $11 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

7. Anhang

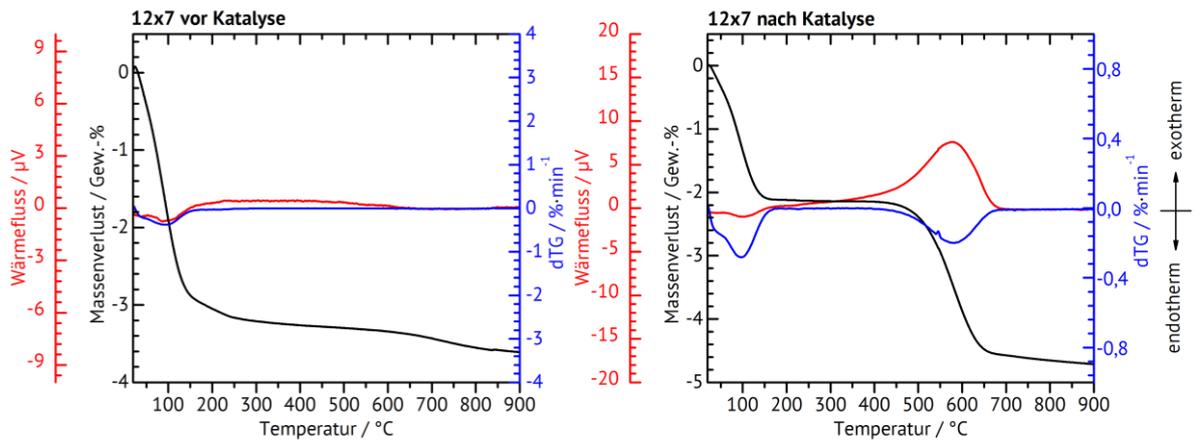


Abbildung 7.10: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von $12 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

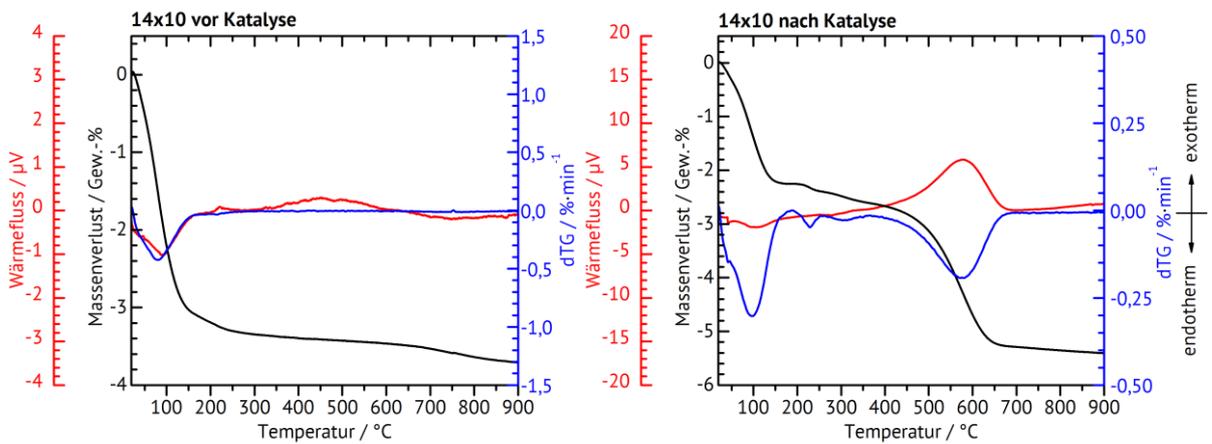


Abbildung 7.11: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von $14 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

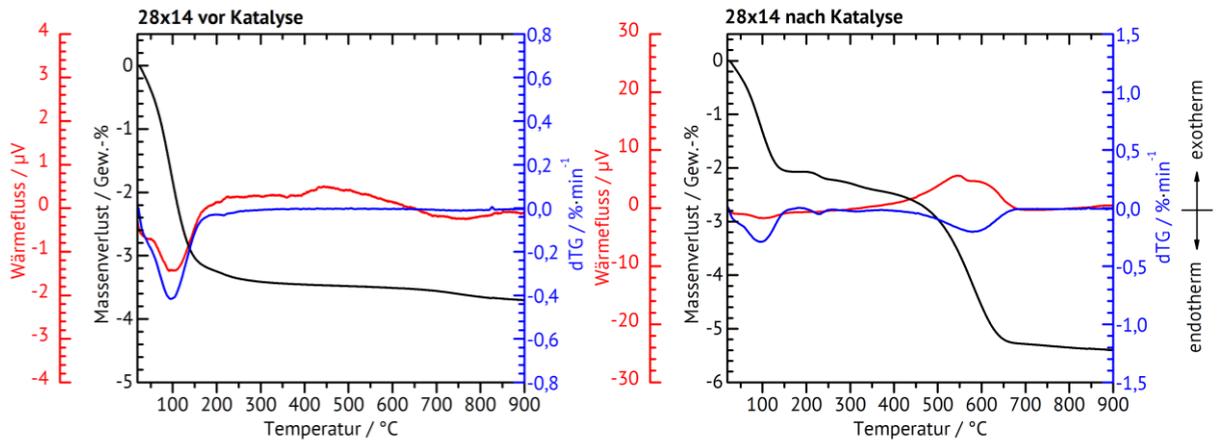


Abbildung 7.12: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-5 mit einer Partikelgröße von 28 μm x 14 μm vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

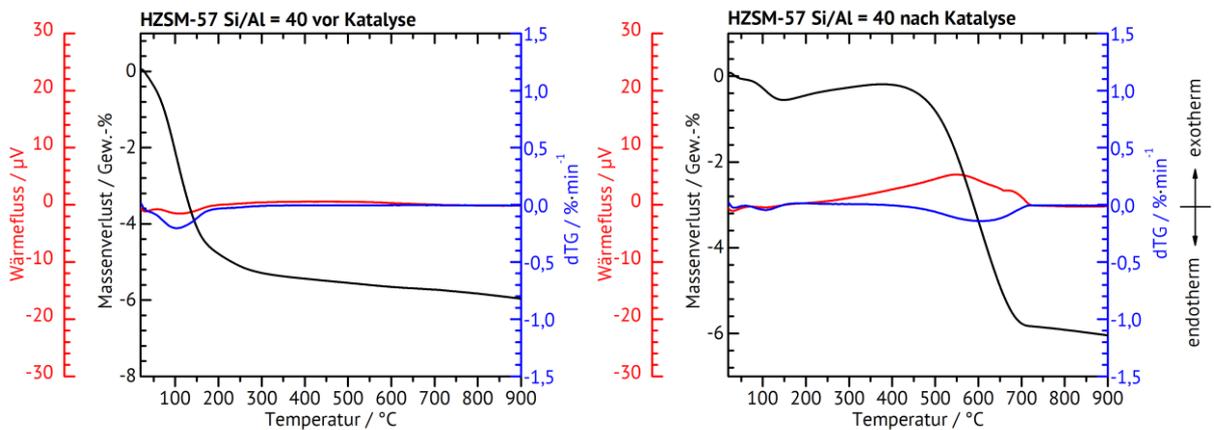


Abbildung 7.13: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-57 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

7. Anhang

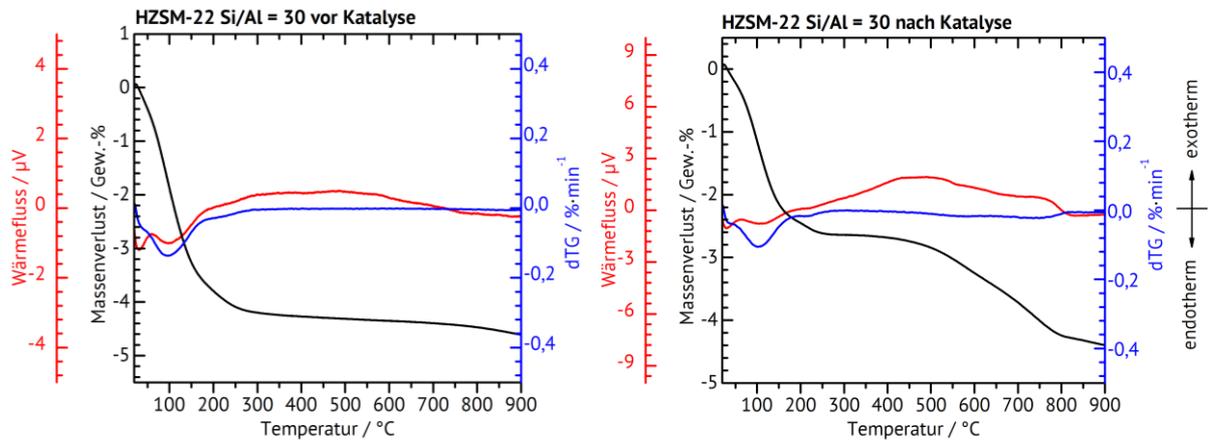


Abbildung 7.14: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al Verhältnis von 30 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

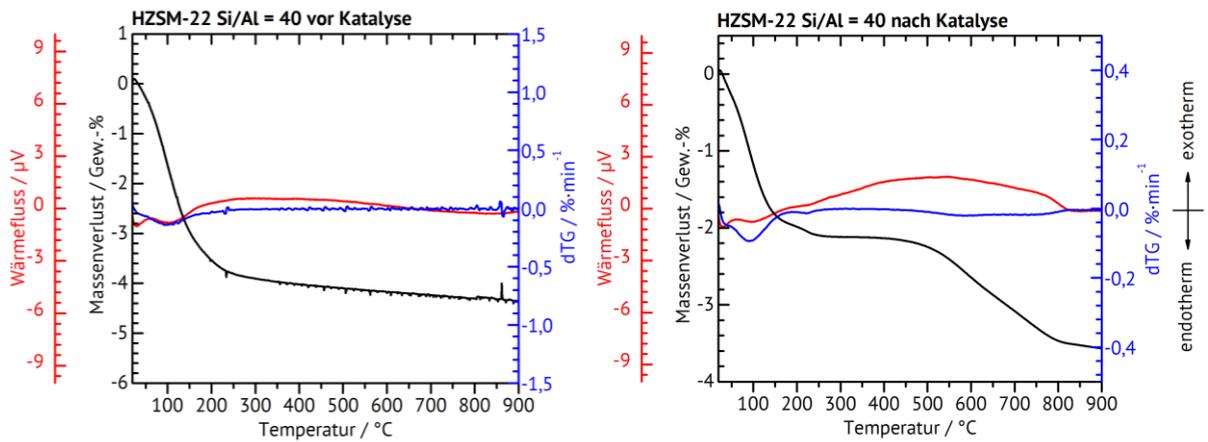


Abbildung 7.15: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

7. Anhang

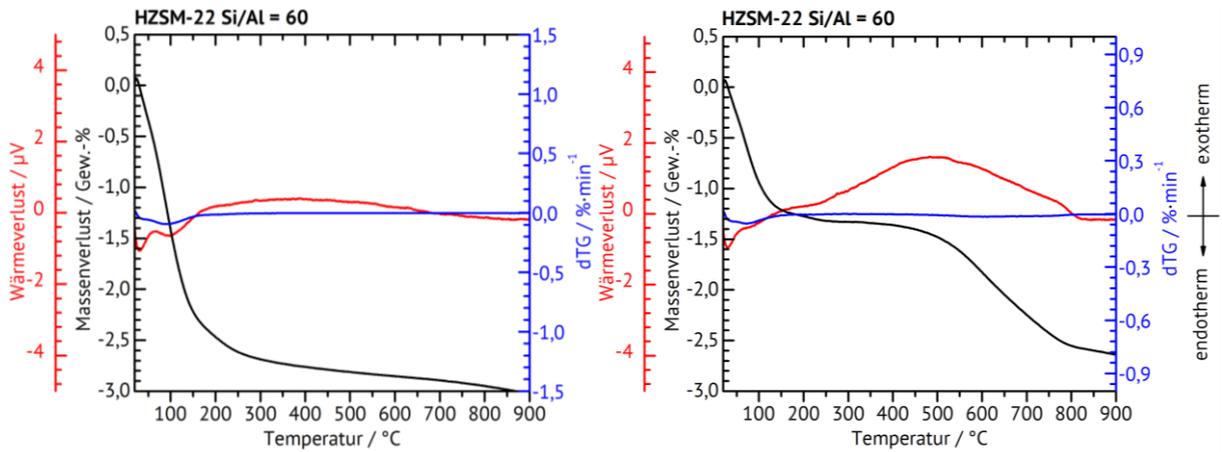


Abbildung 7.16: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al Verhältnis von 60 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

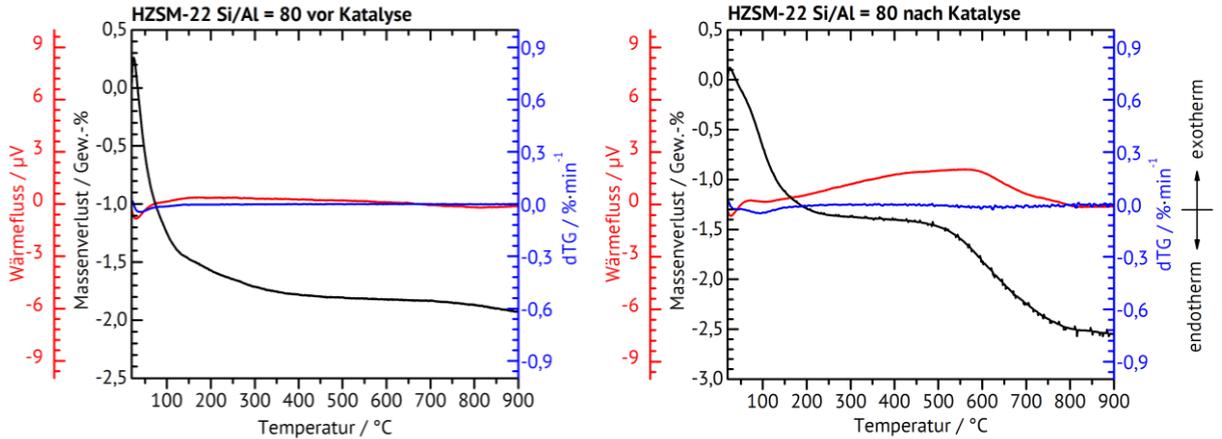


Abbildung 7.17: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith HZSM-22 mit einem Si/Al Verhältnis von 80 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

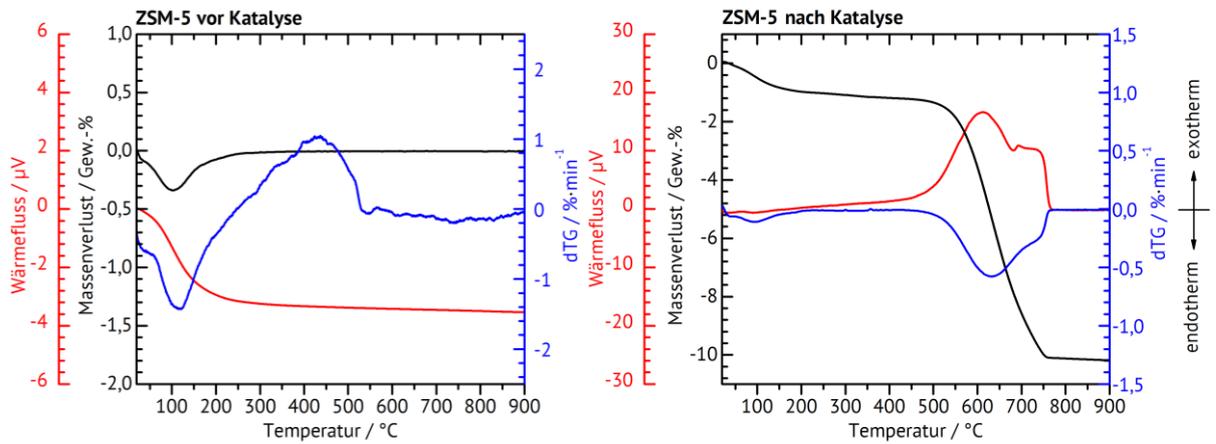


Abbildung 7.18: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith ZSM-5 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

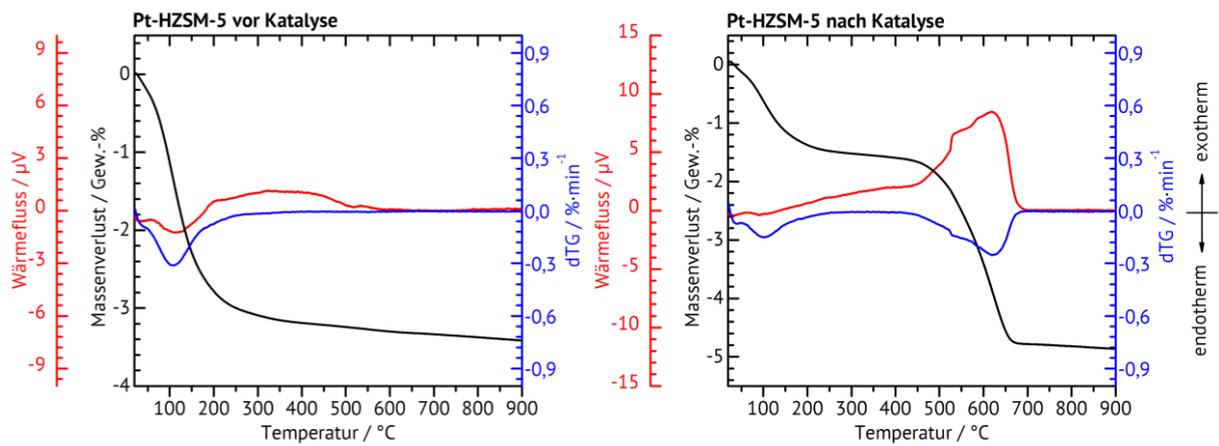


Abbildung 7.19: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Pt-HZSM-5 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

7. Anhang

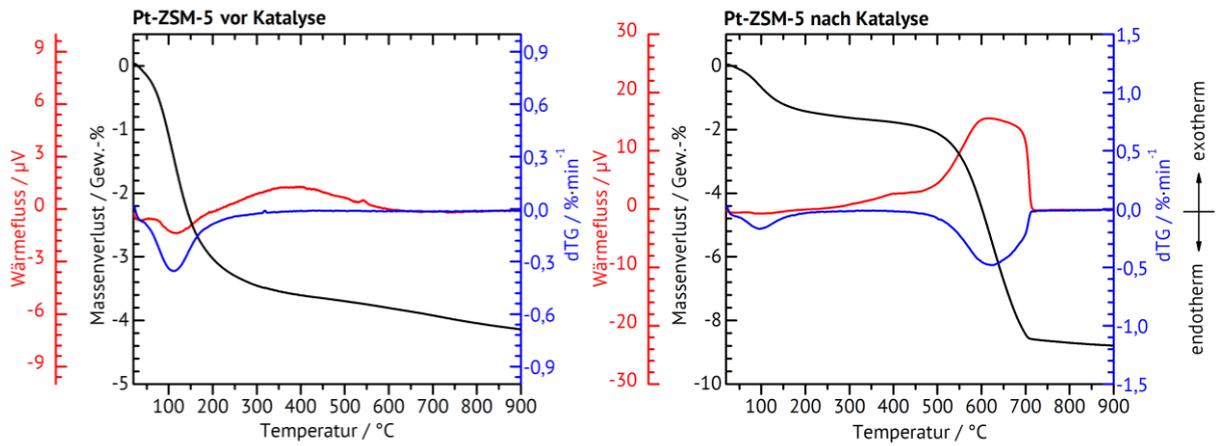


Abbildung 7.20: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Pt-ZSM-5 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

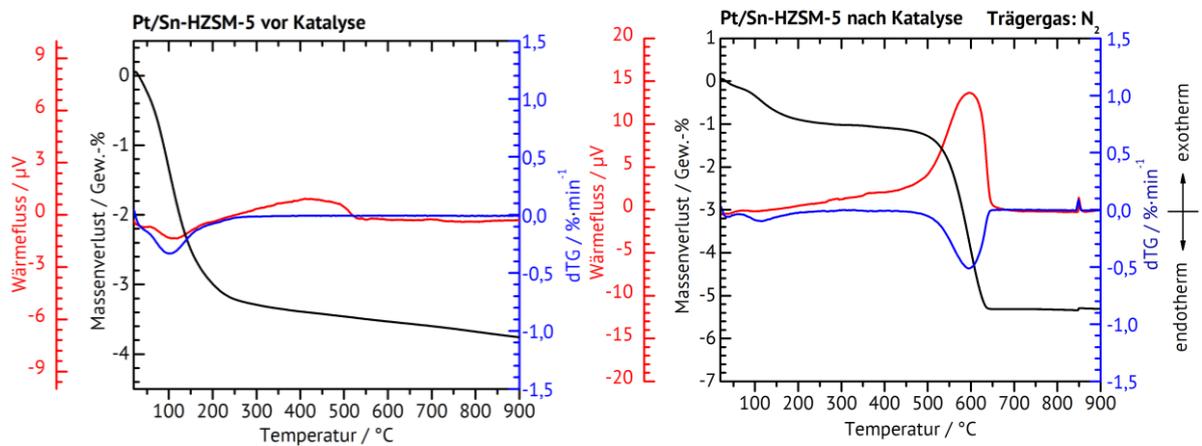


Abbildung 7.21: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Pt/Sn-ZSM-5 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

7. Anhang

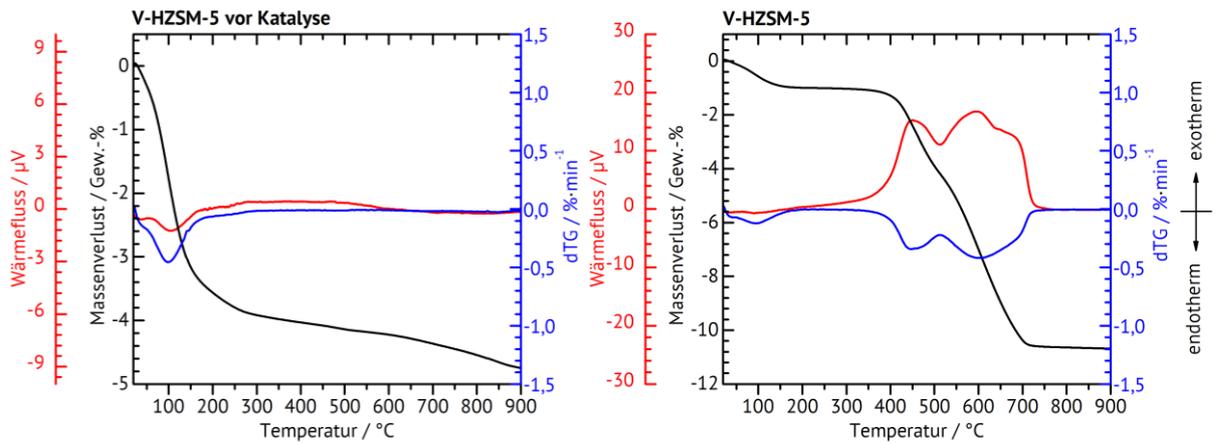


Abbildung 7.22: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith V-HZSM-5 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

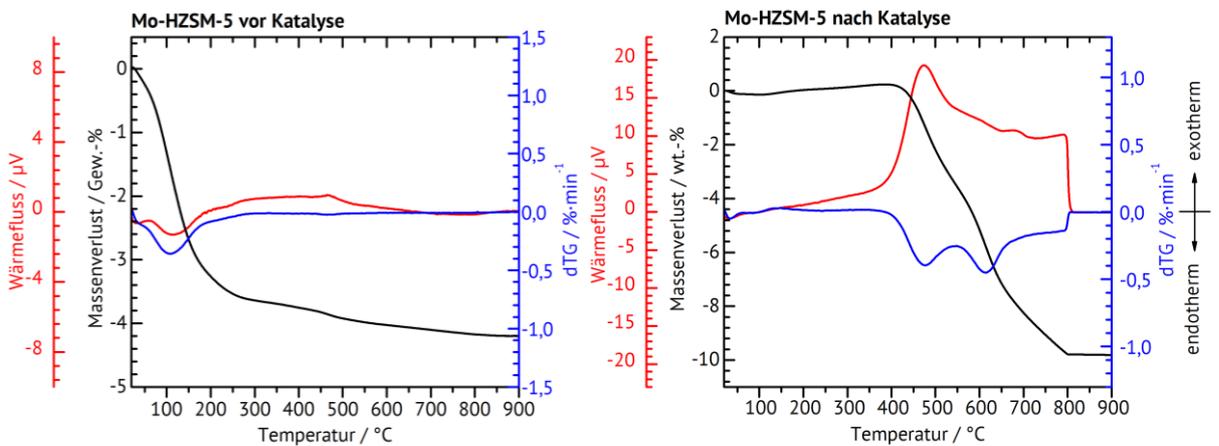


Abbildung 7.23: Auftragung der thermogravimetrischen Analyse von Zeolith Mo-HZSM-5 mit einem Si/Al Verhältnis von 40 vor der katalytischen Messung (links) und danach (rechts).

8. Literaturverzeichnis

- [1] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10613–10653.
- [2] C.E. Mortimer, U. Müller, *Das Basiswissen der Chemie*, 10. Aufl., Thieme, (2010) 542.
- [3] M. Baerns, *Technische Chemie*, 3. Nachdr, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [4] S. Matar, L.F. Hatch, in: "Chemistry of Petrochemical Processes", 2. Aufl., Elsevier (2001) 49-110.
- [5] K. Ramesh, C. Jie, Y.-F. Han, A. Borgna, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 4080–4090.
- [6] M. Zhang, Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9505–9514.
- [7] H. Zimmermann, R. Walzl, in: "Ethylene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Bd. 13, Wiley-VCH (2012) 465-529.
- [8] H. Zimmermann, in: "Propene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Catalysis", Bd. 30, Wiley-VCH (2012) 1-16.
- [9] F.M.A. Geilen, G. Stochniol, S. Peitz, E. Schulte-Koerne, in: "Butenes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.", Bd. 6, Wiley-VCH (2012) 1-12.
- [10] W.-C- Cheng, E.T. Habib, K. Rajagopalan, T.G. Roberie, R.F. Wormsbecher, M.S. Ziebarth, in " Fluid Catalytic Cracking", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (2008) 2741-2778.
- [11] J. Hagen, *Industrial catalysis: A practical approach*, 3rd Edition, Wiley-VCH (2015).
- [12] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical Technology: An Integral Textbook*, Wiley-VCH (2013).

- [13] C. Kern, A. Jess, *Chemie Ingenieur Technik*, Band 78 (2006) 1033–1048.
- [14] C. Amadei, *Encyclopaedia of Hydrocarbons*, Vol. 2, Ref. Petrochem. (2006) 687-699.
- [15] Z. Nawaz, *Rev. Chem. Eng.* 31 (2015) 1274.
- [16] *VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen*, 11., bearb. und erw. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, 2013.
- [17] K.-W. Jun, S.-J. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, *Catalytic Hydrogenation of CO₂ into Hydrocarbons: Support Effects on Fe and Fe-K Catalysts*, Am. Chem. Soc. (1996).
- [18] Z.-h. Suo, Y. Kou, J.-z. Niu, W.-z. Zhang, H.-l. Wang, *Appl. Catal. A* 148 (1997) 301–313.
- [19] J. Falbe, H. Bahrmann, W. Lipps, D. Mayer, in: "Alcohols, Aliphatic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.", Bd. 2, Wiley-VCH (2012) 235-258.
- [20] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angew. Chem.* 51 (2012) 5810–5831.
- [21] E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, in: "Methanol, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry".
- [22] US Patent 4499327 A, 12. Februar 1985, Union Carbide Corp. (Erf. S. W. Kaiser).
- [23] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catal.* 5 (2015) 1922–1938.
- [24] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, *Microporous Mesoporous Mat.* 164 (2012) 239–250.
- [25] US Patent 4062905 A, 13. Dezember 1977, Mobil Oil Corp. (Erf. C.D. Chang, W.H. Lang, A.J. Silvestri).

- [26] A. Mohsenzadeh, A. Zamani, M.J. Taherzadeh, *ChemBioEng Reviews* 4 (2017) 75–91.
- [27] N. Kosarik, Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahm, S. Bringer-Meyer, O. Goebel, D. Mayer, in: "Ethanol, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.", Bd. 13, Wiley-VCH (2012) 334-397.
- [28] B. J. Donovan ("Field-to-Pump", Renergie Inc. (2009)).
- [29] D. Steffien, C. Roßberg, R. Kiehle, M. Bremer, S. Fischer, M. Bertau, *Chem. Ing. Tech.* 88 (2016) 183–191.
- [30] M. Bräuninger, L. Leschus, *Zeitschrift für Wirtschaftspolitik*, 60 3 (2016) 341-351.
- [31] A. Behr, A. Kleyensteiber, U. Hartge, *Chem. Ing. Tech.*, Band 82 (2010) 201–213.
- [32] J.C. Soh, S.L. Chong, S.S. Hossain, C.K. Cheng, *Fuel Processing Technology* 158 (2017) 85–95.
- [33] J. Schulz, F. Bandermann, *Chem. Eng. Technol.* 17 (1994) 179–186.
- [34] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, I. Takahara, *React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 8, 1* (2006) 135–142.
- [35] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, *Catal. Lett.* 105 (2005) 249–252.
- [36] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175–188.
- [37] D. Barthomeuf, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65, Elsevier, 1991, pp. 157–169.
- [38] H. Pines, W.O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2471–2483.
- [39] G. Chen, S. Li, F. Jiao, Q. Yuan, *Catal. Today* 125 (2007) 111–119.

- [40] S. Dangwal, R. Liu, S.-J. Kim, *Chem. Eng. J.* 328 (2017) 862–872.
- [41] G. Ertl, H. Knörzinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.), E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, C. Marcilly, *Ion Exchange and Impregnation: Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Edition, Volume 1 (2008) 467-484.
- [42] Z. Nawaz, W. Fei, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7442–7447.
- [43] Z. Nawaz, X. Tang, Q. Zhang, D. Wang, W. Fei, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1925–1930.
- [44] S. Vaezifar, H. Faghihian, M. Kamali, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 370–377.
- [45] S. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang, L. Huang, *Catal. Lett.* 135 (2010) 76–82.
- [46] S. Damyanova, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* (1997) 421–430.
- [47] Y. Zhang, Y. Zhou, J. Shi, S. Zhou, X. Sheng, Z. Zhang, S. Xiang, *J. Mol. Catal. A* 381 (2014) 138–147.
- [48] Z. Nawaz, F. Baksh, J. Zhu, F. Wei, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 540–546.
- [49] A. S. Russell, J. J. Stokes Jr., *Ind. Eng. Chem.* (1946) 1071–1074.
- [50] S. Xie, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10059–10068.
- [51] M.E. Harlin, L.B. Backman, A.O.I. Krause, O.J.T. Jylhä, *J. Catal.* 183 (1999) 300–313.
- [52] P.C.H. Mitchell, S.A. Wass, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 153–165.
- [53] F.E. Frey, W.F. Huppke, *Ind. Eng. Chem.* 25 (1933) 54–59.
- [54] H. Lugo, *J. Catal.* 91 (1985) 155–166.

- [55] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 397–419.
- [56] U. Olsbye, A. Virnovskaia, Ø. Prytz, S.J. Tinnemans, B.M. Weckhuysen, *Catal Lett* 103 (2005) 143–148.
- [57] B.M. Weckhuysen, L.M. de Ridder, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4756–4763.
- [58] F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci, G. Del Piero, *J. Catal.* 158 (1996) 236–250.
- [59] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2793–2796.
- [60] C. Marcilly, *J. Catal.* 24 (1972) 336–347.
- [61] F.M. Ashmawy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 76 (1980) 2096.
- [62] W. Grunert, *J. Catal.* 100 (1986) 138–148.
- [63] P. Michorczyk, J. Ogonowski, K. Zeńczak, *J. Mol. Catal. A* 349 (2011) 1–12.
- [64] Q. Ashton Acton, *Vanadium Compounds - Adv. Res. Appl.*, 2013.
- [65] C.A. Carrero, R. Schloegl, I.E. Wachs, R. Schomaecker, *ACS Catal.* 4 (2014) 3357–3380.
- [66] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, *Catal. Today* 78 (2003) 25–46.
- [67] Y. Xu, J. Lu, M. Zhong, J. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 88–93.
- [68] J. McGregor, Z. Huang, G. Shiko, L.F. Gladden, R.S. Stein, M.J. Duer, Z. Wu, P.C. Stair, S. Rugmini, S.D. Jackson, *Catal. Today* 142 (2009) 143–151.

- [69] S. Sokolov, M. Stoyanova, U. Rodemerck, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1323.
- [70] P.B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2091–2103.
- [71] S.M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1984) 202–213.
- [72] Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>, Stand 14.04.2019.
- [73] International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures: https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.
- [74] C. Baerlocher, D. Olson, L.B. McCusker, W.M. Meier, *Atlas of zeolite framework types*, 6th rev. ed., Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, Amsterdam, Boston, 2007.
- [75] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 (1988) 446–452.
- [76] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B.D. Gruyter, *Proc. Roy. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 420 (1988) 375–405.
- [77] J.C. Jansen in: "Introduction to Zeolite Science and Practice", H. van Bekkum, E.M. Flanigan, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Hrsg., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. 137, S. 175-227, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [78] J. Weitkamp, R. Kumar, S. Ernst, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 731–733.
- [79] S. Bhatia, *Zeolite catalysis: Principles and applications*, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1990.

- [80] A.K. Jamil, O. Muraza, M. Yoshioka, A.M. Al-Amer, Z.H. Yamani, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 19498–19505.
- [81] J.A. Martens, W. Souverijns, W. Verrelst, R. Parton, G.F. Froment, P.A. Jacobs, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2726–2728.
- [82] S. Teketel, S. Svelle, K.-P. Lillerud, U. Olsbye, *ChemCatChem* 1 (2009) 78–81.
- [83] K. Hayasaka, D. Liang, W. Huybrechts, B.R. de Waele, K.J. Houthoofd, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, G. van Tendeloo, J.W. Thybaut, G.B. Marin, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, P.A. Jacobs, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 13 (2007) 10070–10077.
- [84] European Patent 0174121 A2, 1986, Mobil Oil Corporation (Erf. E.W. Valyosik, N.M. Page).
- [85] H. Robson, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials: Second Edition*, 1. Aufl., Elsevier professional, s.l., 2001.
- [86] H.G. Karge in: "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites", P.A. Jacobs, J.A. Martens, Hrsg., *Stud. Surf. Sci. Catal*, Bd. 33, S. 3-44, Elsevier, Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo (1987).
- [87] US Patent 3308069 A, 07. März 1967, Mobil Oil Corporation /Erf. R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski).
- [88] U. Lohse, B. Altrichter, R. Donath, R. Fricke, K. Jancke, B. Parlitz, E. Schreier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 159–165.
- [89] M.A. Camblor, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 11 (1991) 792-797.

- [90] P.A. Jacobs, J.A. Martens, Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [91] US Patent 3,702,886, 1972, Mobil Corporation (Erf. R. J. Argauer, G. R. Landolt).
- [92] S. Ernst, J. Weitkamp, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Appl. Catal. 48 (1989) 137–148.
- [93] L.V.d.S. Júnior, A.O.S. Silva, B.J.B. Silva, S.L. Alencar, MRC 03 (2014) 49–56.
- [94] S.-H. Lee, D.-K. Lee, C.-H. Shin, W.C. Paik, W.M. Lee, S.B. Hong, J. Catal. 196 (2000) 158–166.
- [95] J.W. S. Ernst, in: Catalysis and Adsorption by Zeolites, pp. 645–652.
- [96] S. Ashtekar, S.V.V. Chilukuri, D.K. Chakrabarty, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4878–4883.
- [97] A.M. Prakash, S. Unnikrishnan, Faraday Trans. 90 (1994) 2291.
- [98] P. Gallezot, Catal. Rev. 20 (2006) 121–154.
- [99] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem. 87 (2015) 160.
- [100] S. Ernst, R. Kumar, J. Weitkamp, in: Catal. Today 3 (1988), pp. 1–10.
- [101] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60: 309 (1938).
- [102] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373–380.
- [103] Stefan Thränert, Charakterisierung mikro- und mesoporöser Gläser mit Hilfe der ortho-Positronium Lebensdauer-Spektroskopie, 2008.
- [104] W.H. Bragg, W.L. Bragg, Proc. Roy. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 88 (1913) 428–438.
- [105] R. Kassing, Festkörper, De Gruyter, Berlin, 2005.

- [106] W. Demtröder, Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper, Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [107] L. Reimer, P.W. Hawkes, A.L. Schawlow, K. Shimoda, A.E. Siegman, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, 2nd ed., Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [108] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third edition, Springer US, Boston, MA, 2003.
- [109] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, R. Beanland, Electron microscopy and analysis, Third edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2001.
- [110] S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens, Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, 1995.
- [111] J. Bauch, R. Rosenkranz, Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker, Springer Vieweg, Berlin, 2017.
- [112] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7., überarb. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2005.
- [113] DIN 51006:2005-07, Thermische Analyse (TA)_ - Thermogravimetrie (TG)_ - Grundlagen, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [114] M.M. Antunes, S. Lima, M. Pillinger, A.A. Valente, Molecules (Basel, Switzerland) 17 (2012) 3690–3707.

- [115] Y. Cheng, L. Zhou, J. Xu, C. Miao, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *Microporous Mesoporous Mat.* 234 (2016) 370–376.
- [116] J.P. Thielemann, T. Ressler, A. Walter, G. Tzolova-Müller, C. Hess, *Appl. Catal. A* 399 (2011) 28–34.
- [117] E. Heracleous, M. Machli, A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos, *J. Mol. Catal. A* 232 (2005) 29–39.
- [118] C. Audo, J.F. Lambert, M. Che, B. Didillon, *Catal. Today* 65 (2001) 157–162.
- [119] X. Gao, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1261–1268.
- [120] M. Otto, *Analytische Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2019.
- [121] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2012.
- [122] W.A. Dietz, *J. Chromatogr. Sci.* 5 (1967) 68–71.
- [123] J.T. Scanlon, D.E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.* 23 (1985) 333–340.
- [124] Z.S.B. Sousa, C.O. Veloso, C.A. Henriques, V. Teixeira da Silva, *J. Mol. Catal. A* 422 (2016) 266–274.
- [125] S. Follmann, *Katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen an 10-Ring-Zeolithen*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern (2015).
- [126] F.F. Madeira, N.S. Gnep, P. Magnoux, S. Maury, N. Cadran, *Appl. Catal. A* 367 (2009) 39–46.

- [127] F. Bauer, H.G. Karge, in "Characterization II", H.G. Karge, J. Weitkamp, Hrsg.,
Molecular Sieves - Science and Technology, S.249-364, Springer, Berlin,
Heidelberg (2007) (Ed.).
- [128] J. Bi, X. Guo, M. Liu, X. Wang, *Catal. Today* 149 (2010) 143–147.
- [129] T. Meng, D. Mao, Q. Guo, G. Lu, *Catal. Commun.* 21 (2012) 52–57.
- [130] J. Lange, V. Otten, *J. Catal.* 238 (2006) 6–12.
- [131] S.-H. Lee, C.-H. Shin, G.J. Choi, T.-J. Park, I.-S. Nam, B. Han, S.B. Hong, *Microporous Mesoporous Mat.* 60 (2003) 237–249.
- [132] M.A. Asensi, A. Corma, A. Martínez, M. Derewinski, J. Krysiak, S.S. Tamhankar, *Appl. Catal. A* 174 (1998) 163–175.
- [133] N. Rahimi, R. Karimzadeh, *Appl. Catal. A* 398 (2011) 1–17.
- [134] A. Chica, K.G. Strohmaier, E. Iglesia, *Appl. Catal. B* 60 (2005) 223–232.
- [135] Eintrag zu Molybdän(VI)-oxid in der GESTIS Stoffdatenbank des IFA abgerufen am
25.08.2020.
- [136] S.A. Cotton, *Chemistry of Precious Metals*, Springer International Publishing, Cham,
20.
- [137] Eintrag zu Vanadium(V)-oxid in der GESTIS Stoffdatenbank des IFA abgerufen am
25.08.2020.

9. Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig, ohne fremde Hilfe und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder aus anderweitigen fremden Äußerungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ferner erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat und ich, außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden, keine weiteren akademischen Grade erworben habe oder zu erwerben versucht habe.

Kaiserslautern, den _____

(Annelies De Cuyper)

Lebenslauf **Annelies De Cuyper**

Bildungsweg

- 10.2016-06.2020 **Promotion mit Schwerpunkt im Bereich Technische Chemie**
Universität Kaiserslautern
Titel der Promotion:
„Aufwertung von C₂-Bausteinen:
Leichte Olefine aus Ethan und Ethanol.“
- 08.2016 **Diplom-Chemikerin**
Technische Universität Kaiserslautern
Titel der Diplomarbeit:
„Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren
für die Fischer-Tropsch-Synthese mit CO₂“
- 10.2009-08.2016 **Studium Diplom-Chemie**
Technische Universität Kaiserslautern
Spezialisierung Technische Chemie
- 06.2009 **Abitur**
Lycée Technique des Arts et Métiers (Luxemburg)
Technique Générale

Praxiserfahrung

- 10.2016-10.2019 **Übungsleiterin zur Vorlesung Technische Chemie I,**
Chemische Reaktionstechnik
- 10.2016-10.2019 **Übungsleiterin zur Vorlesung Technische Chemie II,**
Mechanische und Thermische Grundoperationen
- 15.10.2015-14.04.2016 **Studentische Hilfskraft**
Technische Universität Kaiserslautern
Fachbereich Technische Chemie