

Jens Freiding

**Extrusion von technischen
ZSM-5-Kontakten und ihre
Anwendung im MTO-Prozess**



Jens Freiding

**Extrusion von technischen ZSM-5-Kontakten
und ihre Anwendung im MTO-Prozess**

Extrusion von technischen ZSM-5-Kontakten und ihre Anwendung im MTO-Prozess

von
Jens Freiding



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2009

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziiert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2009
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-410-2

Extrusion von technischen ZSM-5-Kontakten und ihre Anwendung im MTO-Prozess

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Jens Freiding
aus Pforzheim

Referent:	Prof. Dr. B. Kraushaar-Czarnetzki
Korreferent:	Prof. Dr. G. Schaub
Tag der mündlichen Prüfung:	3. Juli 2009

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2003 bis 2007 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. B. Kraushaar-Czarnetzki für die Möglichkeit zur Promotion und die Überlassung eines sehr spannenden Themas. Außerdem möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken, das sich in einem außerordentlich großen wissenschaftlichen Freiraum äußerte.

Herrn Prof. G. Schaub danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Den Firmen Zeochem AG (H. Krampitz) und Süd-Chemie AG (H. Weyda) danke ich für die Unterstützung durch die Überlassung diverser Zeolithe.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik für die angenehme Atmosphäre und das freundschaftliche Miteinander. Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. A. Reitzmann für die ständige Bereitschaft zur Diskussion bedanken.

Herrn Dipl.-Ing. T. Thömmes und Frau Dipl.-Ing. L. Zimmermann danke ich für die Beiträge, die sie im Rahmen ihrer Diplom- bzw. Studienarbeit geleistet haben.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, die mich immer unterstützt und mir dies alles ermöglicht haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Hintergrund und Motivation.....	1
1.2	Zielsetzung dieser Arbeit	3
2	GRUNDLAGEN.....	5
2.1	Allgemeines zu Zeolithen – Zusammensetzung, Struktur und grundlegende Eigenschaften.....	5
2.2	Zeolithsynthese.....	8
2.3	Verwendung von Zeolithen	10
2.3.1	Zeolithe als Ionentauscher	10
2.3.2	Zeolithe als Adsorptionsmittel	11
2.3.3	Zeolithe als Katalysatoren	11
2.4	Wichtige Eigenschaften von Zeolithen für den Einsatz als Katalysatoren	14
2.4.1	Azidität	14
2.4.2	Formselektivität	17
2.5	Technische Zeolithkatalysatoren	18
2.5.1	Formgebung.....	19
2.5.2	Binder für Zeolithkatalysatoren.....	21
2.5.3	Einflüsse der Bindermatrix auf die katalytischen Eigenschaften	23
2.6	MTO-Prozess	27
2.6.1	Geschichtlicher Hintergrund	27
2.6.2	Industriell eingesetzte Katalysatoren.....	28
2.6.3	Industriell realisierte Prozesse	30
2.6.4	Reaktionsschritte.....	31
2.6.5	Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus	34
2.6.6	Katalysatordeaktivierung durch Verkokung.....	38
2.6.7	Einflussgrößen	41

3	EXPERIMENTELLES.....	43
3.1	Herstellung der Katalysatoren.....	43
3.1.1	Materialien.....	43
3.1.2	Mischen & Extrusion.....	45
3.1.3	Nachbehandlung	47
3.2	Charakterisierung	48
3.3	Reaktionstechnische Messungen	50
3.3.1	Beschreibung der Versuchsanordnung	50
3.3.2	Versuchsdurchführung	53
3.3.3	Versuchsauswertung.....	55
4	ERGEBNISSE & DISKUSSION I	
	Eigenschaften der Katalysatoren – Porenstruktur, Festigkeit und Azidität... 59	
4.1	Überblick & Hintergrund	59
4.2	Poren- und Gefügestruktur	60
4.3	Mechanische Stabilität	63
4.4	Oberflächenazidität der Binder.....	66
4.5	Azidität gebundener Zeolithe.....	67
4.5.1	AlPO ₄ als Binder.....	67
4.5.2	SiO ₂ als Binder	73
4.5.3	Aluminierung bei AlPO ₄ - und γ -Al ₂ O ₃ -gebundenen Kontakten	74
4.6	Übersicht wichtiger Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren.....	76
5	ERGEBNISSE & DISKUSSION II	
	Reaktionstechnische Messungen – Aktivität und Selektivität	77
5.1	Überblick & Hintergrund	77
5.2	Allgemeiner Einfluss der Temperatur	78
5.3	Einfluss der Eduktzusammensetzung – die Rolle von Methanol und DME	83
5.4	Einfluss der charakteristischen Länge	86
5.5	Einfluss der Dichte an sauren Zentren	89
5.5.1	Aktivität und DME/Methanol-Verhältnis	90
5.5.2	Olefinselektivität.....	91

5.6	Einfluss des Binders	95
5.6.1	Aktivität.....	96
5.6.2	DME/Methanol-Verhältnis am Reaktorausritt	100
5.6.3	Einfluss der Porengröße auf die Olefinselektivität	102
5.6.4	Einfluss der Aluminierung auf die Olefinselektivität	104
5.6.5	Eigenaktivität der Bindermatrix – Methanselectivität	108
5.7	Einfluss der Wasserzugabe	112
6	ERGEBNISSE & DISKUSSION III	
	Reaktionstechnische Messungen – Deaktivierung	117
6.1	Überblick & Hintergrund	117
6.2	Allgemeine Beobachtungen	119
6.2.1	Einfluss der Raumgeschwindigkeit.....	119
6.2.2	Ablauf der Verkokung.....	120
6.3	Einfluss der Dichte an sauren Zentren bei verschiedenen Temperaturen	122
6.4	Einfluss der Dosierung von zusätzlichem Wasser	125
6.5	Einfluss des Binders	128
6.5.1	Vergleich von AlPO ₄ - und SiO ₂ -gebundenen Kontakten – Einfluss der Porengröße.....	128
6.5.2	Einfluss der γ -Al ₂ O ₃ -Matrix	129
7	ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY	135
	LITERATURVERZEICHNIS	143
8	ANHANG	153
8.1	Diffusion und Reaktion in porösen Katalysatoren	153
8.1.1	Diffusion	153
8.1.2	Stofftransport & Reaktion	154
8.1.3	Abschätzung von Porendiffusionslimitierung	155
8.2	Gleichgewicht Methanol – Dimethylether/Wasser	161
8.2.1	Gleichgewichtskonstante.....	161
8.2.2	DME/Methanol-Verhältnis im Gleichgewicht ohne MTO-Reaktion	162

8.2.3	DME/Methanol-Verhältnis im Gleichgewicht mit MTO-Reaktion	163
8.3	Gasanalyse.....	166
8.3.1	Geräte und Bedingungen	166
8.3.2	Bestimmung der Korrekturfaktoren.....	167
8.4	Weitere reaktionstechnische Messungen.....	170
8.4.1	Reproduzierbarkeit der Messungen	170
8.4.2	Vergleich von AO450 mit AO250.....	171
8.4.3	Messungen mit ZEO30.....	172
8.5	Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	174

1

EINLEITUNG

1.1 Hintergrund und Motivation

Weltweit wurden 2006 ca. 110 Millionen Tonnen Ethen und ca. 65 Millionen Tonnen Propen hergestellt [1]. Damit sind Ethen und Propen mengenmäßig die wichtigsten Zwischenprodukte der organischen Chemie. Ethen allein ist als Basischemikalie an der Herstellung von rund 30% aller petrochemischen Produkte beteiligt. Die wichtigsten Folgeprodukte von Ethen und Propen sind in Abb. 1.1 aufgeführt; jeweils mehr als die Hälfte der produzierten Menge wird direkt zu den bedeutenden Kunststoffen Polyethylen bzw. Polypropylen weiterverarbeitet.

Zwei Verfahren decken momentan zu über 90% den Bedarf an Ethen und Propen. Beim „Steam-Cracking“ gesättigter Kohlenwasserstoffe ist Ethen das Hauptprodukt. Einsatzstoff ist in Westeuropa und Japan hauptsächlich Naphtha (C_5 - C_{10}); in den USA kommen vermehrt C_2 -, C_3 - und C_4 -reiche Gasmische zum Einsatz. Eine weitere wichtige Quelle für Olefine ist das katalytische Cracken von Vakuumgasöl, einer Fraktion aus der Vakuumdestillation von Rohöl. Der Hauptzweck dieses Verfahrens dient der Herstellung von Ottokraftstoff; als „Nebenprodukt“ fällt Propen an. Propen ist somit bei den beiden wichtigsten Verfahren zur Herstellung kurzkettiger Olefine nur Koppelprodukt. Da die Steigerungsraten der Nachfrage höher sind als für Ethen und Benzin, besteht die Befürchtung, dass zukünftig das Angebot die Nachfrage nicht mehr decken kann, was auch unter dem Begriff „propylene gap“ bekannt wurde.

Die traditionellen Verfahren zur Herstellung von Ethen und Propen beruhen demnach fast ausschließlich auf Erdöl als Ausgangsrohstoff. Steigende Rohölpreise und knapper

werdende Ressourcen treiben jedoch die Suche nach alternativen Rohstoffen voran. Der MTO-Prozess (methanol-to-olefins) ermöglicht die Nutzung einer wesentlich breiteren Rohstoffbasis für die Herstellung kurzkettiger Olefine. Der Einsatzstoff Methanol wird aus Synthesegas (CO/H_2) hergestellt, das wiederum aus Erdgas durch „Steam-Reforming“ und aus Kohle oder Biomasse durch Vergasung gewonnen werden kann. Im MTO-Prozess wird das Methanol an sauren Zeolithkatalysatoren zu einem Kohlenwasserstoffgemisch umgesetzt, wobei kurzkettige Olefine die Primärprodukte der Reaktion sind, die in Sekundärreaktionen zu höheren Olefinen, Paraffinen und Aromaten weiterreagieren können. Letztendlich entsteht auch Koks, der zu einer Deaktivierung des Katalysators führt. Die Ausbeute an kurzkettigen Olefinen lässt sich durch Optimierung der Prozessbedingungen und des Katalysators steigern. Die Optimierung kann auch dahingehend erfolgen, dass hauptsächlich Propen gebildet wird, wie beispielsweise beim MTP-Prozess (methanol-to-propylene) von Lurgi. Dieser Prozess kann einen Beitrag zur Schließung der Lücke zwischen Propenangebot und Propennachfrage leisten; erste Anlagen in China werden bereits gebaut.

Neben der generellen Möglichkeit, Erdgas als Ausgangsrohstoff für die Herstellung von Ethen und Propen einzusetzen, ist insbesondere die Nutzbarmachung entlegener Erdgasfelder von Interesse. Bei diesen Gasvorkommen ist oftmals kein wirtschaftlicher Transport möglich. Allein bei der Erdölförderung fallen riesige Mengen Erdgas an, die in der Regel abgefackelt werden. Jedes Jahr wird somit eine Erdgasmenge verschwendet, die dem Primärenergiebedarf von Deutschland entspricht [2]. Dieses preiswerte Erdgas könnte vor Ort, unter Beteiligung des MTO-Prozesses, zu flüssigen oder festen Produkten umgewandelt werden, deren Transport wiederum wirtschaftlich wäre. Auf mittel- bzw. längerfristige Sicht stellt die Möglichkeit, auch Biomasse als Ausgangsrohstoff zu nutzen sicherlich eine äußerst interessante Alternative dar. Fossile Rohstoffe sind insgesamt begrenzt und zudem ist es erstrebenswert deren Einsatz aufgrund der klimaschädlichen Wirkung zu vermindern. Der MTO-Prozess kann dazu beitragen, Ethen und Propen als wichtigste Ausgangsstoffe der organischen Chemie auch aus nachwachsenden Rohstoffen bereitzustellen.

Die Methanolroute bietet darüber hinaus die Möglichkeit, zukünftig auch Kraftstoffe aus zum Erdöl alternativen Rohstoffen herzustellen. In einer an den MTO-Prozess angeschlossenen Verfahrensstufe lassen sich die Olefine zu einer Benzin- und Dieselfraktion oligomerisieren. Dieses Verfahren ist als MOGD-Prozess (mobil-olefin-to-gasoline/distillate) bekannt. Von Lurgi gibt es unter dem Begriff „MTSynfuels“ ähnliche Konzepte [3].

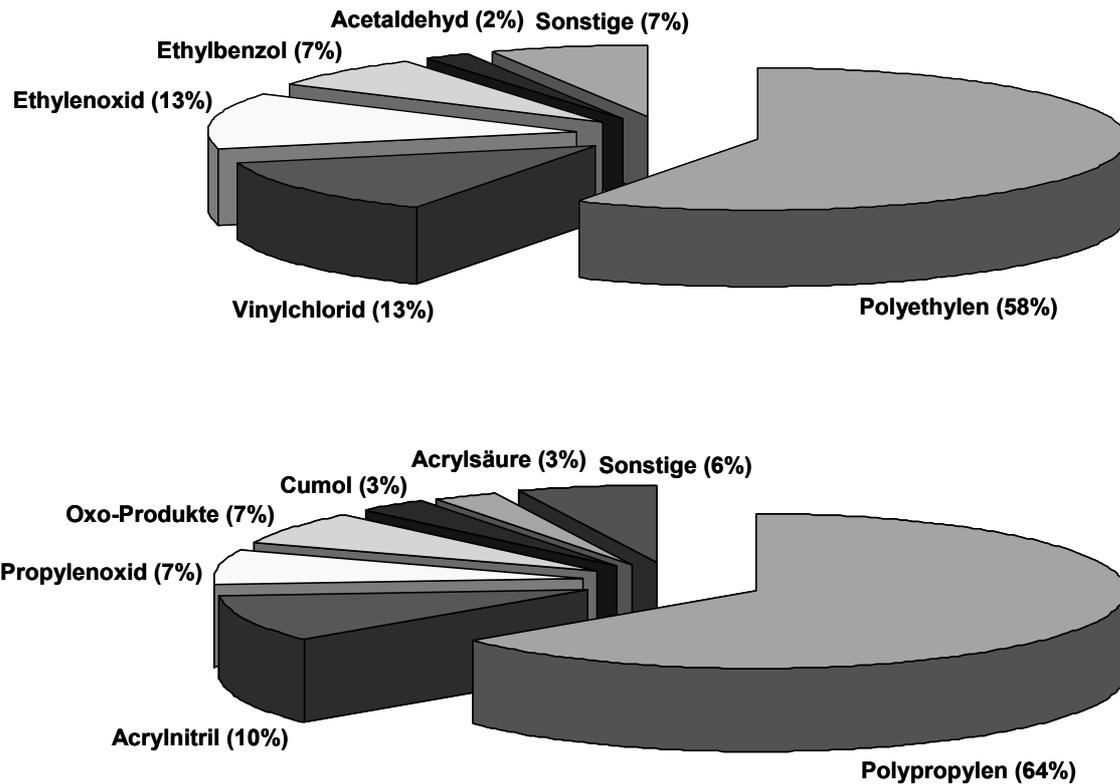


Abb. 1.1: Weltweite Verwendung von Ethen (2001, [4]) und Propen (2004, [5])

1.2 Zielsetzung dieser Arbeit

Seit der Entdeckung, dass sich Methanol an sauren Zeolithen zu kurzkettigen Olefinen umsetzen lässt, wurde ein enormer Forschungsaufwand betrieben, um zu einem tieferen Verständnis der Reaktion zu gelangen. In den meisten Studien der öffentlich zugänglichen Literatur wurde bzw. wird mit reinen Zeolithen geforscht, entweder in Pulverform oder zu Formkörpern verpresst. In industriellen Reaktoren werden jedoch Katalysatorformkörper benötigt, deren geforderte mechanische Stabilität in der Regel nur durch den Zusatz keramischer Binder erreicht werden kann. Diese Binder können die katalytischen Eigenschaften in erheblichem Maße beeinflussen, z.B. durch eine eigene katalytische Aktivität. Bei der MTO-Reaktion ist beispielsweise die unerwünschte Bildung von Methan aus Methanol an γ - Al_2O_3 -Bindern bekannt [6]. Außerdem muss bei porösen Katalysatoren immer beachtet werden, dass die chemische Reaktion von Diffusionsvorgängen überlagert wird. Edukte werden durch die Poren der Bindermatrix zu den Zeolithkristallen transportiert, genauso wie gebildete Produkte wieder aus dem Katalysator heraustransportiert werden müssen. Die Porenstruktur (Porengrößenverteilung und Porosität) der Matrix spielt dabei eine wichtige Rolle für die Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Stoffe. Das Ziel der Entwick-

lung sind stets Katalysatoren, bei denen die katalytische Wirkung der Aktivkomponente nicht negativ durch den Stofftransport beeinflusst wird.

In dieser Arbeit wurden technische ZSM-5-Katalysatoren mit verschiedenen Bindern (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlPO_4) durch Extrusion hergestellt und in der MTO-Reaktion in einem Festbettreaktor getestet. Das übergeordnete Ziel der Arbeit war die Optimierung des MTO-Prozesses hinsichtlich Ausbeute und Standzeit des Katalysators. Die Ausbeute ist entscheidend für die Wirtschaftlichkeit eines Prozess. Für einen industriellen Festbettprozess spielt die Standzeit jedoch eine ebenso wichtige Rolle. Der Katalysator kann zwar durch den Abbrand der Koksablagerungen regeneriert werden, jedoch sind für einen möglichst wirtschaftlichen Betrieb lange Produktionsintervalle erstrebenswert. Zur Optimierung von Ausbeute und Standzeit wurde hauptsächlich das Zusammenspiel von Reaktionstemperatur, Zeolithazidität und den Eigenschaften der verschiedenen Binder untersucht. Trotz einer riesigen Anzahl an Veröffentlichungen zur MTO-Reaktion ist über diese Zusammenhänge kaum etwas bekannt. Darüber hinaus wurden Untersuchungen zum Einfluss der Wasserzugabe sowie der Eduktzusammensetzung durchgeführt. Letzteres bedeutet, dass Methanol schon vorab zu Dimethylether umgesetzt wurde, der ebenfalls als Edukt in der MTO-Reaktion eingesetzt werden kann.

Im Zusammenhang mit dem Einfluss der verschiedenen Binder sollte insbesondere das Potenzial von Aluminiumphosphat untersucht werden. Dabei handelt es sich um einen neuartigen Binder für Zeolithkatalysatoren, der am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) zum ersten Mal eingesetzt wurde. Mit diesem Binder lassen sich rein makroporöse Kontakte (Poren > 50 nm) herstellen, was mit herkömmlichen Bindern in der Regel nicht möglich ist, da hier immer auch ein Anteil an Mesoporen (3-50 nm) erhalten wird. Durch die großen Poren und den damit verbundenen schnellen Abtransport von Ethen und Propen sollten mit diesem Binder Sekundärreaktionen reduziert und somit höhere Olefinausbeuten als mit herkömmlichen Bindern erzielt werden. Außerdem war das Ziel, die Verkokung des Katalysators durch den beschleunigten Abtransport von Koks vorläufern zu vermindern um längere Standzeiten zu erreichen. Bei diesem neuen Binder gibt es allerdings noch einige offene Fragen. Im Laufe der Herstellung AlPO_4 -gebundener Kontakte kommt es zu einem totalen Verlust der Zeolithazidität. Um einen aktiven Katalysator zu erhalten, müssen die sauren Zentren in einer aufwändigen Nachbehandlung wiederhergestellt werden. Ursachen für dieses Phänomen sowie Möglichkeiten für eine mit möglichst geringem Aufwand verbundene Wiederherstellung der sauren Zentren wurden ebenfalls in dieser Arbeit untersucht.

2

GRUNDLAGEN

2.1 Allgemeines zu Zeolithen – Zusammensetzung, Struktur und grundlegende Eigenschaften

Der Name Zeolith stammt aus dem Griechischen und setzt sich aus zwei Wörtern zusammen: zeo (ζεῖν) bedeutet sieden; lith kommt von lithos (λίθος) und bedeutet Stein, also siedender Stein. Diese Bezeichnung geht auf den schwedischen Mineralogen und Chemiker Axel Frederick von Cronsted zurück, der im Jahre 1756 ein Mineral (Stilbit) entdeckte, das beim Erhitzen Wasserdampf absonderte. Heute versteht man unter Zeolithen eine ganze Gruppe von Mineralien, zu der insgesamt über 150 natürliche und synthetische Zeolithtypen gehören.

Nach der ursprünglichen Definition sind Zeolithe kristalline Alumosilikate mit regelmäßiger Porenstruktur, die aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Allerdings gelang es, auch andere Elemente wie Bor, Gallium, Germanium, Eisen oder Phosphor auf Gitterplätzen von Silizium bzw. Aluminium einzubauen. Einige wehren sich dagegen, diese Substanzen als Zeolithe zu bezeichnen. Dyer bezeichnet sie als „zeotypes“ oder „zeolite-like materials“ [7]. Im Deutschen wird oft *zeolithähnliche Substanzen* oder einfach *Molekularsiebe* verwendet. Das Subkomitee für Zeolithe der IMA (International Mineralogical Association) hat die ursprüngliche Definition jedoch erweitert, sodass als Zeolithe auch Materialien mit anderen Zentralatomen als Silizium und Aluminium zu bezeichnen sind [8]. Dies ist auch zweckmäßig, da die grundlegenden Eigenschaften und Prinzipien dieselben sind.

Die TO_4 -Tetraeder (T: Zentralatom) werden auch als primäre Baugruppen (PBU: primary building unit) bezeichnet. Die Vernetzung erfolgt über die Sauerstoffatome, wobei ein Sauerstoffatom immer zwei Tetraedern zugehörig ist. Durch die Vernetzung werden sekundäre Baugruppen (SBU: secondary building unit) erhalten, die aus 3 bis 16 PBUs bestehen (Abb. 2.1). Im Jahre 2001 waren 20 sekundäre Baugruppen bekannt, deren unterschiedliche Verknüpfung zu der Vielzahl an Zeolithtypen führt. Es gilt jedoch zu beachten, dass die SBUs theoretische Einheiten sind, mit deren Hilfe der Aufbau der unterschiedlichen Zeolithstrukturen beschrieben wird. Bei der Kristallisation müssen diese Einheiten nicht notwendigerweise als tatsächliche Spezies auftreten [9]. Die Strukturen von ZSM-5 und SAPO-34, die industriell im MTO-Prozess zum Einsatz kommen, werden in Abschnitt 2.6.2 detailliert vorgestellt.

Zeolithkristalle können die unterschiedlichsten geometrische Formen aufweisen, beispielsweise Nadeln, Kugeln oder Würfel bzw. Quader. Die Partikelgröße der synthetisch hergestellten Zeolithe bewegt sich typischerweise im Bereich zwischen 0,1 und 15 μm [10].

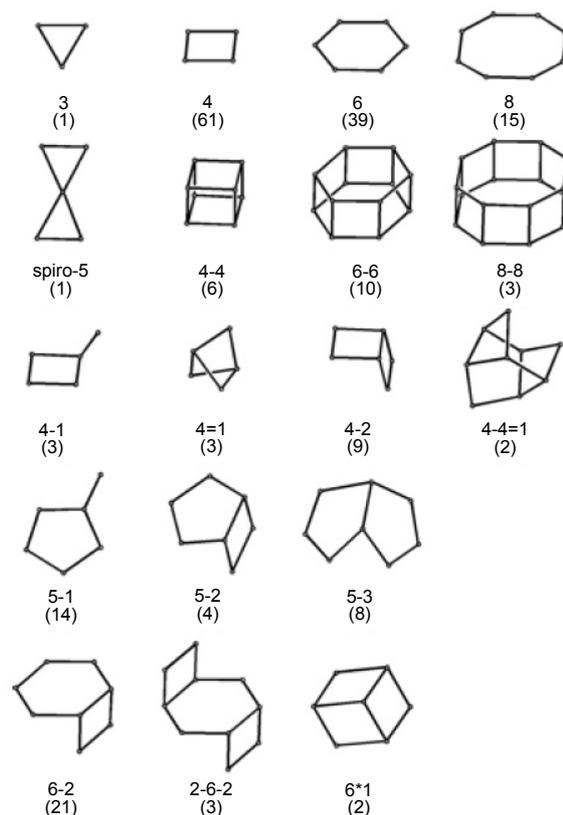
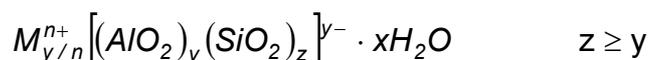


Abb. 2.1: Sekundäre Baueinheiten von Zeolithen: an den Ecken befinden sich die Zentralatome, dazwischen die verknüpfenden O-Atome; die Zahlen dienen zur Beschreibung der SBUs; die Zahlen in Klammern geben die Häufigkeit an, mit der die jeweilige Einheit in den erfassten Zeolithstrukturen vorkommt; Nachdruck aus [9] mit Genehmigung

Jeder Zeolithtyp besitzt eine charakteristische Porenstruktur, die aus regelmäßigen Kanälen und/oder Hohlräumen besteht. Allgemein wird zwischen ein-, zwei- und dreidimensionalen Porensystemen unterschieden, je nachdem in wie viele Raumrichtungen ein Molekül im Kristall diffundieren kann. Es gibt dreidimensionale Porenstrukturen (z.B. Zeolith A, X bzw. Y), die hauptsächlich aus Hohlräumen (Käfige) bestehen und über kleinere Öffnungen oder Kanäle miteinander verbunden sind. Mordenit ist ein Beispiel für ein eindimensionales Porensystem. Er besitzt lediglich Kanäle, die nur in eine Richtung verlaufen. Bei ZSM-5 werden geradlinige Kanäle in eine Richtung von senkrecht dazu angeordneten, sinusförmigen gekreuzt. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Kanalsystem, wobei sich an den Kreuzungspunkten jeweils ein etwas größerer Hohlraum befindet (Abschnitt 2.6.2). Der Porendurchmesser der Zeolithe liegt im Bereich zwischen 0,2 und 1,3 nm. Die Poreneingänge bzw. Kanäle werden über die Anzahl der beteiligten T- bzw. O-Atome charakterisiert; es wird zwischen klein- (8-Ring-Poren, 0,35 – 0,45 nm), mittel- (10-Ring-Poren, 0,45 – 0,6 nm) und großporigen (12-Ring-Poren, 0,6 – 0,8 nm) Zeolithen unterschieden. Hohlräume können noch größer sein; der Käfig von Zeolith X bzw. Y hat beispielsweise einen Durchmesser von ca. 1,2 nm. Die innere Oberfläche der Zeolithe liegt im Bereich zwischen 300 und 1000 m²/g. In den Poren ist in der Regel Wasser adsorbiert, das durch Erhitzen entfernt werden kann. Manche Zeolithe können bis zu 40% ihres Trockengewichts an Wasser aufnehmen.

Aufgrund des dreiwertigen Aluminiums bzw. anderer dreiwertiger Zentralatome, die mit 4 Sauerstoffatomen koordiniert sind, besteht ein negativer Ladungsüberschuss im Zeolithgitter, der durch frei bewegliche Kationen ausgeglichen wird (z.B. Na⁺, K⁺, Mg²⁺). Dies ermöglicht den Einsatz von Zeolithen als Ionentauscher (Abschnitt 2.3.1). Der gezielte Austausch wird auch bei katalytischen Anwendungen genutzt, da hierdurch die katalytischen Eigenschaften an die jeweilige Anforderung angepasst werden können. Eine besondere Bedeutung für säurekatalysierte Reaktionen haben Zeolithe in der H-Form, bei der die negative Gitterladung durch Protonen kompensiert wird (s. Abschnitt 2.4.1).

Für die Zusammensetzung klassischer Zeolithe (Alumosilikate) lässt sich folgende Formel aufstellen (Si und Al können nach der erweiterten Definition teilweise oder vollständig durch andere Elemente ersetzt sein):



mit: M^{n+} n-wertiges Kation
 y, z Anzahl der AlO_4^- - bzw. SiO_4 -Tetraeder pro Einheitszelle
 x Anzahl der H_2O -Moleküle pro Einheitszelle

Der Aluminiumgehalt kann je nach Zeolith sehr unterschiedlich sein. Eine wichtige Kenngröße für Alumosilikate ist das atomare Si/Al-Verhältnis bzw. das molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, das auch als Modul bezeichnet wird. Der Modul ist gerade doppelt so groß wie das atomare Verhältnis, das nach der Löwenstein-Regel immer ≥ 1 ist, da das Auftreten zweier benachbarter AlO_4^- -Tetraeder aus Gründen der Ladungsverteilung ausgeschlossen ist. Die Löwenstein-Regel beruht auf der 4. Pauling'schen Regel zur Strukturchemie von Ionenkristallen. Natürliche Zeolithe und auch die ersten synthetisch hergestellten sind bzw. waren sehr aluminiumreich ($\text{Si}/\text{Al} = 1\text{-}5$). Erst später gelang es siliziumreichere Zeolithe herzustellen wie ZSM-5 oder Zeolith Beta. Mit Silikalith wurde ein praktisch Al-freier Zeolith ($\text{Si}/\text{Al} = \infty$) mit der Struktur von ZSM-5 synthetisiert. Je weniger Aluminium im Gitter enthalten ist, desto höher ist die thermische und hydrothermale Stabilität der Zeolithe. Dies wird mit der geringeren Dichte an OH-Gruppen begründet. Sind diese weiter voneinander entfernt, sinkt die Gefahr, dass es zur Dehydroxylierung und damit zur Ausbildung von Gitterdefekten kommt [11].

2.2 Zeolithsynthese

Die Hydrothermalsynthese ist die am weitesten verbreitete Methode zur Herstellung von Zeolithen. Sie geht auf die Pionierarbeiten von Barrer und Milton zurück [7]. Dabei werden Zeolithkristalle durch Kristallisation aus wässrigen Lösungen der verschiedenen Ausgangsstoffe hergestellt. Formal kann die Zeolithsynthese in vier Schritte eingeteilt werden [12].

- Bildung eines reaktiven Synthesegels
- Übersättigung der Lösung
- Keimbildung
- Kristallwachstum

Ausgangsstoffe und deren Funktion

Für die Zeolithsynthese werden die folgenden Ausgangsstoffe benötigt:

- Lösungsmittel (Wasser bei der Hydrothermalsynthese)
- Quelle für T-Atome
- Mineralisierer
- Template

Es gibt verschiedene Quellen für die jeweiligen *T-Atome*. Als Si-Quellen dienen beispielsweise Wasserglas (Natriumsilikat), Kieselsäuren, Kieselgele oder Kieselsole (kolloidales SiO_2); als Al-Quellen werden häufig Natriumaluminat (NaAlO_2), amorphe Aluminiumhydroxide (Pseudoböhmit, Gibbsit), hydratisierte Aluminiumoxide oder

andere Aluminiumsalze (z.B. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) verwendet. Es ist auch möglich metallisches Aluminium einzusetzen. In einigen Fällen werden auch Tonerden oder andere feste Alumosilikate verwendet. Solche Ausgangsstoffe sind dann zugleich Si- und Al-Quelle. Zur Herstellung von Alumophosphaten (AlPOs) bzw. Siliziumalumophosphaten (SAPOs) wird in der Regel Phosphorsäure als P-Quelle eingesetzt; bei Gallium- und Bor-Zeolithen kommen die entsprechenden Oxide zum Einsatz.

Bei der Herstellung von Alumosilikaten bildet sich nach dem Zusammenbringen der Al- und der Si-Quelle sehr schnell ein reaktionsfähiges Gel [13]. Um dieses Netzwerk wieder auf- bzw. anzulösen und die für die Zeolithsynthese benötigten primären Baueinheiten bereitzustellen (SiO_4^- , AlO_4^- -Tetraeder bzw. di- und trimere Einheiten) wird der *Mineralisierer* benötigt. Dies sind in der Regel OH^- -Ionen, die entweder schon in den Quellen der T-Atome enthalten sind oder über die anorganischen bzw. organischen Basen der Template zugegeben werden. Es ist auch möglich F^- -Ionen als Mineralisierer zu verwenden. Hierdurch kann die Synthese auch bei saurem pH-Wert durchgeführt werden. Dies ermöglichte beispielsweise den Einbau von Eisen oder Chrom in das Zeolithgitter, die bei höheren pH-Werten als entsprechende Hydroxide ausfallen würden.

Template sind Substanzen, die eine strukturbildende Funktion während der Synthese ausüben, d.h. die Kristallisation findet um diese Substanzen herum statt. Neben dem strukturbildenden Effekt, der von der Geometrie des jeweiligen Templats abhängt, haben sie auch einen Einfluss auf die Gelbildung, die Keimbildung bzw. allgemein auf den Kristallisationsprozess. Im einfachsten Fall dient Wasser als Templat. Oftmals werden jedoch andere Substanzen benötigt, um das gewünschte Resultat zu erzielen. Es werden beispielsweise anorganische oder organische Kationen wie z.B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} oder quaternäre Ammoniumionen mit Alkylgruppen eingesetzt. Bei der Synthese von ZSM-5 wird häufig das Tetrapropylammonium-Kation (TPA^+) verwendet. Generell können aber auch neutrale Moleküle wie z.B. Ether oder Alkohole eingesetzt werden.

Einflussfaktoren

Die Zeolithsynthese ist ein sehr komplexer Vorgang. Das Zusammenspiel der verschiedenen Einflussfaktoren ist noch immer nicht vollständig erforscht. Es ist beispielsweise bisher nicht gelungen, alle natürlich vorkommenden Zeolithe im Labor nachzuzüchten. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Zeolithe selbst synthetisiert wurden, sollen hier nur die wichtigsten Einflussfaktoren aufgelistet werden. Ausführliche Beschreibungen finden sich in [12,14,15]. Das Zusammenspiel all dieser Faktoren bestimmt über den Zeolithtyp, die Form und Größe der Kristalle, das Si/Al-

Verhältnis sowie die Homogenität der Al-Verteilung. Des Weiteren wird auch die Güte der Kristallisation beeinflusst, beispielsweise die Häufigkeit von Gitterdefekten.

- Art und Zusammensetzung der Ausgangsstoffe
- Herstellung der Reaktionsmischung: Art und Weise, Reihenfolge des Zusammenbringens der Ausgangsstoffe
- Alterung der Reaktionsmischung bzw. des Synthesegels: Dauer, Temperatur
- Kristallisationstemperatur, -dauer und Heizrate
- pH-Wert
- Rühren der Reaktionsmischung: ob überhaupt und mit welcher Drehzahl
- Zugabe von Kristallisationskeimen
- Art des Reaktors: Material, Form

2.3 Verwendung von Zeolithen

Weltweit werden insgesamt ca. 5,4 Millionen Tonnen Zeolithe pro Jahr genutzt. Davon sind ca. 4 Millionen Tonnen natürlichen Ursprungs; die restlichen 1,4 Millionen Tonnen werden synthetisch hergestellt [16]. Von den synthetischen Zeolithen werden ca. 85% als Ionentauscher, 6% als Adsorptionsmittel und 8% als Katalysatoren eingesetzt. Obwohl Zeolithkatalysatoren mengenmäßig nur einen sehr geringen Anteil ausmachen, steuern sie mehr als 50% zum Gesamtumsatz mit synthetischen Zeolithen bei. Natürliche Zeolithe werden vor allem als Baustoffe und Füllstoffe (Papierindustrie) eingesetzt. Dabei werden allerdings die zeolithspezifischen Eigenschaften nicht genutzt [13]. Nur ca. 0,3 Millionen Tonnen werden jährlich in den oben aufgeführten Funktionen, hauptsächlich als Ionentauscher, verwendet [10]. Für die meisten adsorptionstechnischen und katalytischen Anwendungen sind nur synthetische Zeolithe einsetzbar.

2.3.1 Zeolithe als Ionentauscher

Das Haupteinsatzgebiet von Zeolithen als Ionentauscher ist der Zusatz zu Waschmitteln. Zeolithe haben in diesem Bereich die Phosphate verdrängt, die aufgrund ihrer Umweltschädlichkeit nicht mehr eingesetzt werden. Als Bestandteil von Waschmitteln wird fast ausschließlich Zeolith A in der Na^+ -Form verwendet. Während des Waschvorgangs werden die Na^+ -Ionen gegen Mg^{2+} - bzw. Ca^{2+} -Ionen aus dem Waschwasser ausgetauscht, was das Wasser „weicher“ macht und somit zu einem besseren Waschergebnis sowie zu einer verminderten Verkalkung der Waschmaschine beiträgt. Eine weitere Anwendung ist die Behandlung radioaktiver Abwässer in Atommüllaufarbeitungsanlagen. Hierbei werden radioaktive Isotope entfernt – der beladene Zeolith

lässt sich einfach abtrennen und in Zement eingießen. Die Blöcke werden in Edelstahlfässern endgelagert. Verwendet werden natürliche Zeolithe wie Klinoptilolit und synthetische, z.B. Linde AW-500 und Mordenit. Aber auch bei der Behandlung nicht-radioaktiver Abwässer kommen Zeolithe zum Einsatz, beispielsweise zur Abtrennung von Schwermetallen.

2.3.2 Zeolithe als Adsorptionsmittel

Das starke Wasserbindungsvermögen ermöglicht den Einsatz von Zeolithen als Trocknungsmittel für Gase (z.B. Wasserstoff und Erdgas) oder flüssige Kohlenwasserstoffe (z.B. Propan), Alkohole oder Benzol. Eine mengenmäßig eher unbedeutende Anwendung, die aber die starke Affinität zu Wasser zeigt, ist die Verwendung von Zeolithen zur Kälteerzeugung. In der Getränkeindustrie gibt es seit einiger Zeit selbstkühlende Bierfässer. In einer inneren Schicht ist hier ein saugfähiges, in Wasser getränktes Material angeordnet. In einer weiter äußeren Schicht befindet sich Zeolith A. Beide Schichten sind evakuiert und mit einem Ventil verbunden. Beim Öffnen des Ventils strömt Wasserdampf in die Schicht mit dem Zeolith und wird in den Zeolithporen adsorbiert. Dadurch strömt immer neues Wasser nach. Durch die Verdunstungskälte in der inneren Schicht wird das Bier gekühlt, während die bei der Adsorption freiwerdende Wärme an die Umgebung abgegeben wird.

An Zeolithen adsorbieren generell bevorzugt polare Substanzen, was die Reinigung von Gasen ermöglicht. Beispiele hierfür sind die Entfernung von H_2S und CO_2 aus Erdgas (Süßen) oder im Allgemeinen die Entfernung von Schadgasen wie SO_2 , NO , NO_2 aus (Ab-) Gasströmen [7]. Zu der unterschiedlichen Adsorptionsfähigkeit bezüglich verschiedener Substanzen kommt noch die besondere Porenstruktur, die Zeolithe besonders geeignet für spezielle Trennaufgaben macht. Der Molekularsiebeffekt beruht darauf, dass nur Substanzen, die eine gewisse Größe unterschreiten in den Zeolithkristall diffundieren und dort adsorbieren können. Ein bekanntes Beispiel ist die Trennung von n- und iso-Paraffinen mit Zeolith 5A. Während die n-Paraffine in den Zeolith diffundieren können, ist dies den iso-Paraffinen aufgrund der Verzweigung nicht möglich. Ein weiteres Beispiel, das nach demselben Prinzip funktioniert, ist die Abtrennung von para-Xylol von seinen beiden Isomeren, ortho- und meta-Xylol an modifizierten X- oder Y-Zeolithen.

2.3.3 Zeolithe als Katalysatoren

Die traditionellen Anwendungen in der Katalyse beruhen auf den sauren Eigenschaften der Zeolithe. Die Kombination mit dem Molekularsiebeffekt ermöglicht die gezielte Beeinflussung der Produktverteilung, was auch als Formselektivität bezeichnet wird.

Sowohl die sauren Eigenschaften als auch die Formselektivität spielen bei der Diskussion der Ergebnisse eine wichtige Rolle und werden deshalb in den Abschnitten 2.4.1 bzw. 2.4.2 ausführlich vorgestellt. In jüngerer Zeit wurde das Einsatzgebiet auf nicht-säurekatalysierte Reaktionen ausgedehnt. Beispielsweise gelang es, metallische-, redox- und basische Zentren in die Zeolithkristalle einzubringen, sodass auch bei diesen Reaktionen der Einfluss der Formselektivität genutzt werden kann [17]. In letzter Zeit wurden Fortschritte beim Einsatz von Zeolithen in Abgaskatalysatoren erzielt [10]. Hierbei gibt es allerdings noch einige Probleme was die Haltbarkeit, vor allem bei Fahrzeugen mit Ottomotoren, betrifft. Das Hauptanwendungsgebiet von Zeolithkatalysatoren sind Umwandlungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, sowohl im Raffineriebereich als auch im petrochemischen Bereich, wo sie eine umweltfreundlichere Alternative zu flüssigen Säuren, wie Schwefel- oder Fluss-Säure sein können [15]. Zeolithe kommen bei mehr als 70 industriellen, säurekatalysierten Reaktionen zum Einsatz, die von Tanabe und Hölderich zusammengestellt wurden [18]. Im Folgenden wird eine Auswahl einiger wichtiger Prozesse vorgestellt, um die Bedeutung und das Potenzial von Zeolithkatalysatoren aufzuzeigen.

Katalytisches Cracken (FCC – Fluid Catalytic Cracking)

Die mit Abstand bedeutendste Anwendung von Zeolithkatalysatoren ist der Einsatz von Zeolith Y beim katalytischen Cracken (Fluid Catalytic Cracking, FCC) in Raffinerien. Weltweit wurden 1993 ca. 0,3 Millionen Tonnen Zeolith Y für diesen Prozess benötigt [19]. Dies entspricht ca. 95% aller als Katalysatoren eingesetzten Zeolithe [16]. Der Zweck dieses Verfahrens ist die Umwandlung von Vakuumgasöl (Fraktion aus der Vakuumdestillation) in leichtere, wertvollere Produkte. Das Hauptprodukt ist Benzin; es werden aber auch Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von Diesel erhalten [20]. Außerdem ist der FCC-Prozess eine bedeutende Quelle für kurzkettige Olefine, vor allem für Propen (Abschnitt 1.1). Die Ausbeute an Propen kann durch den Zusatz von ZSM-5 erhöht werden und ist seit einiger Zeit aufgrund der hohen Propennachfrage besonders interessant. Dazu wurden beispielsweise FCC-Katalysatoren mit 5-20 Gew.-% ZSM-5 untersucht [19]. In der Vergangenheit wurde den Katalysatoren bereits bis zu 3 Gew.-% ZSM-5 zugegeben, was eine Erhöhung der Oktanzahl des Crack-Benzins bewirkt [19,21].

Hydrocracken

Beim Hydrocracken läuft der Crackprozess in einer Wasserstoffatmosphäre ab [15]. Die Ausbeute an Benzin und Diesel ist dadurch höher als beim normalen katalytischen Cracken, da kein Koks gebildet wird [16]. Zudem sind unter den Produkten keine Aromaten enthalten, was der vom Gesetzgeber geforderten Senkung des Aromatengehaltes in Kraftstoffen entgegenkommt. Nachteilig sind die durch die hohen Drücke

(80-250 bar) bedingten hohen Kosten sowie der hohe Wasserstoffverbrauch. Der Katalysator ist ein durch Dealuminierung stabilisierter Zeolith Y (USY = ultrastable zeolite Y, VUSY = very ultrastable zeolite Y). Der Gitteraluminiumgehalt wird z.B. durch Kalzinierung und/oder Behandlung mit Wasserdampf reduziert. Als Hydrierkomponente werden in der Regel gemischte Sulfide (Ni/Mo, Ni/W) eingebracht [22]. Bei schwefelarmen Einsatzstoffen oder bei vorheriger Entfernung des Schwefels können auch Edelmetalle wie Pd oder Pt eingesetzt werden.

Dewaxing

Beim „Dewaxing“ von höhermolekularen Kohlenwasserstoff-Fractionen (C_{18} - C_{38}) sollen selektiv geradlinige bzw. wenig verzweigte entfernt werden, was die Fließeigenschaften bei tiefen Temperaturen verbessert [20]. Dies ist vor allem für die Herstellung von Schmierölen und Winterdiesel von Bedeutung. Das Prinzip dieses Prozesses ist die Verwendung von Zeolithen, in denen nur die unverzweigten bzw. wenig verzweigten Kohlenwasserstoffe diffundieren können (Edukt-Formselektivität). Diese werden dann an den sauren Zentren selektiv gecrackt. In der Regel handelt es sich dabei um ein Hydrocracken (s. oben). Die Katalysatoren für diesen Prozess sind z.B. ZSM-5, SAPO-11 und Zeolith Beta [15].

Isomerisierungen

Die Isomerisierung von Leichtbenzin wird z.B. an Pt-modifiziertem Mordenit durchgeführt [15]. Hierbei werden n-Alkane (C_5 - C_6) zu iso-Alkanen umgesetzt, um die Oktanzahl zu verbessern. Ein weiteres Beispiel für Isomerisierungen ist die Umsetzung von meta-Xylol zu seinen bedeutenderen Isomeren ortho- und para-Xylol; diese dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Phtalsäure bzw. Terephtalsäure.

Aromatisierung von Paraffinen

Bei der Aromatisierung werden aus relativ wertlosen Einsatzstoffen (C_3 / C_4 -Paraffine) BTX-Aromaten hergestellt [15]. Zusätzlich fällt als Nebenprodukt Wasserstoff an. Die Reaktion ist als Cyclar-Prozess bekannt; als Katalysator wird Ga-modifizierter ZSM-5 verwendet.

Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen

Bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen (MTHC-Prozess, methanol-to-hydrocarbons) gibt es unterschiedliche Prozessvarianten. Beim MTG-Prozess (methanol-to-gasoline) wird Methanol an ZSM-5 zu einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen im Siedebereich von Ottokraftstoff umgesetzt. Kurzkettige Olefine sind bei diesem Prozess Zwischenprodukte. Die Maximierung der Ethen- und Propenausbeute führte zum MTO-Prozess, der Gegenstand dieser Arbeit ist (Abschnitt 2.6).

2.4 Wichtige Eigenschaften von Zeolithen für den Einsatz als Katalysatoren

Die wichtigsten Eigenschaften, die Zeolithe attraktiv für den Einsatz als Katalysatoren machen, sind die sauren Eigenschaften (Abschnitt 2.4.1), die Formselektivität (Abschnitt 2.4.2) sowie die, trotz ihrer offenen Struktur, sehr gute thermische Stabilität. Die meisten Zeolithe halten Temperaturen bis ca. 650°C aus, ohne dass es zu einer Zerstörung der Struktur kommt [15]. Einige siliziumreiche Zeolithe können bei Temperaturen bis zu 1000°C eingesetzt werden.

2.4.1 Azidität

Der Begriff Azidität im Zusammenhang mit Zeolithen wird für verschiedene Aspekte der sauren Eigenschaften verwendet, was zu Missverständnissen führen kann. Zunächst muss zwischen Lewisazidität (Elektronenlücke) und Brønstedazidität (Protonendonator) unterschieden werden. Im Zusammenhang mit brønsted-sauren Zentren werden die Begriffe Azidität und Säurestärke oft sowohl für die Dichte der sauren Zentren (entspricht Al-Gehalt), als auch für die Stärke der Zentren (charakterisiert, wie leicht das Proton an eine Base abgegeben wird) verwendet. In dieser Arbeit soll folgende Definition gelten: Der Begriff Azidität wird nur im Zusammenhang mit der Dichte der sauren Zentren verwendet. Dasselbe gilt, wenn davon die Rede ist, dass ein Zeolith saurer ist als ein anderer. Ist die Stärke der sauren Zentren gemeint, dann ist dies entweder explizit so formuliert bzw. der Begriff Säurestärke wird verwendet. In den folgenden Ausführungen liegt der Schwerpunkt auf klassischen Zeolithen (Alumosilikate) und insbesondere auf ZSM-5, da dieser Zeolith in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde.

Lewis-saure Zentren

Ein idealer, defektfreier Zeolith in der H-Form besitzt keine Lewis-sauren Zentren. Diese können entweder durch einen Ionenaustausch in den Zeolith eingebracht oder durch die Behandlung des Zeoliths mit Wasserdampf erzeugt werden [23]. Letzteres führt zu Gitterfehlstellen, d.h. einem Verlassen des Aluminiums der Gitterplätze. Es liegt dann als so genanntes Extragitter-Aluminium in den Zeolithporen vor. Für die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen spielen Lewis-Zentren keine Rolle, weshalb der Fokus in diesem Abschnitt auf die brønsted-sauren Zentren gerichtet ist.

Brønsted-saure Zentren

Brønsted-saure Zentren entstehen durch die Kompensation der negativen Gitterladung mit Protonen (H-Form). Das Proton bildet zusammen mit dem gemeinsamen Sauer-

stoff eines Al- und Si-Tetraeders eine Hydroxylgruppe. Diese Si-OH-Al-Gruppe weist saure Eigenschaften nach Brønsted auf. Die Anzahl bzw. Dichte an sauren Zentren korreliert somit direkt mit dem Gitteraluminiumgehalt. Je nach Synthese können auch andere Kationen, z.B. Na^+ oder K^+ , die negative Gitterladung ausgleichen. In diesem Fall muss der Zeolith für Anwendungen als brønsted-saurer Katalysator in die aktive H-Form überführt werden. Dies geschieht in der Regel durch einen Ionenaustausch in einer wässrigen Lösung eines Ammoniumsalzes, z.B. NH_4NO_3 oder NH_4Cl . Beim Ionenaustausch werden zunächst die Metallkationen durch NH_4^+ -Ionen ausgetauscht; bei der anschließenden Kalzinierung wird Ammoniak abgespalten und ein Proton bleibt zurück (Abb. 2.2).

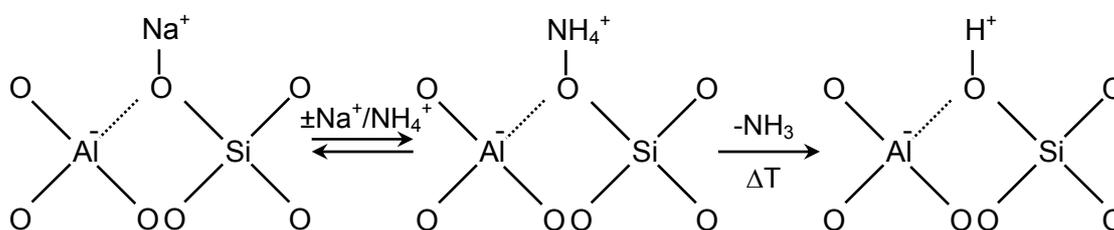


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Überführung der Na-Form eines Zeolithen in die H-Form durch Ionenaustausch in einer wässrigen NH_4^+ -Salzlösung und anschließender Kalzinierung

Neben diesen „verbrückten“ (engl.: bridging) OH-Gruppen gibt es noch so genannte Silanolgruppen. Dies sind SiOH-Gruppen, die vorwiegend an den Rändern der Kristalle zu finden sind. Silanolgruppen im Inneren der Kristalle entstehen durch Störungen der Zeolithstruktur, beispielsweise hervorgerufen durch hohe Temperaturen, insbesondere in Verbindung mit Wasserdampf. Bei einer unsauberen Synthese können diese Fehlstellen jedoch bereits bei der Synthese entstehen. Silanolgruppen spielen für die Aktivität in der MTO-Reaktion keine Rolle; die Säurestärke ist zu gering. Wenn im Weiteren von (brønsted-) sauren Zentren die Rede ist, bezieht sich dies ausschließlich auf die verbrückten OH-Gruppen.

Einfluss des Gitteraluminiumgehaltes auf die Stärke der sauren Zentren

Für säurekatalysierte Reaktionen ist nicht nur die Anzahl bzw. Dichte der sauren Zentren, sondern auch deren Stärke von Bedeutung, d.h. wie leicht das Proton an eine adsorbierte Base übertragen werden kann. Unstrittig ist, dass verschiedene Zeolith-typen unterschiedliche Säurestärken aufweisen [24]. Dies wird mit dem Einfluss der Struktur, d.h. der Anordnung der Si- und Al-Tetraeder und der damit verbundenen unterschiedlichen Ladungsverteilung im Gitter begründet. Eine kontrovers diskutierte Frage ist jedoch der Zusammenhang zwischen Dichte bzw. Al-Gehalt und Stärke der sauren Zentren in einer Reihe von Zeolithen des gleichen Typs. Dies hängt unter

anderem damit zusammen, dass die Messung der Stärke von sauren Zentren im Gegensatz zur Anzahl ein gewisses Problem darstellt [25]. Es werden dabei die folgenden Charakterisierungsmethoden angewendet, deren Vor- und Nachteile bzw. Grenzen in einem Übersichtsartikel von Karge ausführlich diskutiert werden [26].

- Titrierung
- Temperatur-Programmierte-Desorption (TPD)
- Mikrokalorimetrische Messungen
- IR Spektroskopie
- UV-VIS Spektroskopie
- ^1H MAS NMR und ^{31}P MAS NMR
- Testreaktionen

Von Mortier wurde ein Konzept vorgeschlagen, das aufgrund theoretischer Überlegungen den Zusammenhang zwischen Dichte und Stärke der sauren Zentren beschreibt [27]. Grundlage ist die Elektronegativität wie sie von Pauling eingeführt und von Sanderson erweitert wurde. Bei Sanderson wird eine mittlere Elektronegativität einer Verbindung aus verschiedenen Atomen berechnet. Daraus können wiederum die Partialladungen an den einzelnen Atomen berechnet werden. Je höher die Partialladung am Wasserstoff ist, desto leichter kann das Proton abgegeben werden, was gleichbedeutend mit einer höheren Säurestärke ist. Es wird somit aus der chemischen Zusammensetzung unter Ausblendung der unterschiedlichen Zeolithstrukturen auf die Säurestärke geschlossen. Dieses Konzept sagt eine lineare Zunahme der Säurestärke mit abnehmendem Al-Gehalt bis zu einem Si/Al-Verhältnis von ca. 10 voraus. Für $\text{Si/Al} > \text{ca. } 10$ sind jedoch keine wesentlichen Änderungen der Säurestärke mehr zu erwarten. Dies deckt sich auch mit dem so genannten NNN-Konzept (next nearest neighbour). Danach ist ein saures Zentrum, bei dem sich in unmittelbarer Nachbarschaft keine weiteren Al-Tetraeder befinden das stärkste Zentrum, da in diesem Fall keine gegenseitige Abschwächung auftritt [28].

Werden diese beiden Konzepte auf siliziumreiche Zeolithe wie ZSM-5 übertragen ($\text{Si/Al} > \text{ca. } 10$), würde dies bedeuten, dass alle sauren Zentren von identischer Stärke sind. Dies wurde auch von Haag so beobachtet [29]. Er untersuchte das Cracken von Hexan an ZSM-5 über einen sehr weiten Bereich von Si/Al-Verhältnissen (55 – 60000). Das Ergebnis war eine lineare Abhängigkeit der Crackaktivität vom Al-Gehalt; daraus schloss Haag, dass keine Abhängigkeit der Säurestärke vom Si/Al-Verhältnis vorhanden ist. Zum selben Ergebnis kamen auch Jacobs und von Ballmoos, die bei IR-Spektroskopie-Messungen von ZSM-5-Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt feststellten, dass nur ein Typ von sauren Zentren existiert, da keine Verschiebung der Wellenzahl der OH-Gruppen beobachtet werden konnte [30]. Mit derselben Methode

kommen Datka et al. jedoch zu dem Ergebnis, dass ZSM-5 unterschiedliche Typen an sauren Zentren besitzt, deren Stärke je nach Al-Gehalt unterschiedlich ist [31,32]. Es bestehen jedoch auch Zweifel, ob die Wellenzahl bzw. deren Verschiebung überhaupt eine Aussage über die Stärke der sauren Zentren zulässt [26]. Insbesondere bei einer Serie des gleichen Zeolithtyps wird die Methode kritisch gesehen. Es wird auch in Frage gestellt, ob das Konzept der Sanderson Elektronegativität auf siliziumreiche Zeolithe übertragen werden kann [11]. Eine aussagekräftige Methode zur Bestimmung der Säurestärke stellt nach Brunner die Anwendung von ^1H NMR-Messungen dar [33]. Aber auch mit dieser Methode werden keine einheitlichen Ergebnisse berichtet. Während Freude et al. das Konzept der Sanderson Elektronegativität bestätigen, wonach ab $\text{Si}/\text{Al} > 10$ die Stärke der sauren Zentren in einen Sättigungswert läuft [34,35], beobachteten Heeribout et al. eine Zunahme der Säurestärke bei ZSM-5 mit steigendem Si/Al-Verhältnis [36]. Dies wird auch von Zhao et al. berichtet. In dieser Arbeit wurden verschiedene phosphorhaltige Sondenmoleküle an den sauren Zentren adsorbiert; die Charakterisierung erfolgte mittels ^{31}P NMR-Messungen [37].

Die Beurteilung der zu diesem Thema vorhandenen Literatur ist schwierig, da nicht einmal Einigkeit darüber besteht, welche Messmethoden zuverlässig interpretierbare Ergebnisse liefern. Für aluminiumreiche Zeolithe wie X und Y stimmen theoretische Vorhersagen nach dem Sanderson-Konzept und experimentelle Ergebnisse sehr gut überein. Für siliziumreiche Zeolithe wie ZSM-5 gibt es hingegen sehr widersprüchliche Auffassungen und keine Herangehensweise lieferte bisher eindeutige Ergebnisse. Letztendlich können keine endgültigen Schlussfolgerungen aus den zu diesem Sachverhalt vorhandenen Arbeiten gezogen werden.

2.4.2 Formselektivität

Allgemein bedeutet Formselektivität, dass die Selektivitäten einer heterogen katalysierten Reaktion von der Porengröße bzw. Porenstruktur mikro- oder mesoporöser Katalysatoren beeinflusst werden. Bei Zeolithen ermöglicht die Kombination von Katalyse und dem Molekularsiebeffekt die gezielte Beeinflussung der Produktverteilung [38]; der Durchmesser einfacher Moleküle liegt im Bereich der Porengröße der Zeolithe. Es werden drei Arten von Formselektivität unterschieden [16]:

Edukt-Formselektivität

Die Edukt-Formselektivität ist ein Oberbegriff für Effekte, bei denen aus einem Gemisch nur Substanzen umgesetzt werden, die aufgrund ihrer Größe in die Zeolithporen diffundieren können.

Produkt-Formselektivität

Es werden nur Substanzen gebildet, die in den Kanälen bzw. Hohlräumen der Zeolithe Platz finden. Es gibt auch den Fall, dass bestimmte Moleküle in Hohlräumen bzw. Käfigen zwar gebildet werden, aber nicht im Produktspektrum auftauchen, da sie den Zeolithkristall durch die kleineren Kanäle nicht verlassen können.

Übergangszustand-Formselektivität

Es können nur Produkte gebildet werden, deren im Reaktionsverlauf auftretenden Übergangszustände die geometrischen Abmessungen der Zeolithporen nicht überschreiten.

Bei der Nutzung der Formselektivität muss allerdings immer auch mit nicht-formselektiven Reaktionen auf der äußeren Zeolithoberfläche gerechnet werden. Dort können beispielsweise Edukte umgesetzt werden, die zu groß für die Diffusion in den Zeolithporen sind. Genauso können dort auch Produkte gebildet werden, deren Bildung in den Zeolithporen nicht möglich wäre. In der Regel ist der Beitrag der äußeren Oberfläche gering; bei einer Kristallgröße von 1 μm beträgt der berechnete Anteil der äußere Oberfläche an der Gesamtoberfläche nur ca. 1% [17]. Bei Kristallen mit einem Durchmesser von 100 nm sind dies bereits 10%, was einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss haben kann. Tatsächlich wird aufgrund von Oberflächenrauigkeiten der Anteil der äußeren Oberfläche fast immer zu niedrig eingeschätzt. Der Einfluss der äußeren Oberfläche hängt aber auch von der Reaktion bzw. den Reaktionsbedingungen ab. Er nimmt beispielsweise zu, wenn die Reaktion sehr schnell ist und aufgrund von Stofftransportlimitierung die Umsetzung nur noch in den äußeren Zeolithschichten abläuft.

2.5 Technische Zeolithkatalysatoren

Zeolithe liegen nach der Synthese als Pulver vor. In dieser Form können sie nicht in industriellen Reaktoren eingesetzt werden. Bei Pulverschüttungen in einem Festbettreaktor ergäbe sich ein viel zu hoher Druckverlust. Wirbelschicht- oder Flugstromreaktoren werden mit Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser von ca. 20 – 150 μm betrieben. Zeolithkristalle fallen bei der Herstellung mit Durchmessern zwischen ca. 0,1 – 10 μm an und sind somit zu klein. Für den industriellen Einsatz müssen Zeolithe demzufolge zu mechanisch stabilen Formkörpern verarbeitet werden (Abschnitt 2.5.1). Allerdings besitzen Formkörper, die nur aus Zeolith bestehen, nicht die erforderliche mechanische Stabilität. In einem Festbettreaktor müssen die Formkörper im unteren Teil des Reaktors dem Gewicht der gesamten Katalysatorschüttung standhalten. In

einem Wirbelschichtreaktor käme es aufgrund ständiger Kollisionen mit anderen Partikeln bzw. der Reaktorwand zu starkem Abrieb und damit zu einem Austrag von Katalysatormaterial. Aus den genannten Gründen wird technischen Zeolithkatalysatoren in der Regel ein keramischer Binder zugesetzt (Abschnitt 2.5.2). Dieser bildet zusammen mit den Zeolithpartikeln eine so genannte Matrix, die den Formkörpern die geforderte mechanische Stabilität bzw. Abriebfestigkeit verleiht. Der Binder ist dabei allerdings weit mehr als nur Inertmaterial zur Erhöhung der Festigkeit. Er kann die katalytischen Eigenschaften in erheblichem Maße beeinflussen (Abschnitt 2.5.3).

2.5.1 Formgebung

Das Zusammenfügen von pulverförmigem Material durch mechanische Verfahren wird als Agglomeration bezeichnet. Für Zeolithkatalysatoren werden dabei die gleichen Techniken wie bei der Formgebung anderer pulverförmiger Materialien eingesetzt [10]. Die Wahl der Methode hängt im Wesentlichen von der für die jeweilige Anwendung am besten geeigneten Form und Größe des Katalysators ab. Die wichtigsten Agglomerationstechniken für die Herstellung von Festbett-Katalysatoren sind die Extrusion, das Tablettieren und das Granulieren. Die wesentlich kleineren Formkörper für Wirbelschicht- bzw. Flugstromreaktoren werden durch Sprühtrocknung hergestellt. Hierbei handelt es sich um eine Kombination aus mechanischen und thermischen Verfahren.

Die Festigkeit der Formkörper beruht bei alle Agglomerationstechniken auf denselben Prinzipien. Dies sind im Wesentlichen van-der-Waals- bzw. elektrostatische Kräfte, Formschluss und Materialbrücken. Materialbrücken können durch Sintern oder auch durch chemische Bindungen wie z.B. die Vernetzung endständiger OH-Gruppen unter Wasserabspaltung entstehen. Im Folgenden sollen die verschiedenen Formgebungstechniken kurz vorgestellt werden. Die Informationen sind aus [39-41] entnommen.

Extrusion

Die Extrusion, auch Strangpressen genannt, ist eines der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Katalysatorformkörpern und Katalysatorträgern. Dabei wird eine viskose Masse durch eine formgebende Düse gepresst. Häufig anzutreffen sind zylindrische Formkörper. Durch die Verwendung spezieller Düsen kann aber eine Vielzahl verschiedener Geometrien realisiert werden. Durch Extrusion lassen sich auch Monolithe, d.h. große Formkörper mit regelmäßigen, durchgängigen Kanälen herstellen. Als Beispiel sei der Abgaskatalysator im PKW genannt. Für die Extrusion müssen die pulverförmigen Ausgangsstoffe zunächst zu einer bildsamen Paste verarbeitet werden. Bildsamkeit bedeutet, dass eine Substanz auf von außen einwirkende Kräfte mit einer bleibenden Formänderung reagiert. Dies ist beispielsweise bei Tonmineralien bereits

durch den Zusatz von Wasser erreichbar. Bei vielen anderen Materialien müssen dazu Plastifizierungsmittel zugesetzt werden, beispielsweise wässrige Lösungen von Zellulosen.

Extruder können nach ihrer prinzipiellen Funktionsweise in zwei Klassen eingeteilt werden. Bei Kolbenextrudern presst ein Kolben mit einem Stempel die zu extrudierende Masse durch eine Düse. Bei Schneckenextrudern werden die Stoffe durch das Drehen der Schnecke in Richtung Düse transportiert. Man unterscheidet Ein- und Doppelschneckenextruder. Letztere gibt es in gleich- und gegenläufiger Ausführung. Durch spezielle Knetelemente auf der Schnecke lässt sich intensives Vermischen realisieren. Die durch die Düse austretenden Grünkörper werden durch rotierende Messer auf die gewünschte Länge zugeschnitten.

Tablettieren

Tablettieren wird auch als Pelletieren bezeichnet und sollte nicht mit dem Pelletisieren verwechselt werden, was wiederum eine andere Bezeichnung für das Granulieren ist. Bei der Tablettierung wird das pulverförmige Ausgangsmaterial durch die Anwendung von Druck in einer geeigneten Vorrichtung, die im Wesentlichen aus Matrize und Stempel besteht, zu Formkörpern verpresst. Um Tabletten mit ausreichender mechanischer Festigkeit zu erhalten sind Pressdrücke zwischen 1000 und 10000 kg/cm² notwendig. Über den Pressdruck besteht die Möglichkeit, die Porosität und den Porendurchmesser zu gestalten; allerdings ist dies begrenzt durch die Vorgaben der mechanischen Stabilität. Die gepressten Katalysator-tabletten sind normalerweise zylindrisch mit einem Durchmesser von ca. 3-10 mm. Im technischen Maßstab werden vorwiegend Rotations-Tablettiermaschinen eingesetzt. Diese bestehen aus Matrizen mit mehreren Bohrungen und Stempeln, die einen großen Durchsatz erlauben. Es können so bis zu 2000 Tabletten pro Minute hergestellt werden. Um eine schnelle und gleichmäßige Befüllung der Matrizen zu erreichen, muss das zu verpressende Pulver rieselfähig sein, d.h. gute Fließeigenschaften aufweisen. Der Staubanteil sollte möglichst gering sein. Oftmals werden auch Tablettierungsmittel, z.B. Graphit oder Polymere zugesetzt.

Granulieren

Das Granulieren wird häufig eingesetzt, wenn kugelförmige Katalysatoren erwünscht sind oder wenn Extrusion und Tablettierung nicht durchführbar sind. Dabei wird das Pulver befeuchtet und nach dem Schneeballprinzip auf einem rotierenden Teller oder in einer Trommel zu Kügelchen geformt. Die Granulate werden auch oft als Pellets bezeichnet. Bei Granuliertellern kann durch die Wahl der Drehgeschwindigkeit und der Tellerneigung die Größe der Granulate eingestellt werden. Es sind Durchmesser

von ca. 1 mm bis 30 mm realisierbar. Die sich ergebende Größenverteilung der Granulate ist relativ breit, was oft eine anschließende Klassierung notwendig macht. Um gute Ergebnisse zu erhalten sollte das Ausgangsmaterial als sehr feines Pulver vorliegen ($< 50 \mu\text{m}$). Eine weitere Möglichkeit stellt die Wirbelschichtgranulierung dar. Dabei wird eine Suspension auf fluidisierte Partikel aufgesprüht. Dieses Verfahren ist nicht mit der Sprühtrocknung zu verwechseln. Beide Verfahren liefern sehr unterschiedliche Ergebnisse im Hinblick auf die Struktur und Gebrauchseigenschaften der fertigen Formkörper.

Sprühtrocknung

Katalysatoren für Wirbelschicht- und Flugstromreaktoren werden durch Sprühtrocknung hergestellt. Dazu wird eine Lösung oder eine Suspension versprüht und in einem Heißluftstrom getrocknet. Die Strömungsrichtung der Heißluft kann in oder gegen die Sprühhichtung des versprühten Stoffes sein. Während des Fallens der Tropfen verdunstet die Flüssigkeit und es bilden sich kleine Feststoffkügelchen (ca. $10\text{-}100 \mu\text{m}$). Es gibt verschiedene Arten von Sprühtrocknern, die sich hauptsächlich in der Art und Weise, wie die Lösung versprüht wird unterscheiden. Es gibt z.B. Bauarten, bei denen die Flüssigkeit mit Druck durch eine Düse mit vielen Löchern versprüht wird. Häufig besteht die Düse auch aus einem sich schnell drehenden Rad. In manchen Apparaten wird die Flüssigkeit, wie bei einem Springbrunnen, nach oben versprüht.

2.5.2 Binder für Zeolithkatalysatoren

Natürliche Tonminerale

Tonminerale sind wasser- und hydroxidhaltige Alumosilikate. Die meisten Tonminerale gehören zur Klasse der Silikate und der Gruppe der Schichtsilikate. Natürlich vorkommende Schichtsilikate, wie Kaolinit oder Montmorillonit, der Hauptbestandteil des Bentonits ist, werden z.B. als Binder für Zeolithe eingesetzt [10,42-44]. Bei den Schichtsilikaten sind die SiO_4 -Tetraeder über drei Ecken mit Nachbartetraedern verknüpft. Es entstehen ausgedehnte, parallel angeordnete Schichten, die durch hydratisierte Kationen voneinander getrennt sind. Die Kationen gleichen, wie bei den Zeolithen, die negative Gitterladung aus. Werden die eingelagerten Kationen durch größere Ionen ausgetauscht, entstehen so genannte „Pillared Clays“. Die Schichten werden durch die größeren Ionen aufgeweitet, die dann die Funktion von Säulen (Pillars) besitzen. Es entsteht eine mikroporöse Struktur mit Porendurchmessern von $0,8\text{-}0,9 \text{ nm}$. Natürliche Tonminerale besitzen selbst eine hohe Oberflächenazidität, die bei manchen katalytischen Anwendungen unerwünscht sein kann.

Aluminium- & Siliziumoxid

Aluminium- und Siliziumoxid werden häufig als Binder für Zeolithe verwendet [10]. Sie sind selbst partikelförmig, wobei die Binderpartikel in der Regel deutlich kleiner sind als die Zeolithkristalle. Die Porengrößenverteilung im Kontakt wird durch die Größe aller anwesenden Partikel bestimmt. Sie ergibt sich aus den Zwickelvolumina der beteiligten Partikel. Es ist zwar durchaus möglich, einen Anteil an Makroporen (> 50 nm) zu erhalten; in der Regel wird die Porengrößenverteilung jedoch von Mesoporen (2-50 nm) dominiert. Es besteht die Möglichkeit, den Anteil an Makroporen durch organische Zusätze wie Melamin, verschiedene Polymere oder Zellulosen zu erhöhen. Diese Substanzen werden beim anschließenden Kalzinieren oxidiert und hinterlassen Poren [45,46]. Mit zunehmendem Makroporenanteil nimmt allerdings auch die mechanische Stabilität der Kontakte stark ab.

Der industriell am häufigsten eingesetzte Binder ist Aluminiumoxid. Es wird beispielsweise in Form von Bayerit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ oder Böhmit bzw. Pseudoböhmit $[\text{AlO}(\text{OH})]$ eingesetzt. Bei thermischer Behandlung gehen diese Ausgangsmaterialien in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ über. Eine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zeichnet sich durch eine hohe mechanische Festigkeit aus. Sie besitzt jedoch selbst ein gewisses Maß an Oberflächenazidität (Lewisazidität), was zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. Amorphes Siliziumoxid, das in Form von Silikagelen und Silikasolen eingesetzt wird, kann dann eine Alternative sein. Der industrielle Einsatz scheitert jedoch oftmals an der zu geringen mechanischen Stabilität der Formkörper. Ein Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität und Oberflächenazidität ist dann häufig eine gemischte $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix.

Aluminiumphosphat

Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) wird seit einiger Zeit mit Aluminiumphosphat ein neuartiger Binder für die Extrusion von Zeolithkatalysatoren eingesetzt [47]. Bei diesem Binder beruht die festigkeitssteigernde Wirkung nicht auf Haftkräften zwischen Partikeln, sondern auf der Bildung einer kristallinen, sehr festen AlPO_4 -Sintermatrix mit Tridymitstruktur, die bei thermischer Behandlung durch viskoses Sintern des amorphen Ausgangsmaterials entsteht. Gleichzeitig kommt es zu einer Volumenabnahme des Bindermaterials. Dies hat zur Folge, dass pure AlPO_4 -Extrudate um ca. 30% im Durchmesser schrumpfen. Die entstehende Struktur ist relativ unporös ($\varepsilon = 9,7\%$) und besitzt eine vernachlässigbar kleine BET-Oberfläche von $0,07 \text{ m}^2/\text{g}$ (Abb. 2.3, links). Werden allerdings Fremdpartikel, z.B. Zeolithkristalle, zusammen mit dem Aluminiumphosphat extrudiert, entsteht eine poröse Struktur (Abb. 2.3, rechts). Die eingebetteten Partikel vermindern das Ausmaß der Schrumpfung der Extrudate, sodass die Volumenabnahme des Bindermaterials zur

Bildung von Poren führt. Die Zeolithkristalle werden in die gesinterte AlPO_4 -Matrix eingebettet, wobei die Mikroporen der Zeolithkristalle vollständig zugänglich bleiben.

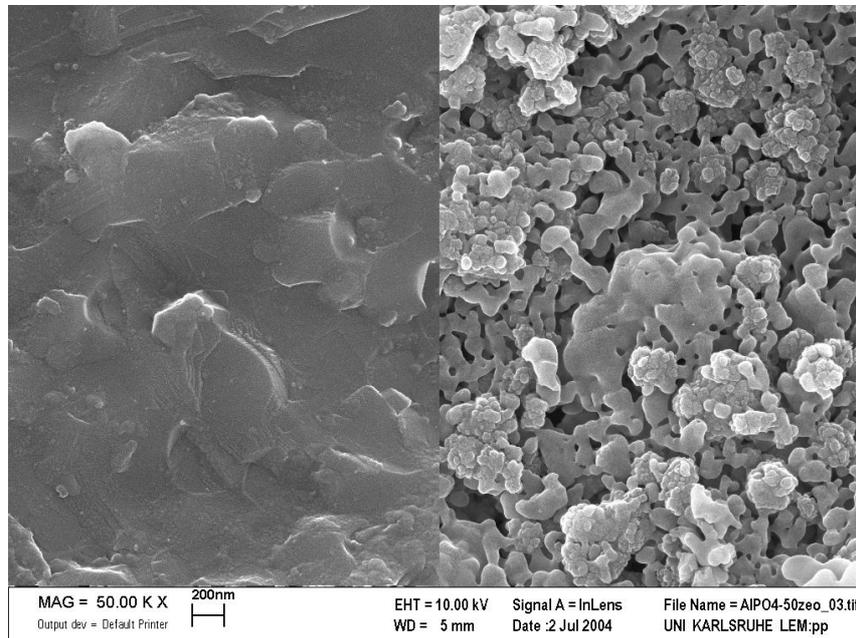


Abb. 2.3: REM-Aufnahmen (aus [47], modifiziert) von AlPO_4 -Extrudaten ohne Zeolith (links) und mit 50 Gew.-% ZSM-5 (rechts); beide Aufnahmen mit der selben Vergrößerung (s. Maßstab)

2.5.3 Einflüsse der Bindermatrix auf die katalytischen Eigenschaften

Es gibt nur sehr wenig öffentlich zugängliche Literatur, die sich mit der Untersuchung gebundener Zeolithkatalysatoren beschäftigt. Ein Großteil des Wissens liegt bei den Katalysatorherstellern, die kein Interesse daran haben, ihr Wissen preiszugeben. In den meisten Studien der „akademischen Welt“ wird mit reinen Zeolithpulvern geforscht, eventuell zu Formkörpern verpresst. Die aus diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse lassen sich in vielen Fällen nicht auf den am Ende der Entwicklung stehenden, industriellen Katalysator übertragen. Dieser enthält in der Regel immer einen Binder, der die katalytischen Eigenschaften in erheblichem Maße beeinflussen kann.

Eigenaktivität der Matrix

Die Bindermatrix kann selbst katalytisch aktiv sein. Diese Eigenaktivität ist in manchen Fällen erwünscht, beispielsweise beim katalytischen Cracken (FCC, Abschnitt 2.3.3). Große Kohlenwasserstoffmoleküle, die nicht in die Poren des Zeolithen eindringen können, werden an der sauren Bindermatrix grob „vor-gcrackt“. Die sau-

ren Eigenschaften der Bindermatrix müssen dabei sehr genau auf den Zeolith abgestimmt werden [48]. Ist die Aktivität der Matrix zu gering, kann der gewünschte Umsatz höherer Kohlenwasserstoffe nicht erreicht werden. Durch eine zu hohe Aktivität wird wiederum die Selektivität negativ beeinflusst, da vermehrt unerwünschte Nebenprodukte wie Koks und Gas (Methan, Ethan) gebildet werden. Oftmals ist die Eigenaktivität der Bindermatrix jedoch gänzlich unerwünscht, da Nebenreaktionen ablaufen können, die eine Verschlechterung der Ausbeute an Wertprodukt zur Folge haben. Bei der Umsetzung von Methanol zu Olefinen wird beispielsweise bei Temperaturen ab ca. 400°C die Bildung von Methan an einer γ -Al₂O₃-Matrix stark beschleunigt [6,49].

Veränderung der Zeolithazidität

Es ist bereits seit langem bekannt, dass es mit Aluminiumoxiden zum Einbau von Aluminium aus dem Binder in das Zeolithgitter kommt, wodurch zusätzliche saure Zentren gebildet werden [50,51]. Dieser Vorgang wird als Aluminierung bezeichnet. Shihabi et al. konnten dies für praktisch Al-freien ZSM-5 zeigen, der erst nach dem Binden mit γ -Al₂O₃ eine nennenswerte Aktivität beim Cracken von n-Hexan, bei der Oligomerisierung von Propen und bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen aufwies [51]. Neben der Steigerung der Aktivität bei den genannten Reaktionen wurde die Bildung von Brønsted-sauren Zentren auch durch ²⁷Al MAS NMR- und FTIR-Messungen belegt [50]. Durch diese Methoden konnte nachgewiesen werden, dass Al tatsächlich auf Tetraeder-Plätzen eingebaut wird. Dieser Einbau wurde jedoch nur dann beobachtet, wenn Binder und Zeolith in Anwesenheit von Wasser vermischt wurden; bei einer trockenen Mischung der beiden Pulver trat der Effekt nicht auf. Daraus wurde geschlossen, dass Aluminium in hydratisierter Form, z.B. als Al(H₂O)₆³⁺, mit dem Zeolith „reagiert“ und wahrscheinlich während des Kalzinierens, in das Gitter eingebaut wird. Die Neubildung von sauren Zentren wurde allerdings auch beobachtet, wenn bereits gebundenen Zeolithe mit Wasserdampf bei 427°C behandelt wurden [50].

Uneinigkeit herrscht allerdings über die Frage, wo die neu gebildeten sauren Zentren lokalisiert sind – im Inneren der Zeolithkristalle oder eher auf der äußeren Oberfläche. Rückschlüsse darüber wurden vor allem anhand von Reaktionen gezogen, bei denen die Selektivität in hohem Maße von der (Produkt-)Formselektivität abhängt. Bei den sauren Zentren auf der äußeren Zeolithoberfläche bestehen nicht die geometrischen Beschränkungen wie im Zeolithinneren, sodass vermehrt Reaktionen ablaufen, die nicht durch formselektive Effekte kontrolliert werden. Dies wurde beispielsweise bei der Reaktion von Ethylbenzol mit Ethanol zu Diethylbenzol festgestellt [52]. Aufgrund der Formselektivität wird in den Zeolithporen bevorzugt das para-Isomer gebildet. Während bei dem ungebundenen Zeolith ca. 75% des Produktes aus para- und

25% aus meta-Diethylbenzol bestand, wurden beim gebundenen lediglich 37% des para- und 63% des meta-Isomers erhalten. Auch Choudhary et al. leiteten aus ihren Ergebnissen ab, dass vor allem die Azidität der äußeren Zeolithoberfläche erhöht wird [43]. Chang et al. kamen durch ^{27}Al MAS NMR-Messungen zu der Schlussfolgerung, dass die Bildung der sauren Zentren zu einem Großteil auf die Reaktion von Al-Spezies mit endständigen Si-OH-Gruppen zurückzuführen ist [50]. Zu einem anderen Ergebnis gelangten hingegen Shihabi et al. [51]. Hier wurde die Entfernung von n-Paraffinen aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen durch selektives Cracken an ZSM-5 untersucht (Dewaxing, Abschnitt 2.3.3). Mit den gebundenen Extrudaten wurden selektiv n-Paraffine bzw. solche mit maximal einer Methylgruppe umgesetzt. Daraus wurde gefolgert, dass sich die neu gebildeten sauren Zentren hauptsächlich im Zeolithinneren befinden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei einer Mehrheit der Arbeiten, die Aluminierung vor allem auf der äußeren Zeolithoberfläche beobachtet wurde. Aber selbst wenn alle durch die Aluminierung neu gebildeten sauren Zentren auf der äußeren Oberfläche lokalisiert sind, stellt sich die Frage, welchen Anteil sie an den insgesamt an der Reaktion beteiligten Zentren besitzen. Dies sollte auch von der spezifischen äußeren Oberfläche der Zeolithe (\rightarrow Kristallgröße), vom ursprünglichen Al-Gehalt und unter Umständen von Stofftransportlimitierungen abhängen. Verläuft die Reaktion im stofftransportlimitierten Bereich, wird der Einfluss der äußeren Oberfläche größer, da ein Teil der sauren Zentren im Zeolithinneren gar nicht mehr an der Reaktion teilnimmt. Auf diese Parameter wurde in den vorgestellten Arbeiten nicht eingegangen, was eine Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse sein könnte.

Für SiO_2 als Binder wurden ebenfalls Veränderungen der Azidität gebundener Zeolithe berichtet. In der Regel handelt es sich dabei um eine Verringerung der Azidität. Devadas et al. machten dafür im Bindermaterial enthaltene Na^+ -Ionen verantwortlich, durch die es im Laufe der Katalysatorherstellung zu einem Ionenaustausch kommt [53]. Dabei handelt es sich demnach um eine reversible Veränderung und nicht etwa um eine Dealuminierung; durch einen Ionenaustausch mit NH_4^+ -Ionen und anschließender Kalzinierung kann die H-Form wiederhergestellt werden. Dies könnte auch eine Erklärung für die Ergebnisse von Wu et al. sein, die ebenfalls eine Verringerung der Azidität SiO_2 -gebundener Zeolithe (ZSM-5, Y) beobachteten, dafür aber keine Erklärung lieferten [54].

Diffusion in den Poren der Matrix

Bei gebundenen Zeolithkatalysatoren existieren zwei sich überlagernde Porensysteme, die regelmäßige Mikroporenstruktur der Zeolithe und die Meso- bzw. Makroporenstruktur, die sich aus der Zusammenlagerung von Binder- und Zeolithpartikeln ergibt.

Letztere wird auch als (Binder-)Matrix bezeichnet. Die Zeolithporen sind charakteristisch für den jeweiligen Zeolithtyp. Da in dieser Arbeit nur ZSM-5 eingesetzt wurde, war dieser Parameter für alle Katalysatoren identisch. Wenn daher im Weiteren vom Einfluss der Porengröße bzw. Porenstruktur die Rede ist, so bezieht sich dies stets auf die Poren der Matrix. Die Gestaltung dieser Porenstruktur ist eine wichtige Aufgabe bei der Herstellung eines porösen Katalysators, da die katalytischen Eigenschaften nicht nur von den Eigenschaften der Aktivsubstanz, sondern auch von den Diffusionsgeschwindigkeiten der beteiligten Stoffe bestimmt werden. Die Diffusion in einem porösen Katalysator wird über den effektiven Diffusionskoeffizienten quantifiziert. Dieser lässt sich für meso- bzw. makroporöse Kontakte aus dem molekularen und dem Knudsen-Diffusionskoeffizient berechnen (Anhang 8.1.1). Knudsendiffusion liegt vor, wenn die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Substanz kleiner ist als die Porengröße. Stöße mit der Porenwand sind dann häufiger als Stöße mit anderen Molekülen. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient und somit der effektive Diffusionskoeffizient können durch die Vergrößerung der Poren erhöht werden. Dies ist beispielsweise von Vorteil, wenn die Reaktion so schnell abläuft, dass die Edukte bereits in einer äußeren Katalysatorschicht abreagieren. Es kommt dann zu einer Verarmung an Edukt im Inneren des Katalysators, sodass ein Teil der Reaktionsphase ungenutzt bleibt. Die beobachtete (effektive) Reaktionsgeschwindigkeit, ist dann kleiner als die intrinsische, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit, die mit der eingesetzten Aktivsubstanz realisierbar wäre, wenn das gesamte Katalysatorkorn mit Edukt gesättigt wäre. Eine beschleunigte Diffusion durch größere Poren führt in diesem Fall zu einer besseren Ausnutzung des Katalysatorvolumens. Die experimentelle Überprüfung auf Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion erfolgt in der Regel durch die Zerkleinerung der Katalysatorpartikel, was so lange fortgesetzt wird bis bei konstanter Verweilzeit keine Erhöhung des Umsatzes mehr beobachtet wird. Die rechnerische Abschätzung auf Porendiffusionslimitierung erfolgt mit der Thiele- bzw. der Weisz-Zahl. Die Berechnung dieser Kennzahlen und deren Interpretation werden in Anhang 8.1 erläutert. Neben einer besseren Ausnutzung des Katalysatorvolumens können große Poren auch vorteilhaft für die Ausbeute sein, beispielsweise wenn das Wertprodukt ein Zwischenprodukt ist, das zu unerwünschten Nebenprodukten weiterreagieren kann. In diesem Fall lässt sich unter Umständen durch den beschleunigten Abtransport aus dem Katalysator das Ausmaß der Weiterreaktion vermindern.

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wird üblicherweise die Quecksilber- porosimetrie eingesetzt (Abschnitt 3.2). Bei dieser Messmethode werden lediglich die Poren der Matrix detektiert, da die Porengröße der Zeolithe unter der Nachweisgrenze von ca. 3 nm liegt.

2.6 MTO-Prozess

2.6.1 Geschichtlicher Hintergrund

Ende der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts experimentierten zwei Forschergruppen der Firma Mobil unabhängig voneinander mit Zeolith ZSM-5. Die Gruppe von Chang versuchte diesen Zeolith als Katalysator für die Umsetzung von Methanol zu Ethylenoxid einzusetzen; die Gruppe um Silvestri untersuchte die Reaktion von iso-Buten mit Methanol. ZSM-5 zeigte jedoch keinerlei Aktivität hinsichtlich der erwarteten Reaktionen. Dafür beobachteten beide Gruppen die Umsetzung von Methanol zu einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, das eine ähnliche Zusammensetzung wie Ottokraftstoff aufwies [55]. Da die Technologie, um aus Erdgas bzw. Kohle über Synthesegas Methanol herzustellen bereits vorhanden war, stellte diese zufällige Entdeckung eine viel versprechende Aussicht auf eine zum Erdöl alternative Rohstoffbasis für die Herstellung von hochoktanigem Benzin dar.

Schon sehr früh wurde festgestellt, dass kurzkettige Olefine, vor allem Ethen und Propen, Zwischenprodukte im Reaktionsverlauf sind, deren Ausbeute sich durch die Wahl der Reaktionsbedingungen optimieren ließ. Es bildeten sich somit zwei Prozessvarianten bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen heraus – der MTG-Prozess (methanol-to-gasoline) und der MTO-Prozess (methanol-to-olefins). Die Ölkrise 1973 und 1978 führten letztendlich zur Kommerzialisierung des MTG-Prozesses. Die Regierung von Neuseeland beauftragte Mobil mit dem Bau einer Anlage, um unabhängig von Erdölimporten zu werden [56]. Der Ausgangsrohstoff war Erdgas, das mittels des ICI Niederdruck-Prozesses zu Methanol umgesetzt wurde, das anschließend in der MTG-Anlage zu Benzin umgewandelt wurde. Bei dem Verfahren handelte es sich um einen Festbettprozess mit fünf parallel betriebenen Reaktoren und ZSM-5 als Katalysator. Die Anlage hatte eine Kapazität von 570000 Tonnen Benzin pro Jahr. In den 80er Jahren führte der sinkende Ölpreis bei gleichzeitig steigendem Methanolpreis zur Stilllegung der MTG-Anlage, da sich mit dem Verkauf des Methanols höhere Gewinne erzielen ließen. Die Forschung, sowohl am MTG- als auch am MTO-Prozess wurde jedoch weiter betrieben. Allein Mobil und Exxon bzw. das spätere ExxonMobil haben mehr als 100 Patente im Zusammenhang mit dem MTO-Prozess angemeldet, hauptsächlich zur Prozesstechnik und zum Katalysator. Zwischen 1981 und 1984 wurde in einem gemeinsamen Projekt von Mobil, Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG und Uhde in Wesseling eine Versuchsanlage mit Wirbelschichtreaktor betrieben, die je nach Bedingungen im MTG- bzw. im MTO-Modus gefahren werden konnte [57]. Im MTO-Modus wurden dabei Olefinausbeuten bis 60% erreicht. In der akademischen Welt wurden seit der Entdeckung der Reaktion vor allem der Reaktionsmechanismus und die damit verbundene Frage nach der Bildung

der ersten C-C-Bindung kontrovers diskutiert. In neuerer Zeit, als Folge der steigenden Rohölpreise, erwachte das industrielle Interesse am MTG/MTO-Prozess erneut. Zurzeit ist in China (Jincheng) eine MTG-Pilotanlage mit der Technologie von ExxonMobil in Planung [58]. Die Firma Uhde ist verantwortlich für Engineering, Lieferung von Schlüsselkomponenten, technische Unterstützung und Inbetriebnahme. Die Anlage ist Teil eines Komplexes, der zusätzlich aus einer Wirbelschichtvergasung von Steinkohle und einer Methanolanlage besteht. Ab 2008 sollen pro Jahr 100000 Tonnen Benzin aus Steinkohle produziert werden. Lurgi und UOP/Hydro bieten jeweils einen marktreifen MTO-Prozess an (Abschnitt 2.6.3). Momentan sind Anlagen in China (Lurgi) sowie in Nigeria und Ägypten (UOP/Hydro) in Planung bzw. im Bau.

2.6.2 Industriell eingesetzte Katalysatoren

In den letzten Jahrzehnten wurden etliche Zeolithe bei der Umsetzung von Methanol zu Olefinen getestet [59]. Industriell haben sich ZSM-5 und SAPO-34 durchgesetzt. ZSM-5 steht für zeolite socony mobil no. 5 und geht auf eine interne Bezeichnung durch die Firma Mobil zurück, die diesen Zeolith erstmals synthetisierte. Nach der IUPAC-Richtlinie besteht eine Strukturklasse lediglich aus drei Buchstaben; abgeleitet von ZSM-5 (**f**ive) wurde die Bezeichnung für diese Strukturklasse auf MFI festgelegt. SAPO-34 hat seinen Namen aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung. Es handelt sich um ein Siliziumalumophosphat, d.h. zusätzlich zu den Si- und Al-Tetraedern ist Phosphor als Zentralatom im Gitter vorhanden. SAPO-34 gehört zur Strukturklasse der Chabazite (IUPAC: CHA).

Struktur von ZSM-5

ZSM-5 gehört zur Gruppe der Pentasile, d.h. die einzige sekundäre Baugruppe ist der 5-1-Ring (Abb. 2.1). ZSM-5 besitzt geradlinig verlaufende Poren mit einem leicht elliptischen Querschnitt von 0,53 x 0,56 nm in [010]-Richtung; senkrecht dazu (in [100]-Richtung) verlaufen die Poren sinusförmig mit einem Querschnitt von 0,51 x 0,55 nm (Abb. 2.4). An den Kreuzungspunkten befinden sich Hohlräume mit einem Durchmesser von ca. 0,9 nm. ZSM-5 zählt mit seinen 10-Ring-Poren zu den mittelporigen Zeolithen.

Struktur von SAPO-34

Die Struktur von SAPO-34 kann mit verschiedenen sekundären Baugruppen beschrieben werden. Dies sind die 6-6-, 6- oder 4-Einheit (Abb. 2.1). Die Porenstruktur von SAPO-34 besteht hauptsächlich aus Hohlräumen mit einem Durchmesser von ca. 1 nm (Abb. 2.5). Die Hohlräume sind durch 8-Ring-Poren (Durchmesser: 0,38 nm, Abb. 2.5, rechts) miteinander verbunden; SAPO-34 zählt somit zu den kleinporigen Zeolithen.

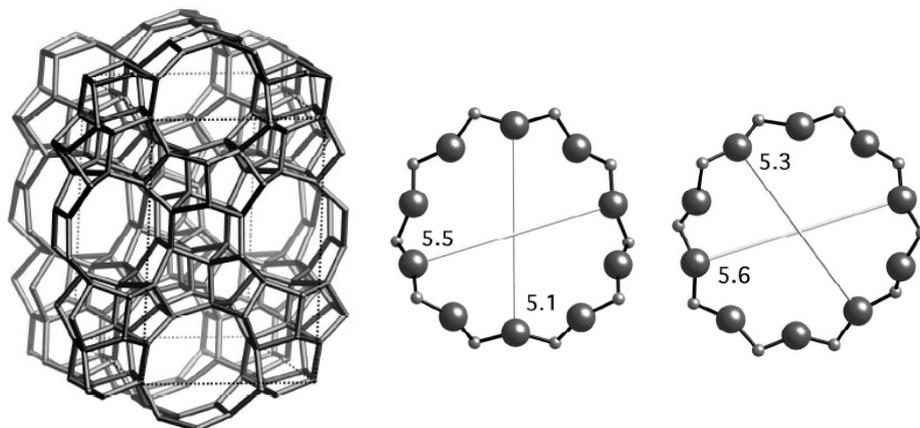


Abb. 2.4: Struktur von ZSM-5: Gitteransicht in Richtung $[010]$ (links), Querschnitt der sinusförmig verlaufenden Poren in $[100]$ -Richtung (Mitte), Querschnitt der geraden Poren in $[010]$ -Richtung (rechts); die kleinen Kugeln repräsentieren die Zentralatome, die großen den Sauerstoff; Nachdruck aus [9] mit Genehmigung

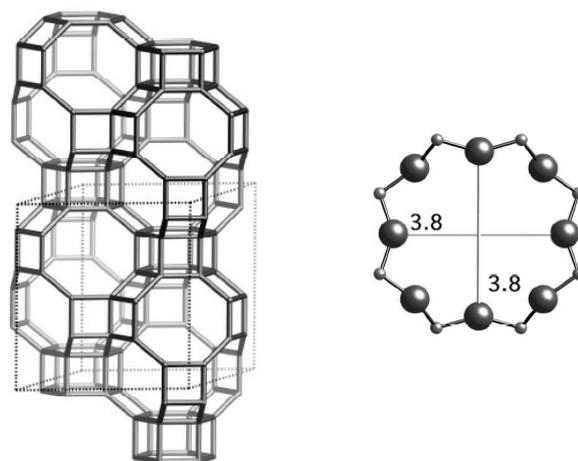


Abb. 2.5: Struktur von SAPO-34: Gitteransicht in Richtung $[010]$ (links), Querschnitt der Poren, die die Hohlräume miteinander verbinden (rechts); die kleinen Kugeln repräsentieren die Zentralatome, die großen den Sauerstoff; Nachdruck aus [9] mit Genehmigung

Einfluss der Struktur auf die katalytischen Eigenschaften

Die unterschiedliche Porenstruktur von ZSM-5 und SAPO-34 hat sowohl Auswirkungen auf die Produktverteilung als auch auf die Deaktivierung. Die Hauptprodukte bei SAPO-34 sind Ethen und Propen, die zusammen mit einer Ausbeute von ca. 80% (C-bezogen) gebildet werden. Weitere Produkte sind vor allem höhere Olefine (hauptsächlich $C_4=C_6$). Aromaten sind nicht im Produktspektrum enthalten. Aromatische

Verbindungen werden zwar in den Hohlräumen gebildet, können diese aber nicht durch die kleinen Öffnungen verlassen. Sie wachsen dort zu polyaromatischen Verbindungen, was zu einer raschen Deaktivierung durch koksartige Strukturen führt. Bei ZSM-5 hingegen können die gebildeten Aromaten aus dem Kristall diffundieren. Zudem ist in den Hohlräumen von ZSM-5, d.h. den Kreuzungspunkten der Kanäle, weniger Platz als in den „Käfigen“ von SAPO-34, sodass ein Wachstum zu polyaromatischen Strukturen gehemmt ist (s. auch Abschnitt 2.6.6, Deaktivierung). Mit ZSM-5 lassen sich deshalb deutlich längere Standzeiten erzielen. Allerdings ist die Ausbeute an Ethen und Propen geringer, da aufgrund der größeren Poren vermehrt auch höhere Kohlenwasserstoffe im Produktspektrum enthalten sind. Neben höheren Olefinen und Paraffinen sind dies aromatische Verbindungen, wobei Tetramethylbenzol der größte Aromat ist, der noch in den Poren von ZSM-5 diffundieren kann [60]. Aufgrund des Einflusses der Formselektivität (Abschnitt 2.4.2) werden bei den üblichen Bedingungen der MTO-Reaktion praktisch keine Kohlenwasserstoffe mit mehr als zehn Kohlenstoffatomen gebildet [15].

2.6.3 Industriell realisierte Prozesse

UOP/Hydro MTO-Prozess

Der MTO-Prozess von UOP/Hydro nutzt SAPO-34 als Katalysator. Die ausgeprägte Deaktivierungsneigung des Katalysators lässt keinen wirtschaftlichen Festbettprozess zu. Alternativ werden zwei Wirbelschichtreaktoren eingesetzt – der eigentliche MTO-Reaktor sowie ein Regenerator. Es wird kontinuierlich oder auch periodisch Katalysator aus dem Reaktor abgezogen, im Regenerator durch den Abbrand der Koksablagerungen mit Luft regeneriert und anschließend wieder in den Reaktor zurückgeführt [61]. Dem Methanoleingangsstrom wird ca. 20 Gew.-% Wasser zugesetzt, was die Olefinausbeute leicht erhöht. In der ersten Generation des Prozesses wurden kohlenstoffbezogene Selektivitäten zu Ethen und Propen von 75-80% bei vollständigem Methanolumsatz erhalten. Das Selektivitätsverhältnis Propen/Ethen konnte, je nach Reaktionsbedingungen, zwischen 0,7 und 1,3 variiert werden. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Ethen, allerdings vermindern sie auch die Gesamtausbeute an Olefinen, da die Koksbildung dann auch stark zunimmt. Der Prozess wird bei Temperaturen zwischen 350 und 600°C und Drücken zwischen 1 und 3 bar durchgeführt. In den letzten Jahren wurde der Prozess weiter verbessert und den Marktanforderungen, d.h. einer erhöhten Propennachfrage, angepasst [62]. Die wesentliche Verbesserung besteht aus der Integration eines weiteren Reaktors (OC-Reaktor, „olefin cracking“). Es handelt sich hierbei um einen Festbettreaktor, in dem die bei der Reaktion entstehenden höheren Olefine (im wesentlichen C₄-C₆=) an

einem Zeolithkatalysator gecrackt werden. Durch diese Maßnahme konnte die Selektivität zu Ethen und Propen auf 85-90% gesteigert werden. Da Propen das bevorzugte Crackprodukt im OC-Reaktor ist, erhöhte sich das maximale Propen/Ethen-Selektivitätsverhältnis auf 1,75. Durch Optimierung des Katalysators auf Propen konnte dieses Verhältnis auf 2,0 gesteigert werden.

Lurgi MTP-Prozess

Beim MTP-Prozess (methanol-to-propylene) von Lurgi wird γ -Al₂O₃-gebundener ZSM-5 (Süd-Chemie) eingesetzt. Aufgrund der geringen Verkokungsneigung von ZSM-5 kann der Prozess im Festbettreaktor durchgeführt werden [63]. Zunächst wird in einem Vorreaktor Methanol zu Dimethylether und Wasser umgesetzt. Die Reaktion läuft an γ -Al₂O₃ ab und erreicht nahezu den Gleichgewichtsumsatz. Die Gleichgewichtsmischung wird in mehrere Teilströme aufgeteilt. Einem Teilstrom wird Wasserdampf zugesetzt (0,5-1,0 kg/kg_{Methanol}) bevor in einer ersten Reaktionsstufe Methanol und Dimethylether zu mehr als 99% umgesetzt werden [64]. Vor dem Eintritt in die nächste Reaktionsstufe wird der Gastrom abgekühlt sowie mit einem weiteren der Edukt-Teilströme vermischt usw.; die Eintrittstemperatur vor jeder Reaktionsstufe beträgt 400-450°C. Es gibt drei parallel betriebene Reaktoren mit jeweils bis zu vier Reaktionsstufen, wobei sich immer einer der Reaktoren im Regenerationsmodus befindet. Dabei werden Koksablagerungen auf dem Katalysator mit Luft abgebrannt, was nach ca. 500-600 Stunden Betriebszeit notwendig wird [1]. Das Hauptprodukt ist Propen; alle anderen Olefine werden abgetrennt und zum Eintritt in die erste Reaktionsstufe zurückgeführt; sie dienen als weitere Quelle für Propen, das an ZSM-5 bevorzugt bei Crackreaktionen höherer Olefine gebildet wird. Für die Gesamtanlage ergibt sich eine Propenausbeute von ca. 65-70% bezogen auf Kohlenstoff. Als Nebenprodukt fällt mit ca. 30% ein hochoktaniger Ottokraftstoff an, der sich gut für die Zumischung zum Benzinpool einer Erdölraffinerie eignet.

2.6.4 Reaktionsschritte

Üblicherweise wird die MTO-Reaktion in fünf Reaktionsschritte unterteilt [65], die jedoch nicht als streng chronologisch ablaufende Vorgänge zu verstehen sind.

Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu DME und Wasser

Der erste Schritt ist die säurekatalysierte Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu Dimethylether und Wasser. Über den genauen Ablauf der Reaktion gibt es unterschiedliche Vorstellungen, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll. Ein Überblick findet sich bei Xu et al. [66] und Jiang et al. [67].

Induktionsphase

Der zweite Schritt ist die so genannte Induktionsphase, deren Dauer je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen unterschiedlich ausgeprägt ist. Sie wird allerdings nur bei einer frischen Katalysatorschüttung beobachtet [65]. In dieser Phase steigt der Methanolumsatz an, bevor er schließlich einen stationären Endwert erreicht. Bei tiefen Temperaturen (250°C) beobachtete Langner an verschiedenen Zeolithen, darunter auch ZSM-5, eine Induktionsphase von 1-2 Stunden, in der ein Anstieg des Methanolumsatzes von 0 auf 80% auftrat [68]. Die Dauer konnte durch die Zugabe von Olefinen wesentlich verkürzt werden; durch die Zugabe von Cyclohexanol verschwand sie ganz. Eine Erhöhung der Temperatur verkürzt die Induktionsphase ebenfalls erheblich; bei 370°C wurde eine Dauer von weniger als zwei Sekunden beobachtet [69].

Bildung der primären C-C-Bindung

Der dritte Schritt besteht aus der Bildung der primären Kohlenwasserstoffe. Die Bildung der ersten C-C-Bindung aus Methanol bzw. DME wurde über mehrere Jahrzehnte kontrovers diskutiert. Zu Beginn der MTO-Forschung wurde angenommen, dass Methanol an den sauren Zentren über die Bildung reaktiver Zwischenprodukte aktiviert wird. Die Reaktion dieser Zwischenprodukte mit Methanol bzw. DME sollte dann zur Bildung der ersten Kohlenwasserstoffe führen. Es wurden alle bekannten Zwischenprodukte wie z.B. Carbokationen, Carbene oder Radikale in Erwägung gezogen [60]. Insgesamt gibt es in der Literatur für die Bildung der ersten C-C-Bindung mehr als 20 unterschiedliche Mechanismen, die in der Regel Ethen als Primärprodukt annehmen [65,70], das dann durch Weiterreaktion mit Methanol bzw. Dimethylether Propen, dann Buten(e) usw. bildet (→ Sekundärreaktionen, 4. Schritt). Zusammenfassend werden diese Mechanismen auch als *konsekutiver* oder *direkter Mechanismus* bezeichnet. Es gab im Laufe der Zeit allerdings immer wieder Ergebnisse, die mit dieser Theorie nicht befriedigend erklärt werden konnten (Abschnitt 2.6.5). Kolboe und Dahl schlugen Mitte der 90er Jahre einen alternativen, den so genannten Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus vor [71-73]. Danach sind an den sauren Zentren aromatische Kohlenwasserstoffe adsorbiert, die kontinuierlich Methanol bzw. Dimethylether anlagern und kurzkettige Olefine (Ethen, Propen, iso-Buten) abspalten. Aufgrund der gleichzeitigen Bildung der Olefine wird er auch als *paralleler Mechanismus* bezeichnet. Der Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus hat in den letzten Jahren allgemeine Akzeptanz erlangt. Die Prinzipien werden detailliert in Abschnitt 2.6.5 vorgestellt.

Sekundärreaktionen

Der vierte Schritt besteht aus Sekundärreaktionen, in denen die primär gebildeten Olefine zu einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Dazu gehört das Kettenwachstum der Olefine durch Reaktionen mit Methanol bzw. Dimethylether (Methylierung), wobei die Reaktivität der Olefine mit der Kettenlänge zunimmt [74,75]. Aber auch Methanol und DME sind unterschiedlich aktiv bei der Reaktion mit Olefinen; theoretisch und experimentell wurde gefunden, dass DME das aktivere Methylierungsmittel ist [76]. Längerkettige Produkte können auch durch Reaktionen zwischen Olefinen untereinander entstehen (Oligomerisierung). Eine Erhöhung der Temperatur hat dabei eine Verminderung dieser Reaktionen zur Folge. Außerdem werden Oligomerisierungen sehr stark durch die Anwesenheit von Methanol unterdrückt [74]. Wenn es die Porenstruktur des Zeolithen zulässt, kommt es zu Ringbildungen. Durch intermolekularen Wasserstofftransfer werden Aromaten und Alkane gebildet. Molekularer Wasserstoff ist nicht im Produktspektrum enthalten [60]. Längerkettige Olefine und Alkane bzw. auch Aromaten können in Crackreaktionen wiederum kurzkettige Olefine abspalten und der beschriebene Zyklus beginnt von neuem. Der Einfluss von Crackreaktionen nimmt mit steigender Temperatur zu. Im üblichen Temperaturbereich der MTO-Reaktion (400-500°C) ist Propen das Hauptcrackprodukt (vgl. Abschnitt 2.3.3, ZSM-5 als Zusatz für FCC-Katalysatoren). Die Crackgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffen mit vergleichbarer Anzahl an Kohlenstoffatomen nimmt in folgender Reihenfolge ab [38]:

Olefine > iso-Paraffine/Naphtene > n-Paraffine > Aromaten

Welche Sekundärreaktionen überhaupt ablaufen sowie deren Ausmaß, hängt neben den Beschränkungen durch die Porenstruktur im Wesentlichen von folgenden Parametern ab [65]:

- Temperatur und Druck
- Raumzeit bzw. Umsatzbereich
- Stärke und Dichte der sauren Zentren
- Kristallgröße

Deaktivierung des Katalysators

Der fünfte und letzte Schritt ist die Deaktivierung des Katalysators. Hierbei müssen verschiedene Arten der Deaktivierung unterschieden werden [77]. Wie bei fast allen katalytischen Prozessen mit Kohlenwasserstoffen und sauren Katalysatoren, kommt es zu kohlenstoffreichen Ablagerungen, die die sauren Zentren selbst und/oder den Zugang zum Porensystem blockieren. Diese Art der Deaktivierung ist reversibel; der Katalysator lässt sich durch den oxidativen Abbrand der Ablagerungen regenerieren.

Bei der Regeneration können lokale Temperaturspitzen in den Zeolithkristallen auftreten, was eine irreversible Zerstörung der Struktur zur Folge haben kann. Eine irreversible Deaktivierung tritt auch bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von Wasserdampf auf [78,79]. Es kann zur Dealuminierung kommen, d.h. Aluminium verlässt die tetraedrisch koordinierten Gitterplätze und liegt dann als Extragitter-Aluminium in den Poren der Zeolithe vor. Die für die MTO-Reaktion notwendigen Brønsted-sauren Zentren werden somit zerstört. Die Neigung zur Dealuminierung nimmt mit steigendem Al-Gehalt zu; ZSM-5 ist aufgrund seines hohen Si-Anteils sehr beständig gegen diese Art der Deaktivierung. Gayubo et al. konnten zeigen, dass an ZSM-5 mit einem Si/Al-Verhältnis von 25 Dealuminierung ab 450°C auftritt, aber nur, wenn mit dem Methanol zusätzliches Wasser (50 Gew.-%) dosiert wird. Bei 500°C reichte das bei der Reaktion entstehende Wasser bereits aus, um Dealuminierung hervorzurufen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in erster Linie die Deaktivierung durch Verkokung des Katalysators untersucht. Deshalb wird auf diese Thematik in Abschnitt 2.6.6 näher eingegangen.

2.6.5 Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus

Die Theorie des Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus geht davon aus, dass die Reaktion über aromatische Verbindungen abläuft, die an den sauren Zentren der Zeolithe adsorbiert sind, kontinuierlich Methanol bzw. DME anlagern und kurzkettenige Olefine abspalten. In diesem Abschnitt werden die Hintergründe näher beleuchtet, die zu dieser Theorie geführt haben. Es werden die beteiligten Substanzen sowie eine Modellvorstellung der Olefinbildung vorgestellt.

Traditioneller kontra Kohlenwasserstoff-Pool Mechanismus

Im Laufe der Zeit gab es immer wieder Ergebnisse, die mit dem konsekutiven Mechanismus, d.h. der Bildung von Ethen als primärem Olefin und anschließendem Kettenwachstum, nur unbefriedigend erklärt werden konnten. Experimentelle Ergebnisse zeigten, dass das Ethen/Propen-Verhältnis mit sinkenden Umsätzen abnimmt [80], was gegen Ethen als alleiniges Primärprodukt spricht. Haw et al. konnten beispielsweise zeigen, dass selbst schon sehr früh in der Induktionsphase (s. Abschnitt 2.6.4) mehr Propen als Ethen gebildet wird [65]. Auch für das Auftreten der Induktionsphase selbst, konnte der traditionelle Mechanismus keine plausible Erklärung liefern.

In etlichen Studien wurde ein autokatalytischer Charakter der MTO-Reaktion beobachtet [81-84]. Dies wurde zunächst mit dem Kettenwachstum der Olefine durch die Weiterreaktion mit Methanol bzw. Dimethylether erklärt. Letztendlich war also der konsekutive Mechanismus selbst der Erklärungsversuch für den autokatalytischen Charakter. Kolboe et al. konnten jedoch zeigen, dass das Kettenwachstum von Ethen

und Propen weder eine Erklärung für das autokatalytische Verhalten noch für die Bildung der Kohlenwasserstoffe sein konnte [71-73,84,85]. Bei diesen Messungen wurden ^{13}C -Methanol und ^{12}C -Ethen bzw. ^{12}C -Propen gemeinsam dosiert und die Isotopenverteilung der Produkte erfasst. Es stellte sich heraus, dass die durch die Reaktion gebildeten Kohlenwasserstoffe einen sehr hohen ^{13}C -Anteil aufwiesen und somit fast ausschließlich aus dem Methanol stammten. Dementsprechend reagierte nur ein kleinerer Anteil der ^{12}C -Olefine mit dem ^{13}C -Methanol zu gemischten Produkten. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden an SAPO-34 durchgeführt. Es konnte sowohl für Ethen als auch für Propen praktisch überhaupt keine Methylierung beobachtet werden. Später folgten auch Untersuchungen mit ZSM-5. In Bezug auf Ethen wurde dabei analoge Ergebnisse zu SAPO-34 erhalten; Propen ist an ZSM-5 jedoch deutlich reaktiver – allerdings immer noch in einem Bereich, der einen konsekutiven Reaktionsablauf als Hauptreaktionspfad ausschließt [74,84,85].

Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools – Erklärung der Induktionsphase

Zunächst muss natürlich die Frage beantwortet werden, woher der KW-Pool ursprünglich stammt, d.h. wie die Reaktion überhaupt in Gang kommt. Eine Theorie geht davon aus, dass der traditionelle (konsekutive) Mechanismus über reaktive Zwischenprodukte ebenfalls in den Zeolithen abläuft. Somit werden Olefine und letztendlich Aromaten gebildet. Sind aromatische Verbindungen erst einmal in ausreichender Konzentration vorhanden, wird das Reaktionsgeschehen von den wesentlich schnelleren Reaktionsfolgen des KW-Pool dominiert und die direkte Reaktion spielt keine Rolle mehr. Wang et al. beobachteten beispielsweise mittels insitu ^{13}C -NMR, dass sich in der Induktionsphase an den sauren Zentren reaktive Methoxylgruppen ausbilden, die dann durch Reaktion mit weiterem Methanol Kohlenwasserstoffe bilden [86]. Haw et al. vertraten diese Theorie ursprünglich auch. Die sorgfältige Beschäftigung mit der Induktionsphase ließ sie jedoch zu dem Schluss kommen, dass die direkte Reaktion von Methanol bzw. DME zu Kohlenwasserstoffen gar nicht stattfindet [23,65,87]. Bei der Verwendung hochreiner Einsatzstoffe konnte kein Methanolumsatz festgestellt werden. Dies führte zu der Annahme, dass organische Verunreinigungen in den Einsatzstoffen oder auch Rückstände von Templat in den Zeolithen für die Bildung des KW-Pools verantwortlich sind.

Es lässt sich nicht beurteilen, welche der beiden Theorie zutrifft. Möglicherweise leisten beide einen Beitrag zur Bildung des KW-Pools. Unabhängig von diesen Theorien ist die benötigte Zeit für die Bildung des KW-Pools eine Erklärung für die Induktionsphase bei der MTO-Reaktion.

Substanzen des Kohlenwasserstoff-Pools

Bereits 1983 wurde beobachtet, dass die Zudosierung von Toluol die Abreaktion von Methanol an ZSM-5 beschleunigt [82,83]. Dies war der erste Hinweis darauf, dass Aromaten in irgendeiner Weise am Reaktionsgeschehen beteiligt sind. Im Laufe der Zeit stellte sich heraus, dass vor allem Aromaten mit Methylgruppen bzw. die an den sauren Zentren protonierten Derivate eine entscheidende Rolle bei der Methanolumsetzung spielen. Mikkelsen et al. untersuchten die Reaktion von isotopenmarkiertem ^{13}C -Methanol mit ^{12}C -Aromaten (Benzol, Toluol) an H-ZSM-5, H-Beta und H-Mordenit [88]. Die wichtigste Erkenntnis war, dass Aromaten keine Endprodukte sind, sondern aktiv am Reaktionsgeschehen teilnehmen; ^{12}C -Kohlenstoff der Aromaten wurde in beträchtlichen Mengen in den gebildeten Olefinen nachgewiesen und umgekehrt fand ein Einbau von ^{13}C -Kohlenstoff in den aromatischen Ring statt. Weitere Untersuchungen wurden hauptsächlich mit SAPO-34 und Zeolith Beta durchgeführt. Bei SAPO-34 sind die aromatischen Reaktionszentren in den Hohlräumen eingeschlossen und können somit einfacher beobachtet werden (z.B. mittels NMR-Messungen). Zeolith Beta hat den Vorteil, dass aufgrund der großen Poren selbst hexa-Methylbenzol gemeinsam mit Methanol dosiert werden kann. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen waren die Abläufe während der Induktionsphase. Es wurde gefunden, dass die Bildung von Olefinen und ein nennenswerter Methanolumsatz mit dem Auftreten von Polymethylbenzolen einhergeht [23,89,90]. Arstad und Kolboe konnten wiederum beobachten, wie nach dem Abschalten des Methanolstroms penta- und hexa-Methylbenzol sehr rasch verschwinden und gleichzeitig di-, tri-, tetra-Methylbenzole sowie Ethen und Propen gebildet werden [91]. Ein weiteres Ergebnis war, dass die Reaktivität der aromatischen Reaktionszentren mit der Anzahl der Methylgruppen zunimmt [91,92]. Darüber hinaus wurde ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Methylgruppen und der Selektivität gefunden. An SAPO-34 wird von di- und tri-Methylbenzolen vor allem Ethen gebildet; bei einem Aromaten mit vier bis sechs Methylgruppen ist die Bildung von Propen begünstigt [92,93].

Es gab aber auch Studien an ZSM-5 [69,94,95]. Haw et al. konnten nachweisen, dass hier neben den Polymethylbenzolen auch Cyclopentenyl-Kationen, insbesondere das 1,3-Dimethylcyclopentenyl-Carbeniumion, zur Methanolumsetzung beitragen [94]. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Bjørgen et al. wurde gefunden, dass penta- und hexa-Methylbenzol zwar an den Kreuzungspunkten der Kanäle gebildet werden, allerdings nur wenig zur Methanolumsetzung beitragen [95]; di- und tri-Methylbenzole sind hier die wesentlich aktiveren KW-Pool-Komponenten. Dieses abweichende Verhalten im Vergleich zu SAPO-34 und H-Beta hat wahrscheinlich mit den sterischen Beschränkungen in den Poren von ZSM-5 zu tun.

Bildung der Olefine

Die hier angegebenen Reaktionspfade über hexa-Methylbenzol sind die vorgeschlagenen Hauptreaktionspfade bei Zeolith H-Beta. Sie sollen eine Vorstellung von den Abläufen bei der Methanolumsetzung vermitteln. Für ZSM-5 ist noch kein entsprechend detailliertes Reaktionsschema veröffentlicht. Allerdings sind die grundlegenden Prinzipien unabhängig vom Zeolithyp [88,96], sodass mit einem ähnlichen Reaktionsablauf zu rechnen ist.

Es wurden zwei Hauptreaktionspfade für die Bildung der primären Olefine an den aromatischen Reaktionszentren vorgeschlagen [96] – die Methylierung an der Seitenkette (exocyclic methylation reaction) und das Wachstum der Seitenkette durch Kontraktion des Ringes (paring reaction). Die Methylierung der Seitenkette (Abb. 2.6) führt ausschließlich zur Bildung von Ethen und Propen; die Bildung von Buten kann aufgrund sterischer Beschränkungen nicht auftreten. Dieser Reaktionspfad wird durch eine geringe Säurestärke begünstigt; es gibt es keinen Austausch von C-Atomen zwischen dem Ring und den Seitenketten.

Das Wachstum der Seitenkette durch Kontraktion des Ringes führt hauptsächlich zur Bildung von Propen und iso-Buten (Abb. 2.7). Es findet ein Austausch zwischen C-Atomen des aromatischen Rings und der Seitenketten statt. Dieser Reaktionspfad wird eher durch saure Zentren mit höherer Säurestärke begünstigt.

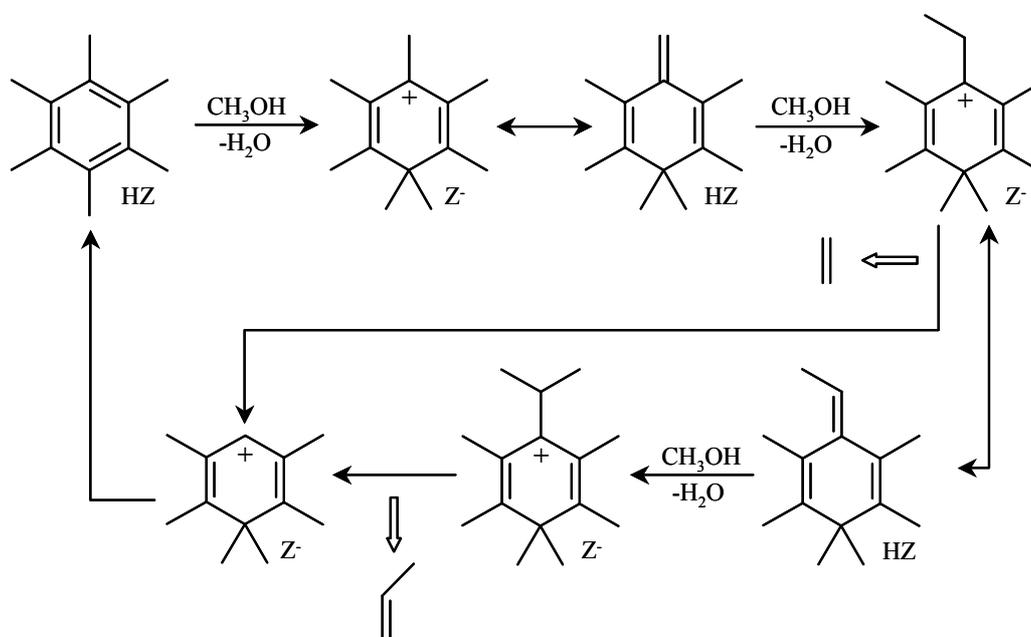


Abb. 2.6: Methylierung der Seitenkette (exocyclic methylation reaction) als möglicher Reaktionspfad für die Bildung von Ethen und Propen an Zeolith H-Beta; kombiniert aus [65] und [96]

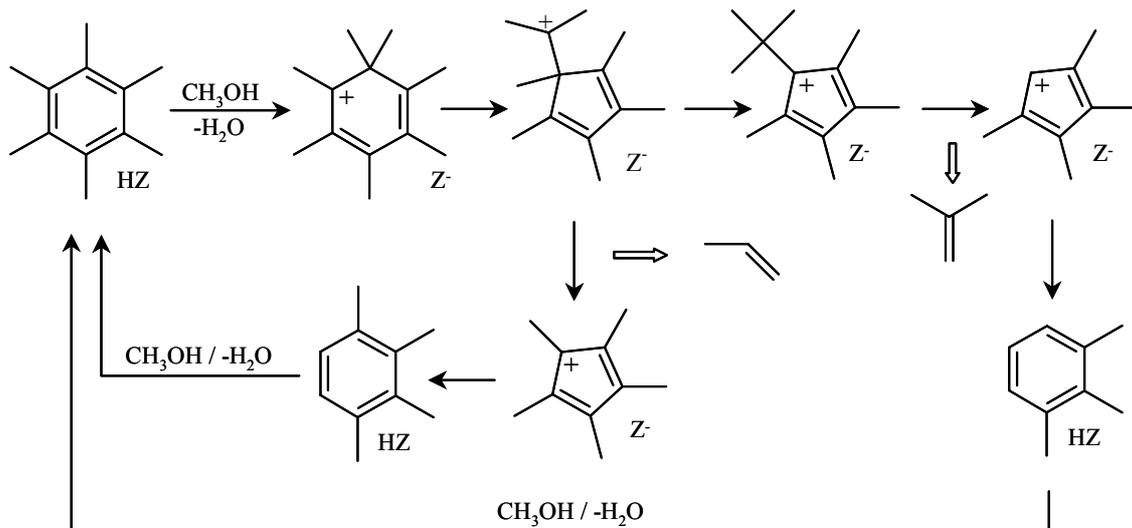


Abb. 2.7: Wachstum der Seitenkette durch Kontraktion des Ringes (pairing reaction) als möglicher Reaktionspfad für die Bildung von Propen und iso-Buten an Zeolith H-Beta [96]

Fazit

Es gibt überzeugende Argumente, dass die MTO-Reaktion über den KW-Pool-Mechanismus abläuft, der deshalb in den letzten Jahren eine allgemeine Akzeptanz erlangt hat. Der eigentliche Katalysator ist nach dieser Theorie ein Hybrid aus den sauren Zentren und adsorbierten aromatischen Verbindungen. Die grundlegenden Prinzipien sowie die herausragende Rolle von aromatischen Verbindungen sind unabhängig von der Art des eingesetzten Zeoliths. Die exakte Natur der beteiligten Spezies hängt aber durchaus vom katalytischen Material und den Reaktionsbedingungen ab. Vor allem die Porengröße der eingesetzten Zeolithe bestimmt darüber, welche Spezies überhaupt gebildet werden können. Die Theorie des KW-Pool-Mechanismus ersetzt nicht vollständig die traditionelle Vorstellung von den Abläufen bei der Methanolumsetzung. Sie liefert eine alternative Erklärung für die Bildung der kurzkettigen Olefine (3. Reaktionsschritt, Abschnitt 2.6.4). Die übrigen vier Reaktionsschritte bleiben davon unberührt und laufen parallel zu den Reaktionen des KW-Pools ab.

2.6.6 Katalysatordeaktivierung durch Verkokung

In der Literatur wird der Begriff Koks häufig als Sammelbegriff für alle Substanzen verwendet, die sich auf oder in den Zeolithkristallen ablagern bzw. akkumulieren und zu einer Abnahme der Aktivität führen [77,97]. Nach dieser Definition können auch einfache Moleküle (z.B. Aromaten) als Koks bezeichnet werden. Andere wiederum betrachten als Koks nur feste, kohlenstoffreiche Ablagerungen [98,99]. Diese Ablagerungen können wiederum sehr unterschiedlicher Natur sein. Die Bandbreite reicht von

mehrkernigen aromatischen Verbindungen bis hin zu graphitischen Strukturen [100]. Die Verkokung von Zeolithkatalysatoren ist ein sehr komplexer Vorgang. Dies betrifft sowohl die daran beteiligten Substanzen als auch den Ort an dem der Koks gebildet wird. Durch Koksbildung auf der äußeren Zeolithoberfläche können Poreneingänge blockiert werden, was die Zugänglichkeit der Zeolithkristalle erschwert bzw. im Extremfall verhindert („pore blockage“). Die Bildung von Koks kann aber auch in den Zeolithporen erfolgen, was mit einer Behinderung der Diffusion einhergeht. Darüber hinaus können saure Zentren direkt durch Ablagerungen bedeckt werden („site coverage“). Welche Substanzen im jeweiligen Fall beteiligt sind und wo die Koksbildung stattfindet ist oft schwierig zu ermitteln. Die Reaktionsbedingungen spielen hier ebenso eine Rolle wie die Porenstruktur des jeweiligen Zeolithtyps.

Es ist sicherlich zweckmäßig, Moleküle, die das Porensystem verstopfen, und tatsächliche Ablagerungen unter einem Überbegriff „Koks“ zusammenzufassen, was in dieser Arbeit auch so gehandhabt wird. Letztendlich führen beide zur Deaktivierung des Katalysators, und oft lässt sich auch nicht eindeutig bestimmen, was die tatsächliche Hauptursache ist. Allerdings sollte bei Untersuchungen, die sich explizit mit dem Ablauf der Verkokung beschäftigen, stets berücksichtigt werden, dass sehr unterschiedliche Substanzen und damit auch Mechanismen an der Deaktivierung beteiligt sein können. In etlichen Veröffentlichungen zu diesem Thema werden allerdings Schlussfolgerungen gezogen, ohne dass klar hervorgeht, was mit Koks bzw. Verkokung gemeint ist. Dies wird dem sehr komplexen Vorgang der Deaktivierung häufig nicht gerecht und erklärt wohl auch die zum Teil widersprüchlichen Ergebnisse. Vor allem bei ZSM-5 gibt es sehr unterschiedliche Schlussfolgerungen bezüglich dem Ablauf der Verkokung (s. unten). Kritisch zu sehen ist auch die häufig anzutreffende Vorgehensweise, den Ablauf der Verkokung bei einer bestimmten Temperatur zu untersuchen und aus den Ergebnissen auf ein universelles Verkokungsverhalten zu schließen. Messungen zur MTO-Reaktion erstrecken sich üblicherweise über einen Bereich von 300°C bis 500°C; ein einheitlicher Ablauf der Verkokung über diesen Temperaturbereich ist eher unwahrscheinlich.

Verkokung von SAPO-34

Der Ablauf der Deaktivierung von SAPO-34 ist vergleichsweise gut verstanden [65]. SAPO-34 ist ein typisches Beispiel für einen Zeolith, dessen Porenstruktur hauptsächlich aus relativ großen Hohlräumen besteht, die durch viel kleinere Poren miteinander verbunden sind. Dies hat zur Folge, dass selbst Benzol als einfachster Aromat die Hohlräume nicht verlassen kann. Hinzu kommt, dass die Größe der Hohlräume ein Wachstum zu polyaromatischen Verbindungen zulässt, die die Diffusion durch die Hohlräume beeinträchtigen [101]. Ab drei Benzolringen (Phenanthren) gibt es nicht

mehr genug Platz für die an der Methanolumsetzung beteiligten Reaktionen, d.h. für die Anlagerung von Methanol an die aromatischen Reaktionszentren und die Abspaltung kurzkettiger Olefine [65]. Die größte Verbindung, die in den Hohlräumen von SAPO-34 Platz findet, ist das aus vier Benzolringen bestehende Pyren. Die Deaktivierung durch Verkokung der äußeren Zeolithoberfläche spielt keine Rolle; die geschilderten Abläufe in den Hohlräumen sind der dominierende Faktor für die Deaktivierung von SAPO-34.

Verkokung von ZSM-5

Der Ablauf der Verkokung bei ZSM-5 ist deutlich komplexer als bei SAPO-34. Es gibt etliche Untersuchungen, die allerdings zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Dies betrifft sowohl die Frage nach den beteiligten Substanzen als auch nach der Lokalisierung des Koks. In einigen Arbeiten wurde beobachtet, dass Koks fast ausschließlich auf der äußeren Zeolithoberfläche gebildet wird [95,102,103]. Andere wiederum machen Koksbildung in den Zeolithporen für die Deaktivierung verantwortlich [104,105]. Dabei wurde auch beobachtet, dass nachdem die Poren aufgefüllt waren, die Koksbildung auf der äußeren Oberfläche weiterging. Langer wiederum schloss aus seinen Ergebnissen, dass interne und externe Verkokung gleichzeitig auftreten [68].

In einigen Arbeiten wird kategorisch ausgeschlossen, dass Koks in den Poren von ZSM-5 überhaupt gebildet werden kann (z.B. [95]). Dabei wird argumentiert, dass in den Poren zu wenig Platz vorhanden sei, sodass Aromaten nicht zu polyaromatischen Verbindungen heranwachsen können. Es gilt als unstrittig, dass die Bildung polyaromatischer Strukturen in den Poren von ZSM-5 aufgrund formselektiver Effekte gehemmt bzw. nicht möglich ist [97,106]. Dies ist auch der Grund für die deutlich bessere Langzeitstabilität im Vergleich zu anderen Zeolithen. Allerdings müssen Koksablagerungen nicht zwangsläufig mit Aromaten als Kokspräkursoren einhergehen. Es wurde beispielsweise beobachtet, dass Koks auch dann noch gebildet wird, wenn der Katalysator schon vollständig deaktiviert ist, d.h. keine Aromaten mehr gebildet werden. Dafür wird die direkte Reaktion von Methanol mit bereits vorhandenem Koks zu Methan und weiterem Koks verantwortlich gemacht. Ein weiteres Beispiel ist die Umsetzung von Methanol an γ -Al₂O₃ bei Temperaturen ab ca. 400°C. Neben der Gleichgewichtsreaktion zu Dimethylether und Wasser kommt es zur Bildung von Methan und Koks. Auch hier sind keine Aromaten an der Koksbildung beteiligt. Es lässt sich nicht ausschließen, dass dieser Prozess auch in den Poren von ZSM-5 bzw. anderen Zeolithen stattfindet.

Es gibt allerdings auch einige Arbeiten, die sich sehr differenziert mit der Deaktivierung von ZSM-5 beschäftigen. Bereits 1982 untersuchte Langner die Verkokung von

ZSM-5 und anderen Zeolithen bei der Umsetzung von Methanol im Temperaturbereich zwischen 275°C und 500°C [68]. Er konnte zeigen, dass bei 275°C nach 330 min Reaktion bereits 70% des ursprünglichen Porenvolumens blockiert waren, während dies zwischen 400°C und 450°C nur ca. 20% waren. Dementsprechend konnten bei höheren Temperaturen auch längere Standzeiten erzielt werden. Seine Schlussfolgerung war, dass bei tiefen Temperaturen Koks vorläufer sehr stark in den Poren adsorbiert sind und somit die Poren verstopfen. Mit steigender Temperatur nimmt deren Mobilität zu, wodurch in zunehmendem Maße das Wachstum zu Polyaromaten auf der äußeren Oberfläche zur Deaktivierung beiträgt. Ähnliche Beobachtungen machten auch Schulz und Wei [99]. Sie konnten beispielsweise zeigen, dass bei tiefen Temperaturen (260-290°C) die Deaktivierung ausschließlich auf die Verstopfung der Poren durch einfache Moleküle zurückzuführen ist. Zur Regeneration der Katalysator-schüttung reichte eine Erhöhung der Temperatur in einem Strom von Inertgas aus. Erklärt wurde dieses Phänomen mit einer gesteigerten Mobilität der das Porensystem blockierenden Substanzen. Zusätzlich kann es durch die höhere Temperatur zu Spaltreaktionen der entsprechenden Substanzen kommen. Es wurde ein Temperaturoptimum bei ca. 400°C beobachtet, an dem eine minimale Koks menge ($< 0,1$ Gew.-%) gebildet wurde und dementsprechend mehr Methanol bis zur vollständigen Deaktivierung umgesetzt werden konnte [107]. Dieses Optimum wurde analog zu den Schlussfolgerungen von Langner erklärt. Mit steigender Temperatur nimmt die Mobilität von Molekülen, die das Porensystem blockieren zu. Zugleich wird allerdings die Koks bildung im Sinne der Bildung fester, kohlenstoffreicher Ablagerungen beschleunigt [108].

2.6.7 Einflussgrößen

Es gibt zahlreiche Arbeiten, in denen der Einfluss unterschiedlicher Zeolithtypen sowie die Modifikation der Zeolithe durch das Einbringen zusätzlicher Elemente (z.B. Nickel, Eisen) untersucht wurden. Die Modifizierung von Zeolithen war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Hierzu sei auf den Übersichtsartikel von Stöcker verwiesen [59]. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit ausschließlich Zeolith ZSM-5 verwendet. Zwar lassen sich mit kleinporigen Zeolithen aufgrund der Formselektivität höhere Olefinselektivitäten erzielen, allerdings deaktivieren diese Zeolithe äußerst rasch; exemplarisch wurde dies bereits beim Vergleich der beiden industriell eingesetzten Zeolithe SAPO-34 und ZSM-5 verdeutlicht (Abschnitte 2.6.2 und 2.6.6). ZSM-5 scheint aufgrund seiner geringen Deaktivierungsneigung der einzige (bekannte) Zeolith zu sein, der sich für einen Festbettprozess eignet.

Trotz der großen Anzahl an Veröffentlichungen zur MTO-Reaktion, gibt es wenig Arbeiten, in denen systematisch der Zusammenhang zwischen Reaktionsbedingungen und zeolithspezifischen Eigenschaften (z.B. Si/Al-Verhältnis) untersucht wurden. In vielen Fällen wurde die Reaktion auch nur bei vollständigem Umsatz untersucht, was die Interpretationsmöglichkeiten der Ergebnisse erheblich einschränkt. Darüber hinaus wurden die meisten Studien an Zeolithpulvern durchgeführt; die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf technische Zeolithkatalysatoren kann nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden (Abschnitt 2.5.3).

Grundlage für einen Ansatzpunkt dieser Arbeit (hohe Temperatur und hohes Si/Al-Verhältnis zur Steigerung der Olefinausbeuten) sind die Untersuchungen von Chang et al., die aus der Anfangszeit der MTO-Forschung stammen und auch bis heute immer wieder zitiert werden [60,109]. Allerdings gilt es zu beachten, dass auch diese Studien bei vollständigem bzw. nahezu vollständigem Methanolumsatz durchgeführt wurden und die Aussagen dementsprechend nur für diesen Umsatzbereich gelten. Der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses wurde in einem Bereich von 35 bis 835 untersucht. Ein Optimum der Olefinausbeute (ca. 47%, C-bezogen) wurde für ein Verhältnis von 250 gefunden, allerdings nur in Kombination mit hohen Temperaturen (450-500°C). Als Begründung wurde die Entkopplung der Olefin- von der Aromatenbildung angeführt.

Ein ähnlicher Effekt wurde für den Einfluss des Druckes beobachtet [110]. Die Erniedrigung des Druckes führt ebenfalls dazu, dass die Bildung von Olefinen und Aromaten entkoppelt wird, sodass höhere Olefinausbeuten erzielt werden. Die MTO-Reaktion wird daher in der Regel bei sehr niedrigem Druck, nur wenig über Umgebungsdruck, durchgeführt.

3

EXPERIMENTELLES

3.1 Herstellung der Katalysatoren

3.1.1 Materialien

Zeolithe

In Tab. 3.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe aufgelistet. Bei den Si/Al-Verhältnissen und der Ionenform handelt es sich um Herstellerangaben; die Kristalldurchmesser wurden anhand von REM-Aufnahmen bestimmt.

Tab. 3.1: Hersteller und Eigenschaften der verwendeten Zeolithe

Hersteller	Herstellerbezeichnung	Si/Al	Kristalldurchmesser	Ionenform
Süd-Chemie	SM55	ca. 25	4-5 μm	NH_4^+
ExxonMobil	AT 298-391	ca. 30	0,3-0,8 μm	TPA^+/H^+
Zeochem	PZ-2/100	50 \pm 8	0,5-2 μm	Na^+
Zeochem	PZ-2/500H	250 \pm 35	0,5-2 μm	H^+
Zeochem	PZ-2/900	min. 450	2-5 μm	Na^+

Binderausgangsmaterialien

In dieser Arbeit wurden Pseudoböhmit (Sasol, Pural SB1), Siliziumdioxid (Grace, Perkasil SM 604) und Aluminiumphosphat-Hydrat (Fluka, Riedel-de Haen) als Binderausgangsmaterialien eingesetzt. In Tab. 3.2 und Tab. 3.3 sind die wichtigsten Herstellerangaben von Pural SB1 bzw. Perkasil SM 604 zusammengefasst. Für das

AlPO₄-Hydrat gibt es lediglich die Angabe, dass der Wassergehalt 24 Gew.-% beträgt. Für alle Katalysatoren wurde das Material von Fluka verwendet. Da dies nicht mehr erhältlich war, wurde ein Kontakt (mit dem Zeolith von ExxonMobil) mit Aluminiumphosphat von Riedel-de Haen hergestellt, um zu prüfen, ob mit diesem Material vergleichbare Ergebnisse erhalten werden. Dies war der Fall; es wurde lediglich ein etwas unterschiedlicher mittlerer Porendurchmesser beobachtet (Abschnitt 4.2), der aber seine Ursache auch im Schwankungsbereich der Herstellung haben kann. Bei Perkasil SM604 handelt es sich um ein synthetisches, amorphes Pulver, das durch Fällung hergestellt wird. Es wird normalerweise als Zusatz in der Kunststoff-, Nahrungsmittel-, Kosmetik- und Düngemittelindustrie verwendet, um z.B. die Fließeigenschaften von Pulvern zu verbessern. Über die Größe der Kristallite gibt es keine Angaben. Die Pural-Aluminiumoxide von Sasol werden ausgehend von metallischem Aluminium hergestellt und weisen dadurch eine sehr hohe Reinheit auf. Die ca. 5 nm großen Kristallite bilden Primärpartikel von ca. 50 nm, die sich wiederum zu größeren Agglomeraten (ca. 45 µm) verbinden. Bei der Herstellung von Katalysatoren werden diese Ausgangsagglomerate in der Regel in kleinere Einheiten, maximal bis zu den Primärpartikeln, zerteilt (Peptisierung). Der Zerteilungsgrad beeinflusst dabei die Porenstruktur und die mechanische Festigkeit (s. auch Abschnitt 4.3).

Tab. 3.2: Eigenschaften von Pural SB1 (Herstellerangaben, Fa. Sasol)

Eigenschaft	Einheit	Wert
Al ₂ O ₃ -Gehalt	Gew.-%	74
H ₂ O-Gehalt	Gew.-%	26
Agglomeratgröße	µm	45
Primärpartikelgröße	nm	50
Kristallitgröße	nm	5
Schüttdichte	g/l	600-750
BET-Oberfläche	m ² /g	250

Tab. 3.3: Eigenschaften von Perkasil SM 604 (Herstellerangaben, Fa. Grace)

Eigenschaft	Einheit	Wert
SiO ₂ -Gehalt (wf)	Gew.-%	98
H ₂ O-Gehalt	Gew.-%	4-7
Elektrolyte (als Na ₂ SO ₄)	Gew.-%	max. 3
Größe der Agglomerate	µm	max. 13
Schüttdichte	g/l	170
BET-Oberfläche	m ² /g	160-200

Plastifizierhilfsmittel

Als Plastifizierhilfsmittel wurde eine wässrige Lösung von Hydroxyethylcellulose (8,5 Gew.-%, Fluka) verwendet. Diese diente zur Herstellung einer extrudierbaren Paste aus den pulverförmigen Ausgangsmaterialien.

Bezeichnung der Katalysatoren

Um beim Ergebnisstil den Text lesbarer und die Legende von Diagrammen möglichst kurz aber dennoch aussagekräftig zu halten, wurde ein System von Abkürzungen eingeführt. Da das Si/Al-Verhältnis das wichtigste Unterscheidungsmerkmal der Zeolithe darstellt, werden diese mit ZEOX, wobei X für das Si/Al-Verhältnis steht, abgekürzt. Die verwendeten Binder werden mit AO (Aluminiumoxid), SO (Siliziumoxid) und AP (Aluminiumphosphat) abgekürzt. Bei einem fertigen Katalysator (Binder + Zeolith) wird die Abkürzung des Binders und das Si/Al-Verhältnis des Zeolithen verwendet, d.h. AP50 steht z.B. für einen AlPO_4 -gebundenen Kontakt mit dem Zeolith, der ein Si/Al-Verhältnis von 50 besitzt.

3.1.2 Mischen & Extrusion

Alle Pulver, mit Ausnahme von ZEO25, wurden ohne Vorbehandlung, d.h. wie vom Hersteller geliefert eingesetzt. ZEO25 war sehr feucht und wurde bei 120°C vorge trocknet. Die Mengen wurden so gewählt, dass die fertigen (kalzinierten) Katalysatoren einen Bindergehalt von 50 Gew.-% aufweisen. Dabei wurden die in Tab. 3.4 angegebenen, experimentell bestimmten Gewichtsverluste der Einsatzstoffe berücksichtigt. Der relativ hohe Binderanteil wurde gewählt, da über den Binder Katalysatoren mit unterschiedlichen Porenstrukturen hergestellt werden sollten. Bei einem geringen Binderanteil wird die Porenverteilung hauptsächlich von den gebundenen Zeolithpartikeln dominiert.

Das Mischen der Ausgangsmaterialien wurde in einem Rheo-Knetter (Haake, Polydrive) bei Umgebungstemperatur und einer konstanten Drehzahl der Nockenrotoren (40 min^{-1}) durchgeführt. Zunächst wurde ein Teil der sorgfältig vorvermischten Feststoffe in den Knetter gegeben; dann wurde die HEC-Lösung hinzugefügt und schließlich der Rest des Feststoffgemisches. Für Siliziumoxid und Aluminiumphosphat ist diese Prozedur sehr zeitaufwändig, da die Ausgangsmaterialien eine sehr geringe Schüttdichte aufweisen. Das Pulver musste in kleinen Portionen zugegeben werden; durch die Vermischung mit der HEC-Lösung kommt es zu einer Volumenabnahme. Hierbei muss beachtet werden, dass die Knetkammer nach der Volumenabnahme ausreichend gefüllt ist, da ansonsten kein Knetprozess stattfinden kann; die Masse würde dann an den beiden Rotoren haften und lediglich mitgedreht werden. Die Paste

wurde anschließend mit einem Kolbenextruder extrudiert. Dieser bestand aus einem Hohlzylinder (Durchmesser: 49 mm), in dem ein hydraulisch angetriebener Stempel mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 mm/s die zu extrudierende Masse durch eine Düse (eine Bohrung) presst. Bei der Extrusion wurden zylindrische Grünkörper mit einer Länge von ca. 30 cm und einem Durchmesser von 2 mm erhalten. Diese wurden mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend in ca. 5 mm lange Stücke gebrochen.

Der Wassergehalt der Paste, der über die Menge an HEC-Lösung eingestellt wird, spielt eine entscheidende Rolle für die Viskosität und damit für die Extrudierbarkeit. Er wird hier durch die Masse an HEC-Lösung bezogen auf die Masse an eingewogenem Feststoff (Zeolith und Binder) charakterisiert (HEC/FS-Verhältnis). Spröde und rissige Grünkörper sind das Resultat einer zu trockenen Paste; im Extremfall reicht der maximal mögliche Extrusionsdruck (ca. 110 bar) nicht aus, um die Masse durch die Düse des Extruders zu pressen. Ist der Wassergehalt hingegen zu hoch führt dies zu einem Zerfließen der Grünkörper. Die verwendeten Binder reagieren sehr unterschiedlich auf die Variation des Wassergehaltes. Ergebnisse aus Vorgängerarbeiten haben gezeigt, dass Aluminiumoxid und Siliziumoxid diesbezüglich relativ unempfindlich sind, d.h. über einen weiten Bereich des Wassergehaltes wird eine extrudierbare Paste erhalten [6,111]. Vorversuche zeigten, dass dieser Bereich für Aluminiumphosphat deutlich kleiner ist. Bei Abweichungen, die größer als ca. $\pm 5\%$ von einem optimalen HEC/FS-Verhältnis sind, treten die geschilderten Probleme auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine systematischen Studien zur Optimierung des Wassergehaltes und möglichen Auswirkungen auf die Extrudate (z.B. mechanische Stabilität) durchgeführt. Die in Tab. 3.5 angegebenen Werte für die HEC/FS-Verhältnisse stellen somit lediglich Anhaltswerte für einen extrudierbaren Versatz dar.

Tab. 3.4: Gewichtsverluste (in %) der verwendeten Zeolithe und Binder bei der Kalzinierung (550°C, 3 h); ZEO25 vorgetrocknet (120°C, 3 h); alle anderen Stoffe eingesetzt wie vom Hersteller geliefert

ZEO25	ZEO30	ZEO50	ZEO250	ZEO450	AP	AO	SO
1,7	9,4	3,0	3,0	3,0	24,3	26,0	8,5

Tab. 3.5: HEC/FS-Verhältnisse für Kontakte mit 50 Gew.-% Zeolith im fertigen Katalysator

	AO	SO	AP
ZEO25	-	-	0,55
ZEO30	0,70	1,05	0,66
ZEO50	0,60	1,05	0,63
ZEO250	0,61	0,95	0,50
ZEO450	0,74	1,05	0,64

3.1.3 Nachbehandlung

Kalzinierung

Das Kalzinieren der Extrudate wurde in Umgebungsluft in Muffelöfen (Nabertherm) mit folgendem Temperaturprogramm durchgeführt:

- Aufheizen von Raumtemperatur auf 550°C mit 2°C/min,
- Halten von 550°C für 180 min,
- Abkühlen auf Raumtemperatur.

Die thermische Behandlung erfüllt folgende Aufgaben:

- Organische Bestandteile (HEC, Templat) werden entfernt.
- Allgemein bei partikulären Bindern: Steigerung der Festigkeit durch Vernetzung endständiger OH-Gruppen unter Wasserabspaltung.
- Pseudoböhmit spaltet Wasser ab und geht in γ -Al₂O₃ über.
- Amorphes AlPO₄-Hydrat spaltet Wasser ab und geht in eine kristalline Tridymitstruktur über; gleichzeitig findet ein viskoser Sintervorgang statt.

Ionenaustausch

Bei allen hergestellten Katalysatoren wurde standardmäßig mindestens ein Ionenaustausch durchgeführt. Dabei wurden die Extrudate nach der Kalzinierung in einem Becherglas in einer 2 molaren NH₄NO₃-Lösung gerührt. Dabei kamen pro 10 g Extrudate 200 ml Austauschlösung zum Einsatz, sodass stets ein sehr großer Überschuss an NH₄⁺-Ionen gegeben war. Die Temperatur der Austauschlösung betrug standardmäßig 55°C. In einem Fall musste sie auf 80°C erhöht werden, um ein Ergebnis zu erzielen (Abschnitt 4.5.1). Normalerweise betrug die Dauer des Austauschvorganges insgesamt fünf Stunden, wobei nach einer und nach zwei Stunden die Austauschlösung gewechselt wurde. Im Anschluss wurden die Kontakte für mindestens acht Stunden bei 120°C getrocknet und dann nochmals mit demselben Temperaturprogramm wie nach der Formgebung kalziniert (s. oben). Das Ergebnis wurde jeweils mit NH₃-TPD-Messungen kontrolliert; für den Fall, dass der Austausch nicht vollständig war, wurde die gesamte Prozedur wiederholt.

3.2 Charakterisierung

Quecksilber-Porosimetrie

Die Quecksilber-Porosimetrie dient zur Bestimmung der Porosität und der Porengrößenverteilung meso- und makroporöser, nichtmetallischer Substanzen; es werden Poren im Bereich zwischen 3 nm und 3 μm erfasst. Dies hat zur Konsequenz, dass die Ergebnisse der Messung lediglich die Poren der Matrix charakterisieren; die Mikroporen der Zeolithkristalle werden nicht detektiert. Das Messprinzip beruht darauf, dass Quecksilber bei den meisten Substanzen nicht benetzend ist. Erst durch das Aufbringen von Druck wird es in die Poren gedrückt. Dabei besteht ein reziproker Zusammenhang zwischen dem Druck und dem Porendurchmesser. In den Diagrammen wird das logarithmierte differentielle Intrusionsvolumen (in ml/g) über dem logarithmischen Porendurchmesser aufgetragen. Bei dieser Auftragung entspricht eine Flächeneinheit unter der Kurve identischen Anteilen am Gesamtporenvolumen. Die Messungen wurden an einem Analysengerät von Micromeritics (AutoPore III) durchgeführt. Bei den Messungen wurden ganze (unzerkleinerte) Extrudate eingesetzt. Diese wurden zuvor für 3 Stunden bei 120°C in einem Umluftofen ausgeheizt.

Ammoniak-TPD

Die Temperatur-Programmierte Desorption von Ammoniak erlaubt die qualitative oder quantitative Bestimmung saurer Zentren von Feststoffen. Das Messprinzip beruht auf der Adsorption von Ammoniak an den sauren Zentren. Bei Erhöhung der Temperatur desorbiert der Ammoniak wieder. Die Erfassung erfolgt in der Regel über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) oder ein Massenspektrometer (MS). Je höher die Desorptionstemperatur, desto stärker war der Ammoniak an das saure Zentrum gebunden. Bei NH_3 -TPD-Messungen von Zeolithen werden in der Regel zwei Peaks erhalten. Der Niedrigtemperatur-Peak ist auf schwach gebundenen Ammoniak, beispielsweise an Silanolgruppen (Abschnitt 2.4.1), zurückzuführen. Der Hochtemperatur-Peak entspricht den brønsted-sauren Zentren, die vom Einbau von Aluminium ins Zeolithgitter herrühren.

Für die Messungen wurde ein Analysengerät von Micromeritics (AutoChem 2910) verwendet. Zeolithe wurden in Pulverform eingesetzt. Die gebundenen Katalysatoren wurden stets als ganze Extrudate gemessen. Dasselbe gilt für Messungen mit den reinen Bindern SiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pures gesintertes AlPO_4 wurde in gemahlenem Zustand eingesetzt, da die entsprechenden Extrudate aus einer kompakten Kristallphase bestehen. Die Proben wurden vor dem Einbau in die Messapparatur nicht vorbehandelt. Die notwendige thermische Vorbehandlung zur Entfernung adsorbierter Fremdmoleküle (hauptsächlich Wasser) erfolgt in der Messapparatur vor der eigentli-

chen Messung. Dazu wurden die Proben in einem Heliumstrom auf 500°C aufgeheizt (50 ml/min; 10 K/min). Diese Temperatur wurde eine Stunde gehalten; anschließend wurde auf 50°C abgekühlt und die Probe mit Ammoniak beladen (10% NH₃ in He, 50 ml/min). Es folgten drei Stunden Spülen mit reinem Helium (100 ml/min), um schwach adsorbierten bzw. in den Poren verbliebenen Ammoniak zu entfernen. Bei der Messung wurde die Probe in einem Heliumstrom (25 ml/min) mit 10 K/min bis auf 550°C aufgeheizt. Der desorbierte Ammoniak wurde mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors detektiert. In dieser Arbeit wurden nur qualitative Messungen durchgeführt, d.h. die Azidität wurde durch den Vergleich des für die brønsted-sauren Zentren charakteristischen Peaks verschiedener Proben bewertet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Bilder dienen zum einen dazu, einen Eindruck von der Struktur der Katalysatoren zu erhalten. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Kristallgrößen der Zeolithe zu bestimmen. Bei einem Rasterelektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl erzeugt, beschleunigt und mittels elektrischer und magnetischer Felder auf die Probe fokussiert. Die Elektronen werden entweder reflektiert (Rückstreuelektronen) oder dringen in die obersten Schichten ein, wo sie Elektronen aus der Probe ausschlagen können (Sekundärelektronen). Die Probe wird punktweise abgerastert, während die von der Probe kommenden Elektronen detektiert werden. Die Anzahl dieser Elektronen hängt sowohl vom Material als auch von der Orientierung zum Detektor ab. Es ergeben sich somit sowohl ein Material- als auch ein Topographiekontrast. Die REM-Bilder in dieser Arbeit wurden am Institut für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe angefertigt.

Bruchkraftmessungen

Die Bruchfestigkeit der Extrudate wurde nach einem modifizierten ASTM-Standard (American Society for Testing and Materials, D 4179) ermittelt. Zunächst wurden die Extrudate für mindestens 4 Stunden bei 200°C getrocknet (ASTM: 400°C). Die Durchführung der Bruchtests erfolgte mit einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick. Die Extrudate wurden auf einer Metallplatte mittig positioniert. Die Belastung der Probe erfolgte durch einen Stempel mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mm/min. Dabei stieg die Kraft bis auf einen Maximalwert an. Nach dem Bruch fiel die Kraft schlagartig ab und der Versuch war beendet. Die bis dahin erreichte Kraft ist als Bruchkraft definiert. Von jedem untersuchten Kontakt wurde die Bruchkraft aus dem Mittelwert von 30-50 Messungen ermittelt (ASTM: 50 Messungen).

3.3 Reaktionstechnische Messungen

3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Überblick

Das Prinzip der Methanoldosierung ist die Beladung eines Stickstoffstroms in einem Sättiger. Die Reaktion findet in einem integral betriebenen Rohrreaktor statt. Die Analyse der Produkte erfolgt durch einen online betriebenen Gaschromatographen. Ein katalytischer Nachverbrenner oxidiert sämtliche gebildeten Kohlenwasserstoffe sowie nicht umgesetzte Edukte (Methanol bzw. Dimethylether) zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Abb. 3.1 zeigt das Verfahrensfließbild der MTO-Laboranlage.

Gasdosierung

Stickstoff, Sauerstoff, Druckluft sowie der Standard für den Gaschromatographen (0,5 Vol.-% Neopentan in Stickstoff) werden über rechnergesteuerte Massendurchflussregler (Brooks 5850 E, Brooks 5850 TR, Bronkhorst) dosiert.

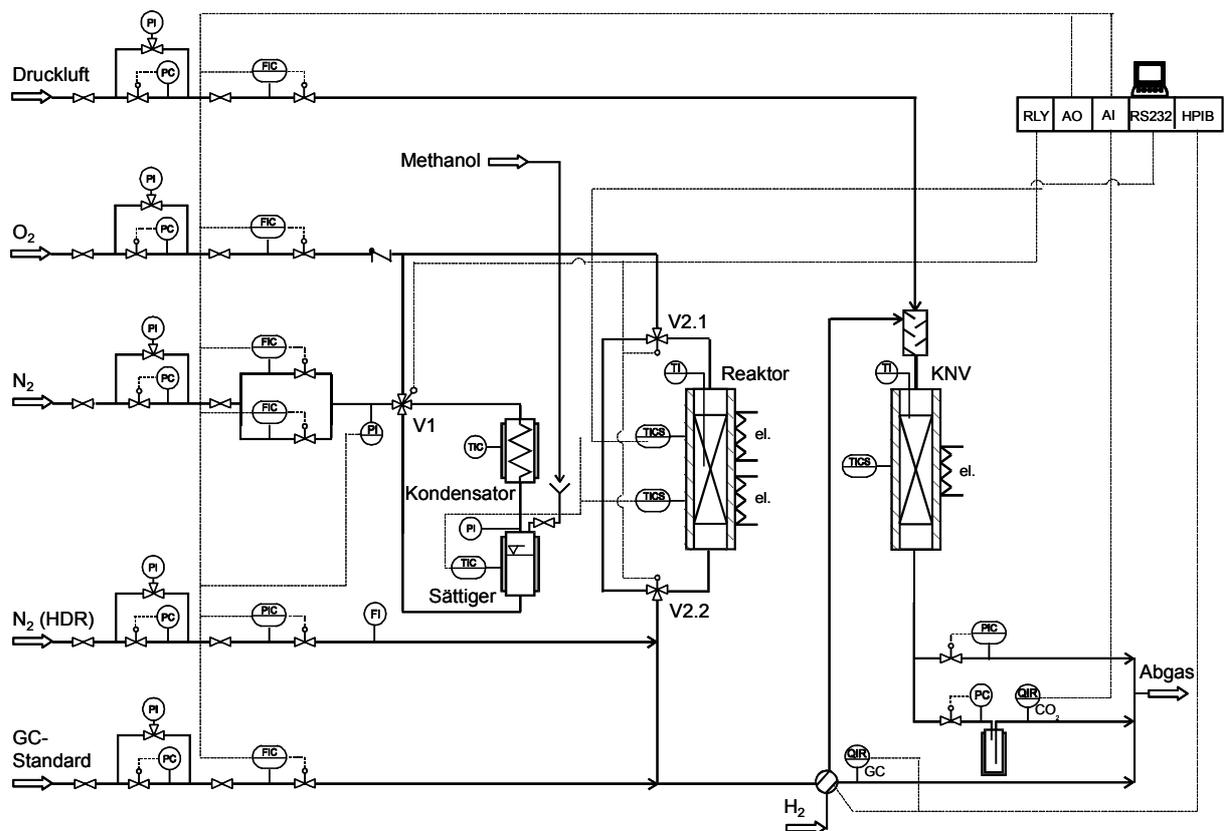


Abb. 3.1: Verfahrensfließbild der MTO-Laboranlage

Methanoldosierung

Der Stickstoffstrom wird in einem zylindrischen Sättiger (Durchmesser: 90 mm, Höhe: 500 mm) mit flüssigem Methanol (Merck, Reinheit > 99 Vol.-%) in Kontakt gebracht. Die Beladung erfolgt bei einer Temperatur von 43°C. Im anschließenden Kondensator wird ein Teil des Methanols bei 40°C auskondensiert, sodass ein gesättigter Gasstrom sichergestellt wird. Für die Temperierung des Kondensators sorgt ein Thermostat mit Wasser als Wärmeträgermedium (Lauda RML6). Nach der Dampfdruckkurve von Methanol stellt sich bei 40°C ein Methanolpartialdruck von 0,354 bar ein. Der Gesamtdruck der Anlage wurde bei allen Messungen konstant bei 1,65 bar gehalten. Somit ergibt sich ein Methanolanteil im Gasstrom von rund 21,5 Vol.-%. Der Sättiger kann mittels eines 4-Wege-Ventils (Ventil V1) umgangen werden.

Wasserdosierung

In einigen Versuchen wurde der Einfluss der Dosierung von zusätzlichem Wasser untersucht. Dazu wurde flüssiges Wasser mittels einer Injektionslanze und einer Pumpe in die Anlage eingebracht. Diese bestand aus einer dünnen Rohrleitung (1/16"), die mit der Pumpe verbunden war und in eine Rohrleitung (1/4") der Anlage geschoben wurde. Am Austritt der Injektionslanze wurde Quarzwolle platziert, um eine bessere und gleichmäßigere Verdampfung zu erreichen. Die Verdampfungstemperatur musste leicht dem zu verdampfenden Volumenstrom angepasst werden; sie lag zwischen 95°C und 105°C. Das verdampfende Wasser wurde von dem bereits mit Methanol beladenen Gasstrom mittransportiert.

Druckregelung

Der Druck wird über ein Ventil am Ende der Anlage grob eingestellt. Die Feineinstellung und die Regelung im Betrieb (Ausgleich von Druckschwankungen) erfolgt über einen zusätzlichen Stickstoffstrom, der hinter dem Reaktor mittels eines automatischen Hinterdruckreglers (Brooks PC 5866) zudosiert wird. Dieser Volumenstrom kann über ein Rotameter erfasst werden (Rota Yokogawa RAGK41).

Reaktor

Der Reaktor besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 16 mm und einer Länge von 350 mm. Er wird mit zwei elektrischen Widerstandsheizungen ($T_{\max} = 600^{\circ}\text{C}$), die auf ein Keramikrohr gewickelt sind, beheizt. In dieses Keramikrohr ist ein Stahlrohr eingepasst, in das der Reaktor eingeschoben wird. Im Reaktor befindet sich mittig-axial ein Thermoelementführungsrohr, in das ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement geschoben werden kann um die Temperatur in der Katalysatorschüttung zu bestimmen. Die Katalysatorschüttung wurde mittig im Reaktor platziert und mit feinen SiC-Partikeln (Durchmesser: 0,2 mm) eingehüllt, um einen guten

Wärmetransport sowie einheitliche Strömungsverhältnisse sicherzustellen. Die Ein- und Auslaufzone bestand aus groben SiC-Partikeln (Durchmesser: 1 mm). Gegen Ende der Arbeit wurde ein zweiter, identischer Reaktor eingebaut, der vor den eigentlichen MTO-Reaktor geschaltet wurde. In diesem Reaktor befand sich eine Schüttung aus 8 g γ -Al₂O₃-Extrudaten (ohne Zeolith) mit dem Zweck, die Zusammensetzung des Eduktstromes zu variieren; an γ -Al₂O₃ läuft die Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu Dimethylether ab. Der Vorreaktor wurde bei 275°C betrieben; der Methanolumsatz erreichte praktisch den Gleichgewichtswert ($X_{\text{MeOH, GGW}}$ ca. 87%).

Der Reaktor bzw. die beiden Reaktoren können mittels zweier 3-2-Wege-Ventile (V2.1 und V2.2) umgangen werden. Diese Ventile schalten immer automatisch gemeinsam und werden im Weiteren als Ventil V2 bezeichnet.

Gasanalyse & Katalytischer Nachverbrenner

Nach dem Reaktor wird dem Gasstrom der Standard für die GC-Analyse zugemischt (50 ml/min; 0,5% Neopentan in Stickstoff). Der gesamte Gasstrom strömt anschließend durch die Probenschleife des online betriebenen Gaschromatographen. Bei einer Analyse wird das Probenschleifenventil (Vici) pneumatisch geschaltet, so dass der Inhalt der Probenschleife mit Wasserstoff als Trägergas zum GC transportiert wird. Dort erfolgt die Trennung in einer Kapillarsäule (Varian, CP-PoraBond Q). Die aufgetrennten Substanzen werden mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) detektiert.

Nach der Analyseneinheit wird zum Gasstrom ein Druckluftstrom von 6 l/min (NTP) gemischt. In einem katalytischen Nachverbrenner (KNV) werden die organischen Reaktionsprodukte sowie nicht umgesetztes Edukt bei 425°C vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert. Der Katalysator ist ein monolithischer Cu/Mn-Oxid-Trägerkatalysator, der in einen Reaktor mit einer Länge von 408 mm und einem Innendurchmesser von 106 mm eingepasst ist. Die Abgasstrom wird kontinuierlich in einem Infrarot-Spektrometer (Hartmann & Braun, Uras 10E) auf den Volumenanteil an CO₂ analysiert. Die KNV diente dazu, die zum Teil gesundheitsschädlichen Reaktionsprodukte (z.B. Benzol), zu „entsorgen“. Darüber hinaus wurde bei der Bestimmung der Korrekturfaktoren von Methanol und Dimethylether über den CO₂-Anteil des Abgases der in die Anlage eintretende Methanolstoffmengenstrom berechnet (Anhang 8.3.2). Bei den eigentlichen Messungen wurde dieser dann aus GC-Messungen im Bypassbetrieb ermittelt – aber auch hier hatte der CO₂-Anteil eine wichtige Funktion. Es konnte kontrolliert werden, ob sich nach dem Einschalten des Sättigers bzw. nach dem Umschalten von Bypass- auf Reaktorbetrieb ein stationärer Zustand eingestellt hat, was jeweils die Voraussetzung für den Start der GC-Messung war. Es war nicht möglich, Koks, der auf dem Katalysator akkumuliert, über den Vergleich der CO₂-

Konzentration bei Bypass- und Reaktorbetrieb zu quantifizieren. Die Selektivität zu Koks an ZSM-5-Katalysatoren ist vernachlässigbar gegenüber der Selektivität zu flüssigen bzw. gasförmigen Produkten. Für Bypass- und Reaktorbetrieb wurde stets derselbe CO₂-Gehalt erhalten. Undichtigkeiten am Reaktor konnten bei Abweichungen somit sofort erkannt werden – eine geschlossene Massenbilanz war stets sichergestellt. Der über den CO₂-Gehalt des Abgases bestimmte Methanoleingangsstrom lag zudem in einem Bereich von $\pm 2\%$ der thermodynamischen Gleichgewichtsbeladung des Stickstoffstroms. Bei Abweichungen wurden daher auch Undichtigkeiten an den übrigen Anlagenteilen unmittelbar erkannt.

3.3.2 Versuchsdurchführung

In Tab. 3.6 sind die Größen, die bei den Messungen konstant gehalten wurden, aufgeführt; in Tab. 3.7 die Parameter, die variiert wurden.

Tab. 3.6: Bei den Messungen konstant gehaltene Größen

Größe	Einheit	Wert
Anlagendruck	bar	1,65
Temperatur Sättiger	°C	43
Temperatur Kondensator	°C	40
Volumenanteil MeOH in N ₂	Vol.-%	21,5
Volumenstrom GC-Standard	ml/min (NTP)	50

Tab. 3.7: Bei den Messungen variierte Größen

Größe	Einheit	Bereich
Reaktortemperatur	°C	320 – 500
Volumenstrom N ₂	ml/min (NTP)	50 – 400
Massenstrom MeOH	mg/min	20 – 150
Masse Katalysator	g	0,3 – 5
<i>einige Versuche:</i>		
zusätzlicher H ₂ O-Volumenstrom	ml/h (fl.)	1 – 3

Bestimmung des Methanoleingangsstromes – Bypassbetrieb

Prinzipiell gab es drei Möglichkeiten, den in den Reaktor eintretenden Methanolstrom zu bestimmen: Die Annahme einer thermodynamischen Gleichgewichtsbeladung, die Berechnung über die CO₂-Konzentration des Abgasstromes oder die Durchführung von GC-Messungen im Bypassbetrieb. Für die Berechnung der reaktionstechnischen

Größen wurde der aus der GC-Messung erhaltene Wert verwendet. Dieser lag in der Regel in einem Bereich von $\pm 2\%$ der thermodynamischen Gleichgewichtsbeladung bzw. des aus der CO_2 -Konzentration des Abgases berechneten Wertes. Die praktische Vorgehensweise war dabei folgende: Zunächst wurden der gewünschte N_2 -Volumenstrom und der Anlagendruck (1,65 bar) eingestellt. Dann wurden Ventil 2 auf Betriebszustand Bypass und Ventil 1 auf Betriebszustand Sättiger geschaltet. Nachdem eine stationäre Methanolbeladung erreicht war (erkennbar an einer stationären CO_2 -Konzentration im Abgas), wurden mindestens vier Proben mit dem GC analysiert. Aus dem Mittelwert der Peakflächen wurde der Stoffmengenstrom des Methanols berechnet (Abschnitt 3.3.3).

Messreihe mit Variation der WHSV

Diese Messmethode war die Standardmethode zur Untersuchung der Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. Nach der Bestimmung des Methanoleingangstromes über Messungen im Bypassbetrieb wurde Ventil 2 auf den Betriebszustand Reaktor geschaltet, so dass der methanolbeladene Stickstoffstrom durch den Reaktor strömte. Das Erreichen von Stationarität wurde wiederum über den Verlauf der CO_2 -Konzentration im Abgasstrom kontrolliert. In der Regel war ein stationärer Zustand nach 20 bis 30 min erreicht. Es folgten dann vier GC-Messungen im Abstand von 15 Minuten, deren Messdaten gemittelt wurden, um daraus die Stoffmengenströme der verschiedenen Substanzen zu berechnen (Abschnitt 3.3.3). Nach der Probennahme der letzten GC-Messung wurde Ventil 1 auf Bypassbetrieb geschaltet. Anschließend wurde der Reaktor für mindestens 15 min mit 150 ml/min N_2 gespült, bevor ein weiterer Messpunkt, wiederum beginnend mit GC-Messungen im Bypassbetrieb, aufgenommen werden konnte. Bei den Messpunkten einer Messreihe wurde in der Regel mit dem kleinsten Volumenstrom (lange Verweilzeit bzw. hoher Umsatz) begonnen und dann schrittweise der Volumenstrom erhöht, um zu kleineren Umsätzen zu gelangen.

Langzeitmessung

Die Langzeitmessung diente zur Untersuchung der Deaktivierung eines Katalysators. Hierzu wurde die Schüttung mit einer konstanten WHSV ($2\text{-}8\text{ h}^{-1}$) belastet. Die WHSV wurde nach dem gewünschten Startumsatz gewählt und wurde aus der Messreihe mit Variation der WHSV des jeweiligen Katalysators ermittelt. Es wurden sowohl Messungen mit vollständigem als auch unvollständigem Startumsatz durchgeführt. Angepasst an die Deaktivierungsgeschwindigkeit wurden in unterschiedlichen Abständen Gasproben genommen. Bei den meisten Messungen wurde entweder einmal pro Stunde bzw. alle zwei Stunden eine Probe vom GC analysiert.

3.3.3 Versuchsauswertung

Im Folgenden wird beschrieben, wie aus den Messgrößen, d.h. den Flächen der gaschromatographischen Analyse, die reaktionstechnischen Größen bestimmt wurden. In der MTO-Reaktion wird eine Vielzahl verschiedener Kohlenwasserstoffen mit bis zu zehn Kohlenstoffatomen erhalten. Die Chromatogramme wurden lediglich hinsichtlich der Eduktspezies Methanol und DME, der Wertprodukte Ethen und Propen sowie des unerwünschten Nebenproduktes Methan ausgewertet. Da auf die saubere Trennung der höhermolekularen Produkte keine Rücksicht genommen werden musste, konnte die Dauer einer GC-Analyse erheblich verkürzt werden.

Stoffmengenströme am Reaktorausritt

Das Verhältnis der Flächen einer Komponente i und einer Komponente j gewichtet mit einem für die jeweilige Substanz charakteristischen Korrekturfaktor entspricht dem Stoffmengenverhältnis der beiden Substanzen in der Probe (Gl. 3.3.1). Korrekturfaktoren sind notwendig, da das Signal des Flammenionisationsdetektors von der jeweiligen Substanz abhängt.

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{F_i \cdot f_i}{F_j \cdot f_j} \quad (3.3.1)$$

Um diese Gleichung nutzen zu können, muss die Stoffmenge einer Substanz bekannt sein. Diese Referenzsubstanz wird auch als interner GC-Standard bezeichnet. In dieser Arbeit wurde 2,2-Dimethylpropan (Neopentan, „NP“) verwendet, das nach dem Reaktor zudosiert wurde. Aufgrund der doppelten Verzweigung ist Neopentan nicht in den Poren von ZSM-5 diffusionsfähig und wird somit auch nicht bei der MTO-Reaktion gebildet. Der Korrekturfaktor des Standards erhält definitionsgemäß den Wert 1; die Korrekturfaktoren der zu bestimmenden Substanzen werden im Verhältnis zu diesem Standard ermittelt. Durch Division von Gleichung 3.3.1 durch die Zeit folgt dann für den Stoffmengenstrom einer Substanz i :

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{NP} \cdot \frac{F_i \cdot f_i}{F_{NP}} \quad (3.3.2)$$

Kohlenstoffnormierte Stoffmengenanteile

Die kohlenstoffnormierten Stoffmengenanteile $y_{C,i}$ geben die Verteilung des eingesetzten Kohlenstoffs auf Edukte und Produkte an; z ist dabei die Anzahl an Kohlenstoffatomen der jeweiligen Substanz.

$$y_{C,i} = \frac{\dot{n}_i \cdot z_i}{\dot{n}_{\text{MeOH},0} \cdot z_{\text{MeOH}}} \quad (3.3.3)$$

Umsatz

Sowohl Methanol als auch der über eine Gleichgewichtsreaktion gebildete Dimethylether sind Edukte hinsichtlich der Bildung von Kohlenwasserstoffen. Es ist deshalb zweckmäßig den Umsatz auf beide Eduktspezies zu beziehen.

$$X_{\text{MeOH}/\text{DME}} = \frac{(\dot{n}_{\text{MeOH},0} - \dot{n}_{\text{MeOH}}) \cdot z_{\text{MeOH}} - \dot{n}_{\text{DME}} \cdot z_{\text{DME}}}{\dot{n}_{\text{MeOH},0} \cdot z_{\text{MeOH}}} \quad (3.3.4a)$$

$$X_{\text{MeOH}/\text{DME}} = 1 - y_{C,\text{MeOH}} - y_{C,\text{DME}} \quad (3.3.4b)$$

Kohlenstoffbezogene Reaktorselectivität

Die kohlenstoffbezogene Reaktorselectivität ${}^R S_i$ gibt den Anteil des Kohlenstoffs im Produkt i bezogen auf den in Form von Methanol bzw. Dimethylether umgesetzten Kohlenstoff an. Wenn im Weiteren nur von Olefinselectivität die Rede ist, dann bezieht sich dies auf die Summenselectivität zu Ethen und Propen.

$${}^R S_i = \frac{\dot{n}_i \cdot z_i}{(\dot{n}_{\text{MeOH},0} - \dot{n}_{\text{MeOH}}) \cdot z_{\text{MeOH}} - \dot{n}_{\text{DME}} \cdot z_{\text{DME}}} \quad (3.3.5a)$$

$${}^R S_i = \frac{y_{C,i}}{X_{\text{MeOH}/\text{DME}}} \quad (3.3.5b)$$

Raumgeschwindigkeit

Zur Beschreibung der Raumgeschwindigkeit wird die WHSV (weight hourly space velocity) benutzt. Die WHSV wird manchmal auch als Katalysatorbelastung bezeichnet. Sie ist normalerweise als Massenstrom Edukt bezogen auf die Katalysatormasse definiert. In dieser Arbeit ist sie lediglich auf die Zeolithmasse bezogen.

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{\text{MeOH}}}{m_{\text{Zeolith}}} \quad (3.3.6)$$

Aktivität

Als Maß für die Aktivität eines Katalysators wird in der Regel die Reaktionsgeschwindigkeit, z.B. bezogen auf die Katalysatormasse verwendet. Daraus abgeleitet dient die Geschwindigkeitskonstante zum Vergleich der Aktivität für den Fall, dass sich die Reaktionsordnung nicht ändert. Umsätze, die bei einer bestimmten Verweilzeit bzw. WHSV gemessen werden, hängen für Reaktionsordnungen $\neq 0$ vom Reaktortyp ab und sind somit kein Maß für die Aktivität eines Katalysators. Kinetische Messungen waren allerdings nicht das Ziel dieser Arbeit. Daher werden Umsatz-WHSV-Diagramme zur qualitativen Diskussion der Aktivität verschiedener Kontakte herangezogen. Dies ist zulässig, da alle Messungen in einem (identischen) Rohrreaktor (PFR) durchgeführt wurden. Der Reaktor mit der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Befüllung kann als idealer, isothermer PFR betrachtet werden.

Umgesetzte Methanolmenge

Neben der Standzeit wurde die kumulativ umgesetzte Methanolmenge bezogen auf die Zeolithmasse ($\text{kg}_{\text{MeOH}}/\text{kg}_{\text{Zeolith}}$) herangezogen, um das Deaktivierungsverhalten eines Katalysators zu beurteilen. Diese Größe diente vor allem zum Vergleich von Langzeitmessungen, die mit unterschiedlicher WHSV durchgeführt wurden, da in diesem Fall der Vergleich der Standzeit nur wenig Aussagekraft besitzt. Bestimmt wurde diese Größe, indem der Umsatz zwischen zwei GC-Messungen gemittelt und mit dem entsprechenden Zeitintervall sowie dem Methanoleingangsstrom multipliziert wurde; die resultierenden Methanolmengen wurden dann aufsummiert. Die Auftragung in einem Diagramm als Funktion des Umsatzes erlaubt die Extrapolation auf Umsatz $X_{\text{MeOH/DME}} = 0$, d.h. vollständige Deaktivierung des Katalysators.

4

ERGEBNISSE & DISKUSSION I

Eigenschaften der Katalysatoren – Porenstruktur, Festigkeit und Azidität

4.1 Überblick & Hintergrund

An den brønsted-sauren Zentren der Zeolithe läuft die MTO-Reaktion ab, aber auch die Azidität des Binders kann das Reaktionsgeschehen beeinflussen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen zur Azidität standen Kontakte mit AlPO_4 als Binder – bei diesem neuen Binder gab es noch einige offene Fragen. Es wurde insbesondere der Verlust der Zeolithazidität im Verlauf des Herstellungsprozesses der Katalysatoren sowie Einflussfaktoren bei der Wiederherstellung der Azidität untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt war die potenzielle Aluminiumierung der Zeolithe durch aluminiumhaltige Binder, wie es für Aluminiumoxid in der Literatur beschrieben wird (Abschnitt 2.5.3). Hier galt es vor allem zu klären, ob dieser Effekt bei AlPO_4 -gebundenen Zeolithen ebenfalls auftritt. Neben den sauren Eigenschaften spielt bei porösen Katalysatoren die Porenstruktur (Porengrößenverteilung und Porosität) der Matrix eine entscheidende Rolle, da hierüber die Beeinflussung der Stofftransporteigenschaften möglich ist (Abschnitt 2.5.3). Ein Ziel dieser Arbeit war es, Katalysatoren mit optimierter Porenstruktur herzustellen, um höhere Olefinselektivitäten und längere Standzeiten zu erzielen. In diesem Kapitel werden die für die verwendeten Binder (AlPO_4 , SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) charakteristischen Porenstrukturen vorgestellt. Neben der katalytischen Leistung muss ein industrieller Katalysator eine ausreichend hohe mechanische Stabilität aufweisen; auch hierzu werden Ergebnisse präsentiert.

4.2 Poren- und Gefügestruktur

Porengrößenverteilung und Porosität

Bei AlPO_4 -gebundenen Extrudaten werden die Poren durch den viskosen Sintervorgang des Binderausgangsmaterials in Kombination mit der Abnahme des Bindervolumens gebildet (Abschnitt 2.5.2). Der mittlere Porendurchmesser ergibt sich zu etwa einem Viertel des Durchmessers der gebundenen Partikel. Dies wurde anhand von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln mit enger Größenverteilung gezeigt [47]. Die Größenverteilung der hier verwendeten Zeolithe ist relativ breit (Abschnitt 3.1.1, Tab. 3.1). Aus den Werten für den mittleren Porendurchmesser (Tab. 4.1) lassen sich mit dem geschilderten Zusammenhang die mittleren Partikelgrößen abschätzen. Die Porengrößenverteilungen der hergestellten AlPO_4 -gebundenen Zeolithkatalysatoren sind in Abb. 4.1 dargestellt.

Die Poren von Extrudaten mit partikulären Bindern sind die Zwischenräume der aneinander gelagerten Partikel, d.h. sowohl die Binderpartikel als auch die gebundenen Partikel haben einen Einfluss. Beim Binder spielen sowohl der Zerteilungsgrad der Ausgangsagglomerate als auch die Primärpartikelgröße eine Rolle (s. auch Abschnitt 3.1.1). Bei den hier hergestellten SiO_2 - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Extrudaten ist der mittlere Porendurchmesser unabhängig vom jeweiligen Zeolith. Alle SiO_2 -gebundenen Katalysatoren weisen einen mittleren Porendurchmesser von ca. 35 nm auf; bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder sind es ca. 12 nm (Tab. 4.1 und Abb. 4.2). Die Porengröße wird bei dem verwendeten Bindergehalt (50 Gew.-%) von den Binderprimärpartikeln dominiert. Erst bei einer Reduzierung des Bindergehaltes würde die Matrix in zunehmendem Maße von der Größe der gebundenen Zeolithpartikel beeinflusst werden.

Die Porositäten SiO_2 -gebundener Kontakte sind höher (ca. 7-13%) als die Porositäten der entsprechenden Extrudate mit AlPO_4 bzw. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder (Tab. 4.1). Beim Vergleich der beiden letzteren kann hingegen kein eindeutiger Trend festgestellt werden.

Tab. 4.1: Mittlere Porendurchmesser (d_p) und Porositäten (ε) der hergestellten Extrudate

Binder	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		SiO_2		AlPO_4	
	d_p / nm	ε / %	d_p / nm	ε / %	d_p / nm	ε / %
ZE050	11,6	48,0	35,6	57,6	333,7	48,5
ZE0250	11,4	52,5	32,7	59,6	332,8	46,3
ZE0450	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1383,8	53,5
ZE030	13,6	53,7	34,2	64,3	113,0 ¹⁾	57,2

¹⁾ mit AlPO_4 -Hydrat von Fluka; Riedel-de Haen: 87,4 nm

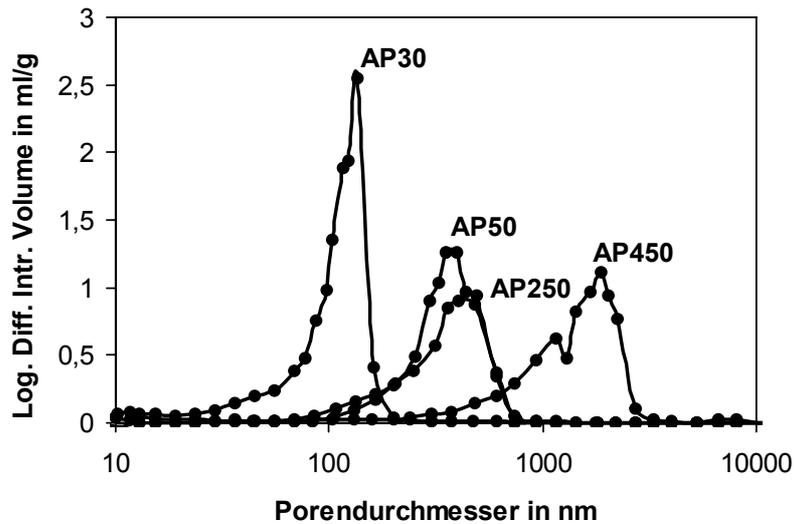


Abb. 4.1: Porengrößenverteilungen (aus Hg- porosimetrie-Messungen) $AlPO_4$ -gebundener Extrudate mit den Zeolithen ZEO30, ZEO50, ZEO250 und ZEO450

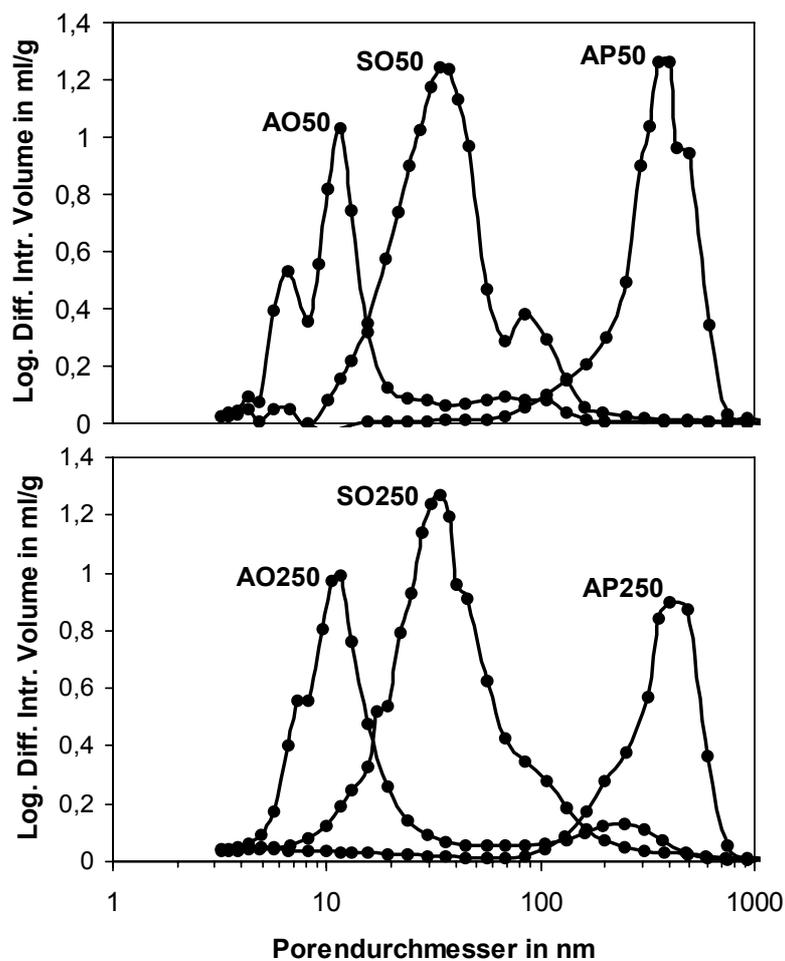


Abb. 4.2: Porengrößenverteilungen (aus Hg- porosimetrie-Messungen) von Extrudaten mit den Zeolithen ZEO50 (oben) und ZEO250 (unten), gebunden mit $AlPO_4$ (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma-Al_2O_3$ (AO)

Gefügestruktur

Um einen Eindruck von der Struktur der Kontakte zu erhalten wurden von einigen Katalysatoren REM-Aufnahmen angefertigt. Bei den AlPO_4 -gebundenen Extrudaten sind die Zeolithkristalle sowie die Poren der Matrix deutlich zu erkennen (Abb. 4.3). Bei SiO_2 - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Extrudaten sind die Zeolithe hingegen nicht bzw. nur andeutungsweise identifizierbar (Abb. 4.4). Ursache ist zum einen der geringe Kontrast zwischen Zeolith und Binder, der wahrscheinlich mit der chemischen Ähnlichkeit zusammenhängt. Hinzu kommt, dass die Zeolithkristalle von viel kleineren Binderpartikeln eingehüllt werden. Die Poren sind hier, trotz maximaler Vergrößerung, nicht zu erkennen. Die Bilder verdeutlichen eindrücklich die unterschiedliche Porenstruktur einer traditionellen SiO_2 - bzw. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix und der AlPO_4 -Sintermatrix.

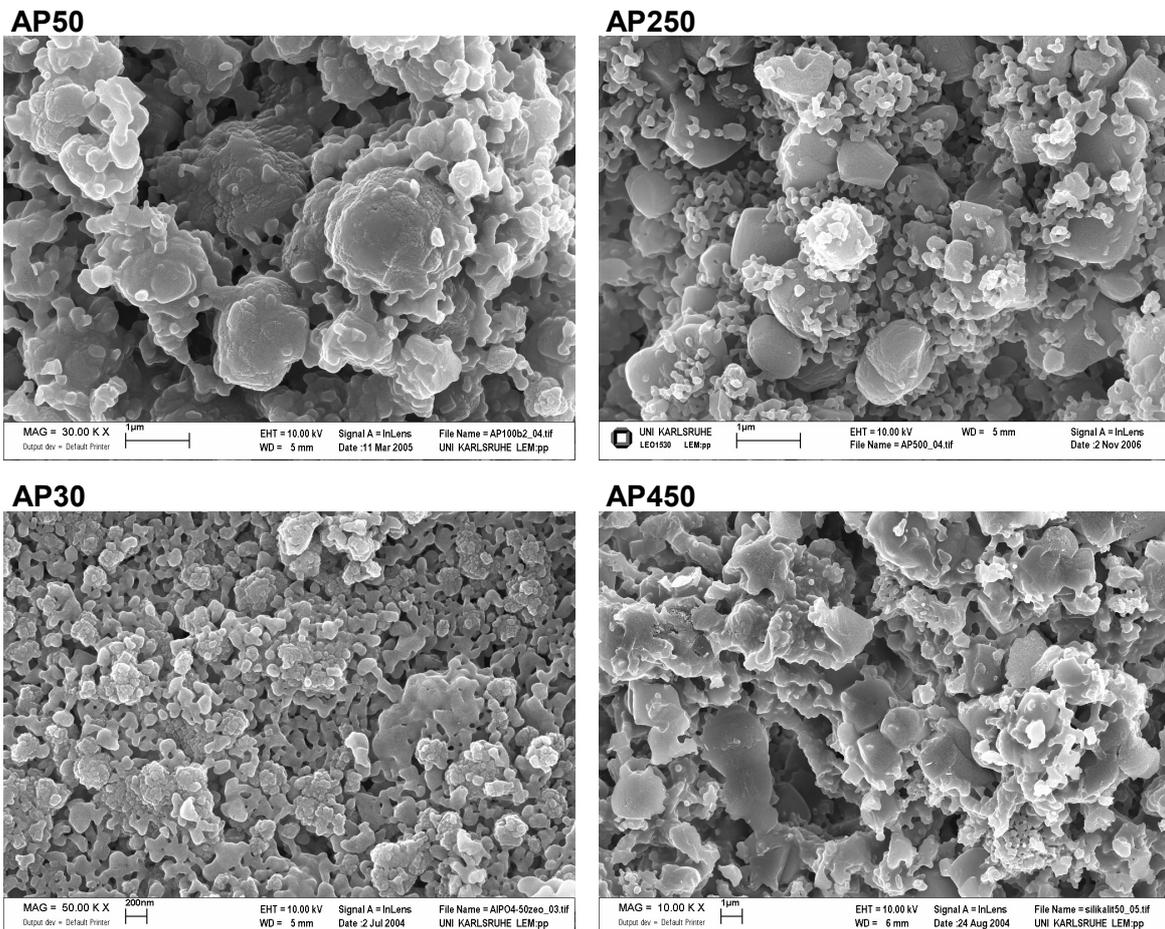


Abb. 4.3: REM-Bilder von AlPO_4 -gebundenen Extrudaten mit den Zeolithen ZEO50, ZEO250, ZEO30 und ZEO450 (alle mit 50 Gew.-% Zeolith); Vergrößerung: siehe Maßstab am jeweiligen Bild

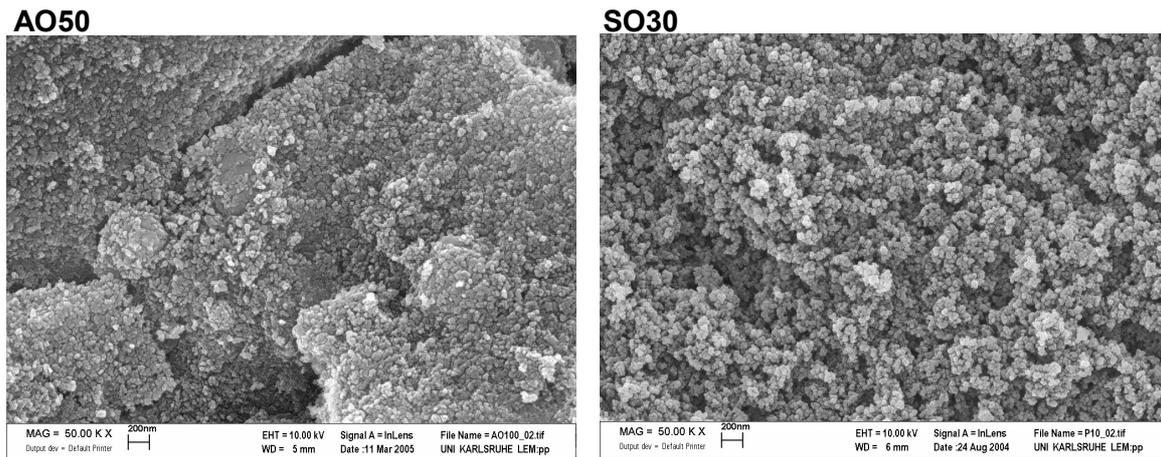


Abb. 4.4: REM-Bilder von Zeolith-Extrudaten mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AO50) und SiO_2 (SO30) als Binder; jeweils 50 Gew.-% Zeolith; Vergrößerung: siehe Maßstab am jeweiligen Bild

4.3 Mechanische Stabilität

Der industrielle Einsatz in einem Festbettreaktor erfordert Katalysatoren, die mindestens einer Krafterwirkung von ca. 30 N standhalten. Je nach Anwendung kann auch eine höhere Festigkeit erforderlich sein. Im Wesentlichen hängt dies von der Höhe der Katalysatorschüttung ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine Optimierung hinsichtlich der mechanischen Stabilität der Kontakte durchgeführt. Es wurden lediglich die Bruchkräfte von einem Großteil der hergestellten Katalysatoren gemessen (Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Ergebnisse von Bruchkraftmessungen (Bruchkraft F_{Bruch} und Standardabweichung S) ausgewählter Kontakte

Binder	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		SiO_2		AlPO_4	
	$F_{\text{Bruch}} / \text{N}$	$S / -$	$F_{\text{Bruch}} / \text{N}$	$S / -$	$F_{\text{Bruch}} / \text{N}$	$S / -$
ZEO50	40,2	15,5	23,0	8,4	39,1	19,6
ZEO250	n.b.	n.b.	12,8	6,5	50,4	33,6
ZEO450	29,2	13,5	29,3	9,3	32,8	18,3
ZEO30	36,3	16,6	n.b.	n.b.	20,4	9,5

Die Werte zeigen, dass mit AlPO_4 als Binder bereits ohne Optimierungsversuche eine gute mechanische Stabilität erzielt wird. Die Extrudate mit ZEO30 stellen mit einer Bruchkraft von lediglich ca. 20 N eine gewisse Ausnahme dar. Allerdings wurde bei einem identischen, in einer älteren Studie hergestellten Kontakt ein Wert von 51 N gemessen [47]. Demnach scheint es Einflussgrößen auf die Festigkeit zu geben, die

bisher nicht bekannt sind. Auffallend bei AlPO_4 -gebundenen Extrudaten ist die große Schwankungsbreite der einzelnen Messergebnisse, was sich auch in den Standardabweichungen, insbesondere bei AP250 zeigt (Tab. 4.2). Hier wurden Spitzenwerte von bis zu 130 N erreicht – gleichzeitig aber auch viele Werte unter 10 N. Dies zeigt das Potential von AlPO_4 als Binder, aber auch die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen, um potenzielle Einflussparameter zu identifizieren. Die Messungen deuten darauf hin, dass eine erhöhte Porosität zu Einbußen bei der Festigkeit führt (Abb. 4.5). Die Optimierung der Festigkeit durch die Kontrolle der Porosität könnte eventuell über den Wasser- bzw. HEC-Gehalt bei der Herstellung möglich sein. Je geringer die zugegebene Wasser/HEC-Menge gewählt wird, desto weniger Wasser und Zellulose bzw. deren Zersetzungsprodukte entweichen während des Trocknens bzw. der Kalzinierung aus den Extrudaten. Wie in Abschnitt 3.1.2 dargestellt, sind der Variation des Wassergehaltes aber relativ enge Grenzen gesetzt, da bei zu großen Abweichungen vom Optimum keine extrudierbare Paste mehr erhalten wird. Eventuell ist es für eine gute Festigkeit aber bereits ausreichend, im unteren Bereich des technisch möglichen Wassergehaltes zu arbeiten.

Die Bruchkräfte der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Extrudate sind mit Ausnahme des ZEO30-Kontaktes vergleichbar mit den jeweiligen AlPO_4 -gebundenen Kontakten; mit SiO_2 als Binder werden etwas niedrigere Werte erreicht (Tab. 4.2). Es ist bekannt, dass bei den Pural-Aluminiumoxiden von Sasol durch die Zugabe von Säure (z.B. Salpetersäure) beim Knetprozess die mechanische Stabilität erhöht werden kann [112,113]; Säuren bewirken die Peptisierung (Zerteilung) der Ausgangsagglomerate, indem sie mit dem Böhmit reagieren. Je kleiner die Binderagglomerate zerteilt werden, desto höher ist die spätere Festigkeit der Extrudate; allerdings auf Kosten des Makroporenvolumens. Für den Prozess der Peptisierung spielt sowohl die Art der Säure als auch deren Konzentration eine Rolle [113]. Der Zerteilungsgrad der Ausgangsagglomerate kann auch durch das kontrollierte Einbringen mechanischer Energie beim Knetprozess gesteuert werden [6].

In dieser Arbeit wurde keine Säure bei der Herstellung der Extrudate verwendet. In Abb. 4.6 ist zu erkennen, dass beispielsweise bei Kontakt AO50 noch relativ große Binderagglomerate vorhanden sind. Dadurch besitzen die Extrudate einen Anteil an Makroporen (Abb. 4.2, oben); dasselbe gilt auch für AO250 (Abb. 4.2, unten). Bei vollständiger Peptisierung des Purals wären bei dem hier verwendeten Bindergehalt (50 Gew.-% im fertigen Extrudat) nur noch Mesoporen vorhanden.

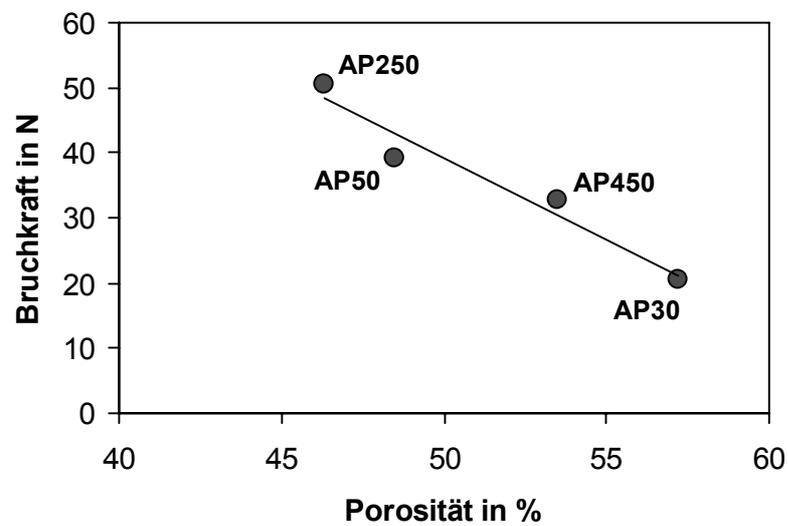


Abb. 4.5: Bruchkraft als Funktion der Porosität $AlPO_4$ -gebundener Zeolithextrudate; alle Kontakte mit 50 Gew.-% Binder

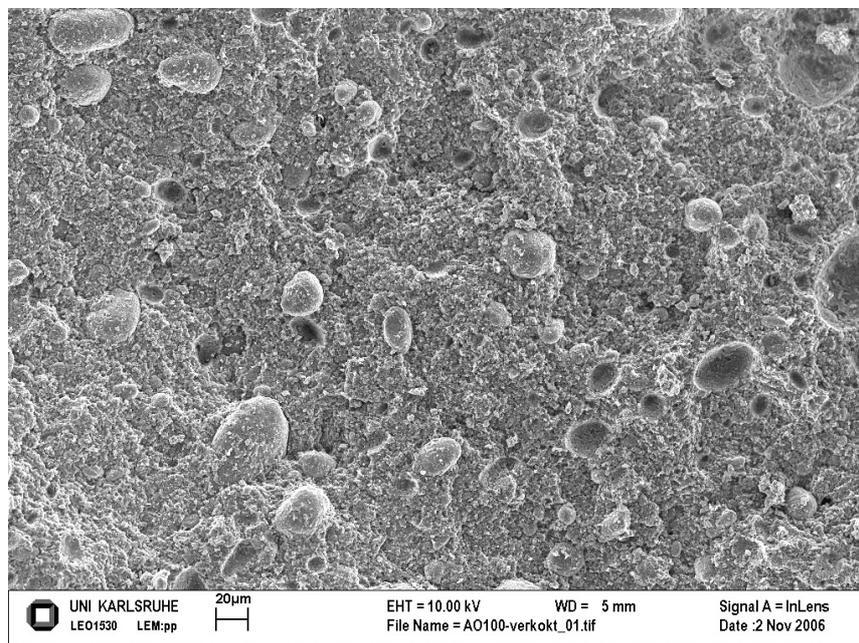


Abb. 4.6: REM-Bild von $\gamma-Al_2O_3$ -gebundenem ZEO50 (50 Gew.-% Zeolith); Vergrößerung: siehe Maßstab am Bild; die ovalen Partikel sind Binderagglomerate

4.4 Oberflächenazidität der Binder

In Abb. 4.7 sind die Ergebnisse der NH_3 -TPD-Messungen an den in dieser Arbeit verwendeten Bindermaterialien dargestellt. Die Azidität von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist hauptsächlich auf Lewis-Zentren [67], die Azidität von SiO_2 auf schwache Brønsted-Zentren (Silanolgruppen) zurückzuführen. Der Anstieg der beiden Kurven ab ca. 500°C beruht nicht auf sehr stark gebundenem Ammoniak, sondern auf der Abspaltung von chemisch gebundenem Wasser. Dies ergab sich aus Vergleichsmessungen, bei denen die Proben dem Temperaturprogramm ohne Ammoniakbeladung ausgesetzt wurden. Auch bei diesen Messungen konnte der jeweilige Anstieg der Kurven beobachtet werden.

Das Aluminiumphosphat scheint überhaupt keine Oberflächenazidität zu besitzen, was zunächst überrascht, da Aluminiumphosphate selbst als saure Katalysatoren bzw. Katalysatorträger eingesetzt werden [47]. Es gilt allerdings zu beachten, dass das Aluminiumphosphat in einer gesinterten Form vorliegt. Es besitzt im Gegensatz zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und SiO_2 eine vernachlässigbare BET-Oberfläche ($0,07 \text{ m}^2/\text{g}$). Laut Hersteller beträgt die BET-Oberfläche des SiO_2 $160\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$; für das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden $250 \text{ m}^2/\text{g}$ angegeben. Es ist demnach durchaus möglich, dass saure Zentren beim AlPO_4 vorhanden sind, die allerdings aufgrund der geringen Oberfläche keine messbare Azidität bewirken. Somit ist auch keine Eigenaktivität der AlPO_4 -Matrix in katalytischen Anwendungen zu erwarten, was einen großen Vorteil dieses Binders darstellen würde. In der MTO-Reaktion neigen saure Binder beispielsweise zur unerwünschten Bildung von Methan. Reaktionstechnische Messungen zeigten, dass diese Reaktion an einer AlPO_4 -Matrix tatsächlich nicht auftritt (Abschnitt 5.6.5).

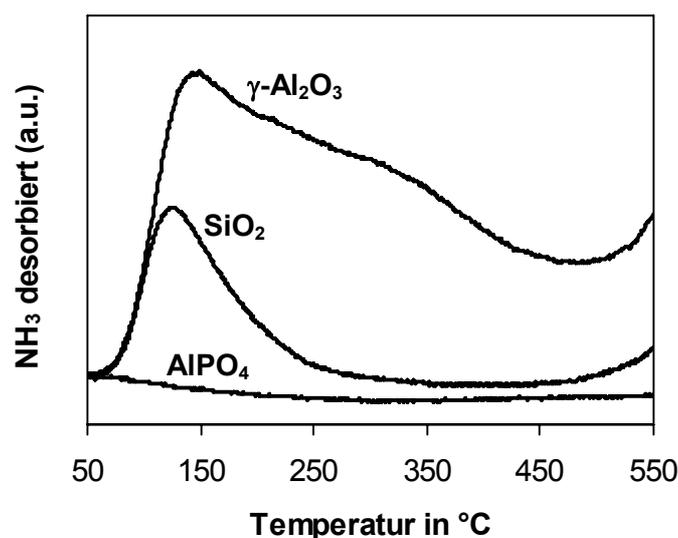


Abb. 4.7: NH_3 -TPD-Messungen an den reinen, kalzinierten Bindermaterialien; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und SiO_2 gemessen in Form von ganzen Extrudaten, AlPO_4 als gemahltes Pulver

4.5 Azidität gebundener Zeolithe

4.5.1 AlPO_4 als Binder

Wechselwirkung mit Phosphatspezies

Nach dem Binden mit AlPO_4 besitzen Zeolithe, die ursprünglich bereits in der H-Form vorliegen, keine brønsted-sauren Zentren mehr. Der charakteristische Peak einer NH_3 -TPD-Messung ist verschwunden bzw. taucht als Schulter am Niedrigtemperatur-Peak auf (Abb. 4.8). In dieser Form besitzen die Kontakte auch keinerlei Aktivität in der MTO-Reaktion.

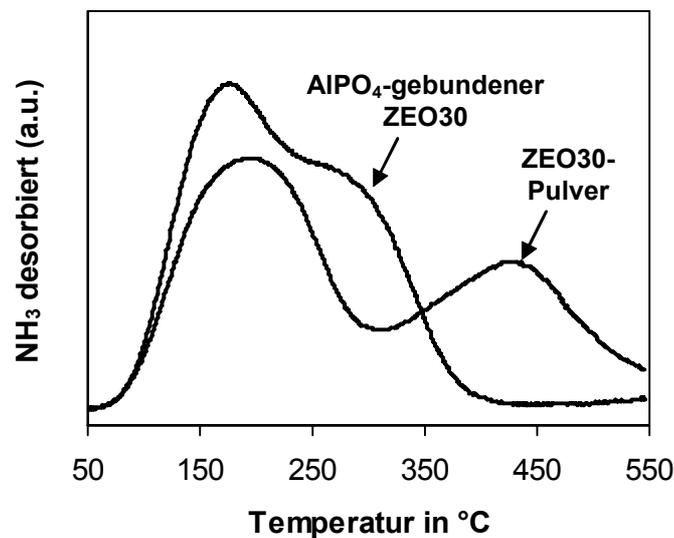


Abb. 4.8: NH_3 -TPD-Messungen an ZEO30 (als Pulver) sowie an AlPO_4 -gebundenem ZEO30 (als ganze Extrudate); beide Proben zuvor kalziniert bei 550°C für 3 h

Eine Literaturrecherche hat ergeben, dass das Phänomen der Reduzierung bzw. dem totalen Verlust der Azidität von Zeolithen durch Phosphatspezies hinlänglich bekannt ist. In etlichen Arbeiten wurde die gezielte Modifikation von Zeolithen untersucht; in den meisten Fällen wurde dazu Phosphorsäure verwendet [114-119]. Über die Art der Wechselwirkung mit den sauren Zentren gibt es verschiedene Theorien. In Abb. 4.9 sind zwei hypothetische Vorschläge für die Reaktion mit Phosphorsäure dargestellt.

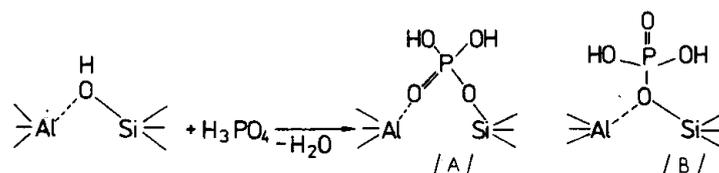


Abb. 4.9: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Phosphorsäure und sauren Zentren von Zeolithen (hier: ZSM-5); /A/: [115], [116]; /B/: [117], [118]; Nachdruck aus [114] mit Genehmigung

Vermutlich ist der Verlust der sauren Zentren bei den AlPO_4 -gebundenen Zeolithen ebenfalls auf eine Wechselwirkung mit Phosphatspezies zurückzuführen. Ein qualitativer Phosphatnachweis (mit Ammoniummolybdat-Lösung) hat ergeben, dass eine wässrige Suspension des Binderausgangsmaterials Phosphationen und somit auch Hydrogen- und Dihydrogenphosphat bzw. Phosphorsäure enthält; da nicht klar ist, welche Spezies für das beobachtete Phänomen verantwortlich ist, wird im Folgenden vereinfachend der Begriff Phosphatspezies verwendet. Wahrscheinlich gelangen diese während des Knetprozesses in die Zeolithkristalle, wo sie mit den sauren Zentren, eventuell bei der Kalzinierung, „reagieren“.

Die Wechselwirkung mit Phosphatspezies ist jedoch nicht auf Zeolithe in der H-Form beschränkt. ZEO25, der in der NH_4 -Form vorliegt, weist ebenfalls nach dem Binden mit AlPO_4 keine Azidität auf, obwohl dies nach der Abspaltung von Ammoniak beim Kalzinieren eigentlich zu erwarten wäre. Dies kann nur bedeuten, dass auch eine Wechselwirkung mit dem $\text{Si-O(NH}_4\text{)-Al}$ -Zentrum stattgefunden haben muss. Erwartungsgemäß zeigt AP50 zunächst keine Azidität, da ZEO50 in der Na-Form vorliegt und demnach sowieso erst ein Ionenaustausch notwendig ist, um die Na-Ionen gegen Protonen auszutauschen. Allerdings waren bei AP50 vier Austausch-Kalzinier-Schritte notwendig, um die vollständige Azidität wiederherzustellen, während dies mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und SiO_2 als Binder bereits nach einem einzigen Austausch und anschließendem Kalzinieren erreicht wurde. Dies spricht dafür, dass es sich bei der AlPO_4 -gebundenen Variante nicht um einen „normalen“ Ionenaustausch handelt, bei dem einfach Natriumionen ausgetauscht werden, sondern dass auch hier eine Wechselwirkung mit Phosphatspezies stattgefunden hat. Das Phänomen scheint demnach unabhängig von der ursprünglichen Ionenform der Zeolithe zu sein.

Aus früheren Arbeiten am Institut ist bereits bekannt, dass die Azidität durch mehrfachen Ionenaustausch mit NH_4NO_3 -Lösung wiederhergestellt werden kann [120]. Von Lischke et al. wurde die Modifikation von H-ZSM-5 mit Phosphorsäure untersucht und dabei festgestellt, dass sich die sauren Zentren durch einfaches „Waschen“ in heißem Wasser vollständig regenerieren lassen [119]. Diese Methode wurde auch bei den AlPO_4 -gebundenen Kontakten angewendet – jedoch ohne Erfolg. Aus diesem Grund wurde wieder auf den Ionenaustausch mit NH_4NO_3 -Lösung zurückgegriffen. Es galt nun zu untersuchen, wie der Austausch hinsichtlich dem Zusammenspiel aus Dauer und Wechsel der Austauschlösung gestaltet werden kann, um eine vollständige und gleichzeitig mit möglichst wenig Aufwand verbundene Wiederherstellung der sauren Zentren zu erzielen. Die Untersuchungen hierzu wurden mit Kontakt AP30 durchgeführt.

Einflussgrößen beim Ionenaustausch – Dauer und Wechsel der Austauschlösung

Es zeigte sich, dass durch eine alleinige Verlängerung der Austauschdauer keine vollständige Wiederherstellung der sauren Zentren erzielt werden kann. Es gibt bei Kontakt AP30 noch einen Unterschied zwischen 30 und 300 min; eine weitere Erhöhung der Austauschdauer auf 900 min bewirkte jedoch keinen zusätzlichen Effekt (Abb. 4.10). Dieses Ergebnis ließ vermuten, dass sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen Phosphatspezies in der Austauschlösung und im Zeolith einstellt. Doch auch durch den mehrmaligen Wechsel der Austauschlösung konnte keine weitere Steigerung der Azidität erzielt werden (Abb. 4.11). Erst nach einer erneuten Kalzinerung der Extrudate war es möglich, durch einen weiteren Ionenaustausch die sauren Zentren vollständig zu regenerieren. Dies zeigt Abb. 4.12, in der zusätzlich die Messung mit dem reinen Zeolith enthalten ist. Die geringfügige Verschiebung der beiden Kurven in x-Richtung ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Wärme- bzw. Stofftransporteigenschaften der eingesetzten Probenform (Extrudate bzw. Pulver) zurückzuführen. Es ist bekannt, dass diese Faktoren einen Einfluss auf das Ergebnis von NH_3 -TPD-Messungen haben [26].

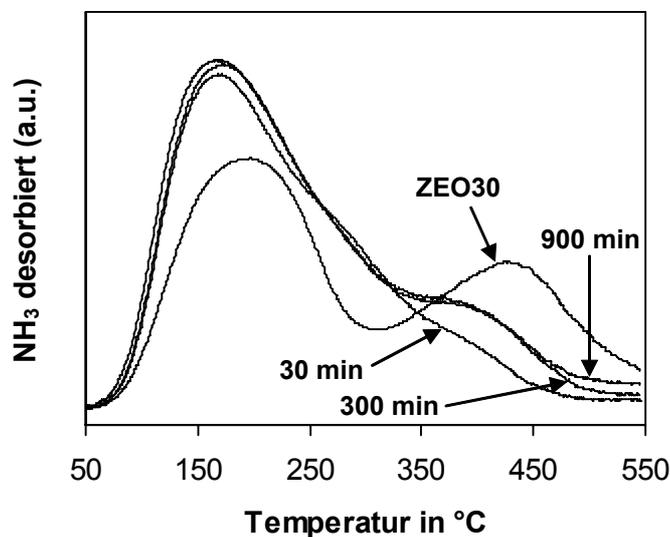


Abb. 4.10: Einfluss der Dauer des Ionenaustauschs auf die Wiederherstellung der sauren Zentren von AP30 (TPD-Messungen an ganzen Extrudaten); zum Vergleich: TPD-Spektrum des ungebundenen ZEO30 (gemessen als Pulver)

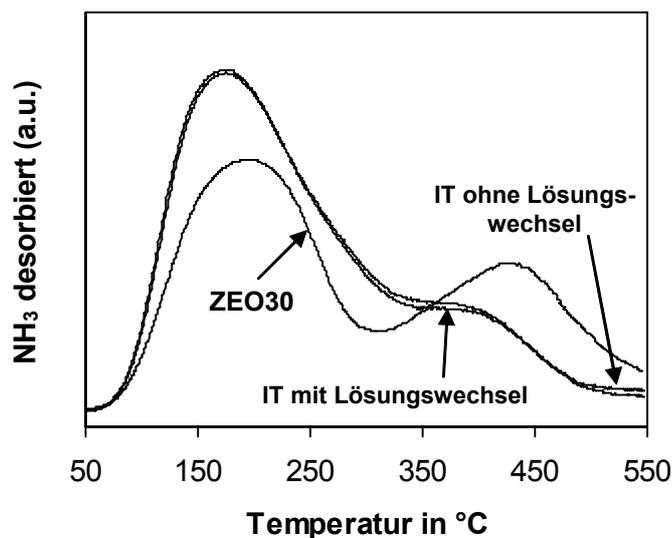


Abb. 4.11: Einfluss des Wechsels der Austauschlösung auf die Wiederherstellung der sauren Zentren von AP30 (TPD-Messungen an ganzen Extrudaten); gesamte Dauer des Ionenaustausches (IT) jeweils 9 h; Wechsel der Austauschlösung nach 3 bzw. 6 h; zum Vergleich: TPD-Spektrum des ungebundenen ZEO30 (gemessen als Pulver)

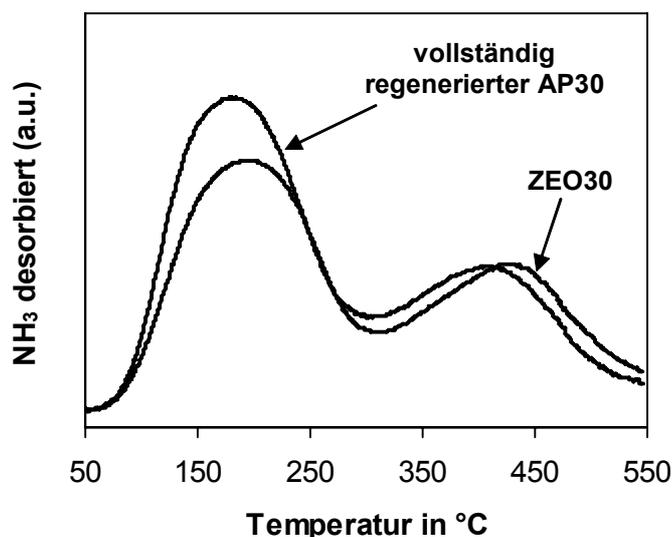


Abb. 4.12: Vollständige Wiederherstellung der sauren Zentren von AP30 durch Kalzinieren zwischen dem ersten und zweiten Ionenaustausch (TPD-Messung an ganzen Extrudaten); zum Vergleich: TPD-Spektrum des ungebundenen ZEO30 (gemessen als Pulver)

Einflussgrößen beim Ionenaustausch – Si/Al-Verhältnis

Der Aufwand, der betrieben werden muss, d.h. die Anzahl der Ionenaustausch-Kalzinier-Schritte, um eine vollständige Wiederherstellung der Azidität zu erzielen, hängt weder von der ursprünglichen Ionenform der Zeolithe noch von der Kristallgröße ab.

Es zeigte sich, dass das Si/Al-Verhältnis der entscheidende Faktor ist. In Abb. 4.13 ist dies anhand von NH_3 -TPD-Messungen für vier AlPO_4 -gebundene Zeolithe (Si/Al = 25, 30, 50, 250), jeweils ausgehend vom Zustand nach dem ersten Ionenaustausch mit anschließender Kalzinierung, dargestellt. Für ein Si/Al-Verhältnis von 25 bzw. 30 wurden jeweils zwei, für ein Verhältnis von 50 vier Austausch-Kalzinier-Schritte benötigt, um die vollständige Azidität wiederherzustellen. Die sauren Zentren von ZEO250 konnten bei der standardmäßig angewendeten Temperatur der Austauschlösung von 55°C überhaupt nicht regeneriert werden; erst eine Erhöhung auf 80°C führte hier zum Erfolg. Allerdings waren für die Ausbildung der vollständigen Azidität immer noch fünf Austausch-Kalzinier-Schritte notwendig.

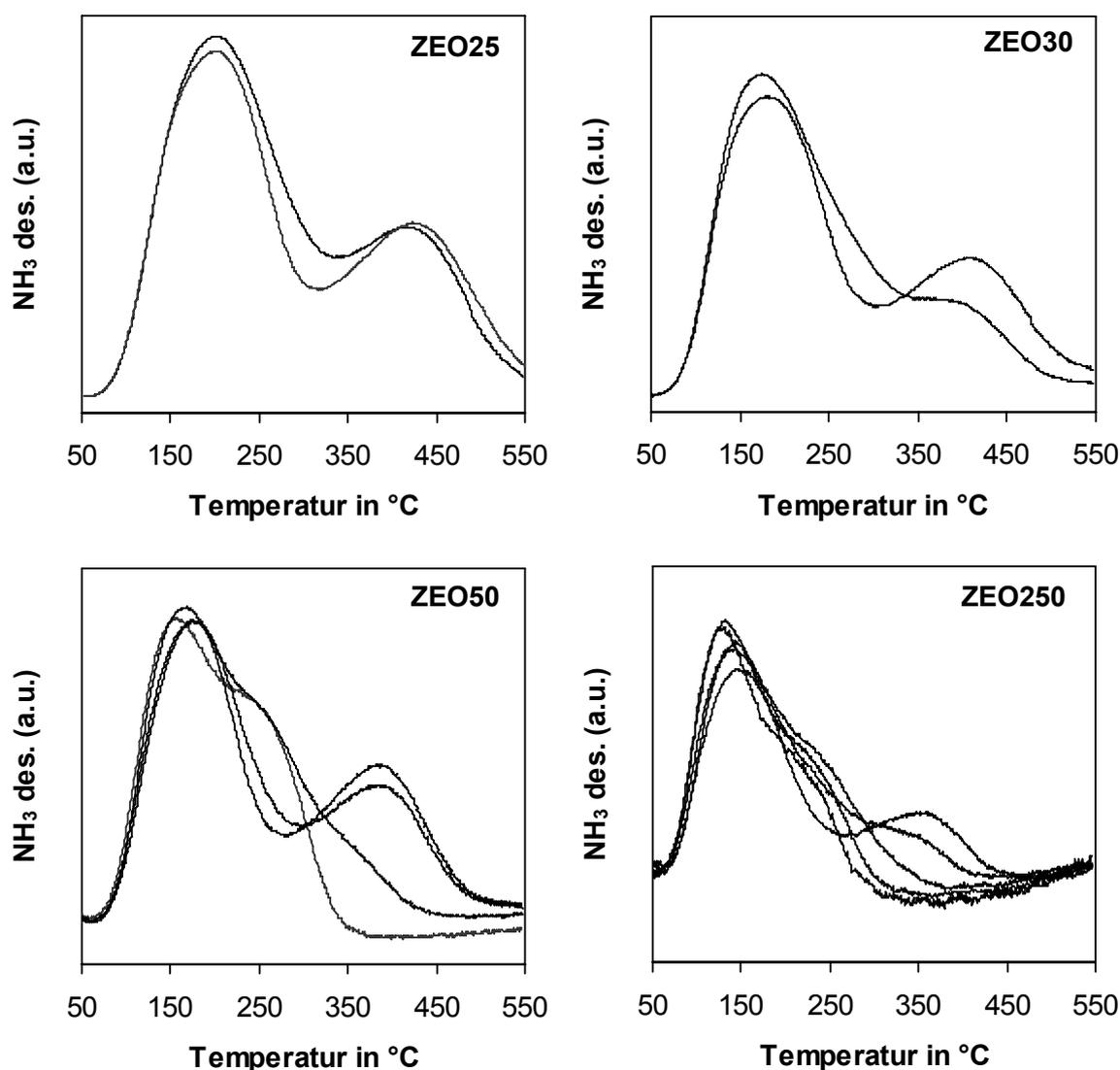


Abb. 4.13: Einfluss des Si/Al-Verhältnisses auf die zur Ausbildung der vollständigen Azidität notwendigen Ionenaustausch-Kalzinier-Schritte an AlPO_4 -gebundenen Kontakten mit ZEO25, ZEO30, ZEO50 und ZEO250; Temperatur der Austauschlösung: 55°C bei ZEO25, ZEO30 und ZEO50; 80°C bei ZEO250

Das beobachtete Phänomen deutet darauf hin, dass mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis die Stärke der Wechselwirkung der Phosphatspezies mit den zeolithischen Zentren zunimmt. Somit ist dieses Ergebnis indirekt auch ein Hinweis darauf, dass bei ZSM-5 die Stärke der Brønsted-sauren Zentren vom Si/Al-Verhältnis abhängt. Hier bestimmt die Wechselwirkung des Protons mit dem zeolithischen Zentrum über die Neigung, das Proton auf eine adsorbierte Base zu übertragen. Die reaktionstechnischen Messungen stützen ebenfalls diese Vermutung (Abschnitt 5.5.2). Die dort erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Stärke der sauren Zentren mit abnehmendem Al-Gehalt zunimmt. In der Literatur wird der Zusammenhang zwischen Stärke und Dichte der sauren Zentren noch immer kontrovers diskutiert (s. Abschnitt 2.4.1).

Vergleich der verschiedenen Zeolithe

Die Diagramme in Abb. 4.13 sind zum Teil unterschiedlich skaliert. In Abb. 4.14 sind die TPD-Spektren der verschiedenen AlPO_4 -gebundenen Zeolithe mit vollständig wiederhergestellter Azidität nochmals in einem Diagramm dargestellt.

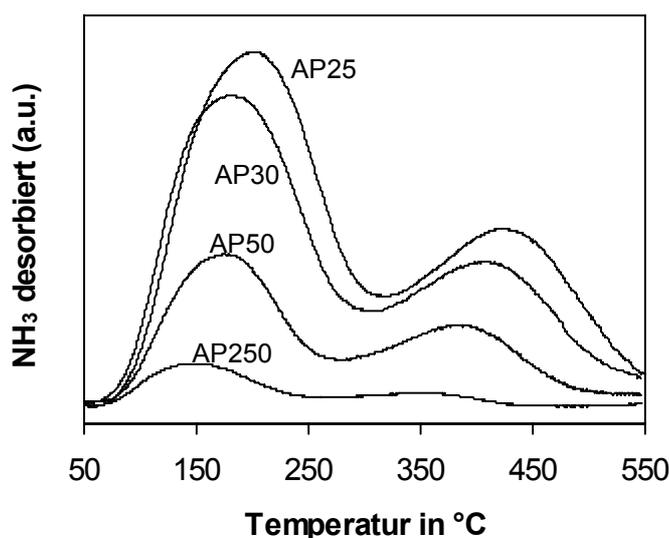


Abb. 4.14: NH_3 -TPD-Messungen an AlPO_4 -gebundenen Zeolithen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen ($\text{Si}/\text{Al} = 25, 30, 50, 250$)

Die von den Herstellern angegebenen Si/Al-Verhältnisse (Tab. 3.1) spiegeln sich in den gemessenen Kurven wider. Erwartungsgemäß nimmt die Größe des für die Brønsted-Zentren charakteristischen Peaks mit steigendem Al-Gehalt zu. In gleichem Maße nimmt auch die Größe des Niedrigtemperatur-Peaks zu. Dieser Peak wird in der Regel Silanolgruppen zugeschrieben, deren Dichte demnach mit der Dichte der Brønsted-sauren Zentren verknüpft zu sein scheint. TPD-Messungen werden manchmal dazu verwendet, von der Lage der Peakmaxima auf die Stärke der sauren Zentren

zu schließen. Dies erscheint auf den ersten Blick plausibel; je stärker der Ammoniak gebunden ist, desto höher sollte die Temperatur der Desorption sein. Dies würde hier bedeuten, dass die Stärke der Zentren mit steigendem Al-Gehalt zunimmt, also genau das Gegenteil von dem, was im letzten Abschnitt diskutiert wurde. Allerdings ist solch eine Interpretation mit Vorsicht zu genießen. NH_3 -TPD-Messungen sind nur bedingt geeignet, um auf die Stärke der sauren Zentren zu schließen [26]. Die Lage der Peakmaxima wird unter anderem auch von der Ammoniakmenge beeinflusst, die insgesamt von der jeweiligen Probe desorbiert.

4.5.2 SiO_2 als Binder

Bei der Verwendung von SiO_2 als Binder waren mit ZEO250 alle und mit ZEO30 ein Großteil (Abb. 4.15) der sauren Zentren nach dem Binden verschwunden. Da beide Zeolithe bereits in der H-Form vorlagen bedeutet dies, dass auch hier, analog zu den Ergebnissen mit AlPO_4 , Bestandteile des Binders die Azidität reduziert haben müssen. Wahrscheinlich liegt dieses Phänomen an einem ungewollten Ionenaustausch durch im Binder enthaltene Kationen. Das in dieser Arbeit verwendete SiO_2 enthält laut Hersteller maximal 3 Gew.-% Na_2SO_4 , was die Erklärung für das Verschwinden der sauren Zentren sein dürfte. Der gleiche Effekt wurde auch von Devadas et al. bei der Verwendung von SiO_2 als Binder beobachtet [121]. Der Ionenaustausch, der nötig war um die Azidität wiederherzustellen, ist im Vergleich zu AlPO_4 -gebundenen Kontakten jedoch problemlos. Ein einfacher Austausch mit anschließendem Kalzinieren reichte dazu aus (Abb. 4.15).

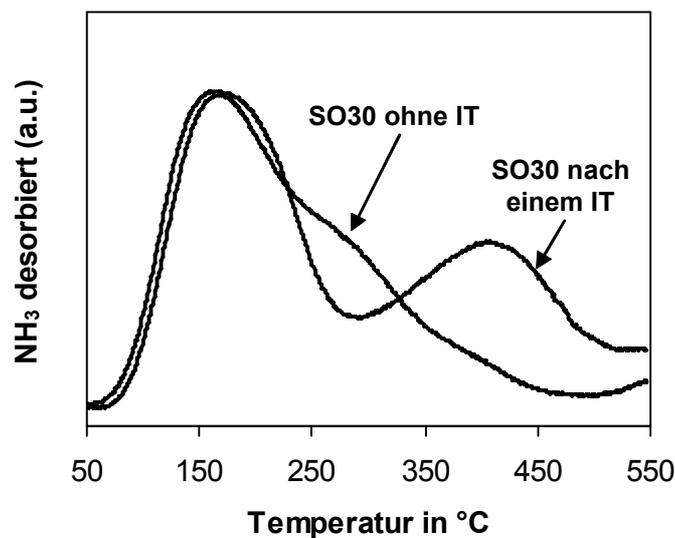


Abb. 4.15: NH_3 -TPD-Messungen an SiO_2 -gebundenem ZEO30 (SO30) ohne Ionenaustausch (IT) und nach einem Ionenaustausch

4.5.3 Aluminierung bei AlPO_4 - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten

Die Aluminierung von Zeolithen, d.h. die Neubildung saurer Zentren bei der Verwendung von Aluminiumoxid als Binder ist hinlänglich aus der Literatur bekannt (s. Abschnitt 2.4.1). In Abb. 4.16 sind die NH_3 -TPD-Messungen von ZEO250 wie vom Hersteller geliefert (H-Form) sowie gebundenen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und AlPO_4 dargestellt. Bei den gebundenen Kontakten wurde die jeweilige Messkurve des reinen Bindermaterials (s. Abb. 4.7) subtrahiert. Die Bildung von zusätzlichen sauren Zentren beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakt ist deutlich zu erkennen, während dieser Effekt mit AlPO_4 als Binder nicht auftritt; die Messkurve ist hier annähernd deckungsgleich mit der des ungebundenen Zeolithpulvers. AlPO_4 als Binder ist demnach eine gute Alternative zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, wenn ein definiertes Si/Al-Verhältnis entscheidend für die gewünschte katalytische Wirksamkeit ist. Die Aluminierung bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten verläuft unkontrolliert, was eine Katalysatoroptimierung hinsichtlich eines optimalen Si/Al-Verhältnisses erschwert.

Mit dem saureren Zeolith ZEO50 kann die Aluminierung ebenfalls beobachtet werden (Abb. 4.17). Hier ist der Unterschied zwischen dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und dem AlPO_4 -gebundenen Kontakt allerdings nicht so groß, was plausibel ist, da im Vergleich zu ZEO250 bereits viel mehr Aluminium im Ausgangsmaterial vorhanden ist.

Aus den NH_3 -TPD-Messungen kann jedoch die Frage, ob die Aluminierung eher auf der äußeren Zeolithoberfläche oder mehr oder wenig homogen verteilt über die Zeolithkristalle auftritt (s. auch Abschnitt 2.4.1) nicht beantwortet werden. Hierzu wären Messungen mit Basenmolekülen notwendig, die aufgrund ihrer Größe nicht in das Porensystem der Zeolithe diffundieren können. Hinweise auf diese Frage konnten aber auch aus den Ergebnissen der reaktionstechnischen Messungen abgeleitet werden, die in Abschnitt 5.6.4 diskutiert werden.

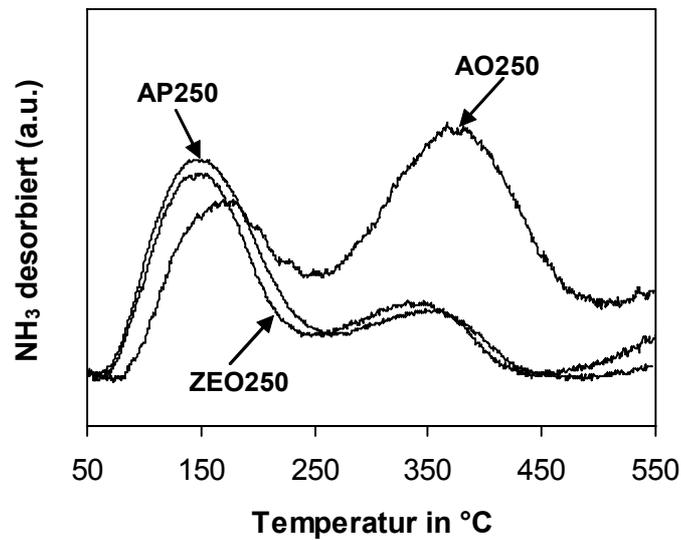


Abb. 4.16: NH₃-TPD-Messungen an ZEO250 (ohne Binder, gemessen als Pulver) und ZEO250 gebunden mit γ -Al₂O₃ (AO250) bzw. AlPO₄ (AP250); gebundene Kontakte: Messungen an ganzen Extrudaten, Messkurven des jeweiligen Binders (s. Abb. 4.7) wurden subtrahiert

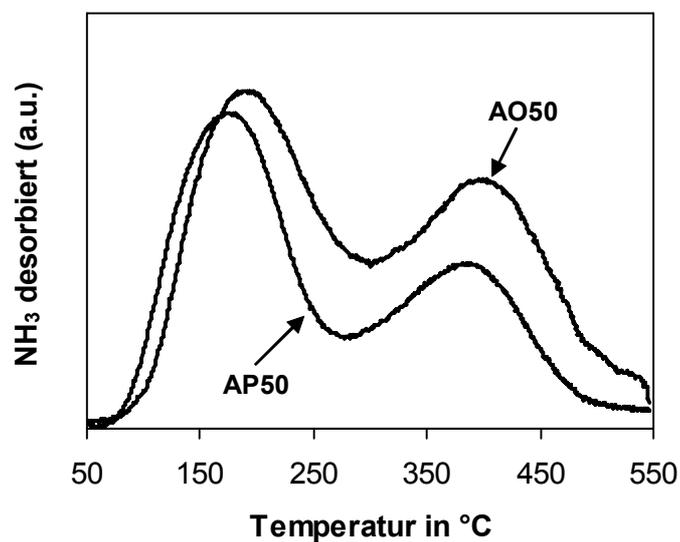


Abb. 4.17: NH₃-TPD-Messungen an γ -Al₂O₃- und AlPO₄-gebundenem ZEO50 (AO50 bzw. AP50); die Messkurven des jeweiligen Binders (s. Abb. 4.7) wurden subtrahiert

4.6 Übersicht wichtiger Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren

In Tab. 4.3 sind die hergestellten Katalysatoren mit ihren wichtigsten Eigenschaften nochmals in einer Übersicht dargestellt.

Tab. 4.3: Bezeichnung und wichtige Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren: Si/Al-Verhältnis und Kristalldurchmesser (d_K) der Zeolithe, verwendeter Binder und mittlerer Porendurchmesser (d_P), Porosität (ε) und Bruchkraft (F_{Bruch}) der Extrudate

Bezeichnung	Zeolith		Binder	Extrudat		
	Si/Al	$d_K / \mu\text{m}$	Material	d_P / nm	$\varepsilon / \%$	$F_{\text{Bruch}} / \text{N}$
AP30	30	0,3-0,8	AlPO ₄	113,0	57,2	20,4
AP50	50	0,5-2	AlPO ₄	333,7	48,5	39,1
AP250	250	0,5-2	AlPO ₄	332,8	46,3	50,4
AP450	450	2-5	AlPO ₄	1383,8	53,5	32,8
AO30	30	0,3-0,8	γ -Al ₂ O ₃	13,6	53,7	36,3
AO50	50	0,5-2	γ -Al ₂ O ₃	11,6	48,0	40,2
AO250	250	0,5-2	γ -Al ₂ O ₃	11,4	52,5	n.b.
AO450	450	2-5	γ -Al ₂ O ₃	n.b.	n.b.	29,2
SO30	30	0,3-0,8	SiO ₂	34,2	64,3	n.b.
SO50	50	0,5-2	SiO ₂	35,6	57,6	23,0
SO250	250	0,5-2	SiO ₂	32,7	59,6	12,8
SO450	450	2-5	SiO ₂	n.b.	n.b.	29,3

5

ERGEBNISSE & DISKUSSION II

Reaktionstechnische Messungen – Aktivität und Selektivität

5.1 Überblick & Hintergrund

Der Schwerpunkt in diesem Kapitel liegt auf dem Einfluss der Reaktionstemperatur, der Azidität der Zeolithe sowie der verschiedenen Binder auf die Aktivität und insbesondere auf die Selektivität zu Ethen und Propen. Eine Ausgangshypothese war, dass höhere Reaktionstemperaturen ($> 400^{\circ}\text{C}$) in Kombination mit wenig sauren Zeolithen vorteilhaft für die Olefinausbeute sind. Dies wird in der Literatur, beispielsweise in den Pionierarbeiten von Chang et al. berichtet (Abschnitt 2.6.7). Bisherige Untersuchungen am Institut für Chemische Verfahrenstechnik wurden hauptsächlich an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen, relativ sauren (Si/Al ca. 30) ZSM-5-Kontakten durchgeführt. Es stellte sich allerdings heraus, dass an einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix bei Temperaturen ab ca. 400°C die Bildung von Methan aus Methanol stark beschleunigt wird, was eine Verschlechterung der Olefinausbeute zur Folge hat. Deshalb sollten mit AlPO_4 und SiO_2 alternative Binder eingesetzt werden, von denen keine bzw. eine geringere Methanbildung erwartet wurde. Für 400°C wurde bereits gezeigt, dass die Methanbildung an AlPO_4 -Kontakten nur eine vernachlässigbare Rolle spielt [120]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Versuchsanlage modifiziert, um die Reaktion bis 500°C zu untersuchen. Neben der erhofften geringen Methanbildung war insbesondere die Porenstruktur AlPO_4 -gebundener Kontakte von Interesse. Mit diesem Binder lassen sich rein makroporöse Kontakte herstellen, was mit traditionellen Bindern so

nicht möglich ist. Durch den beschleunigten Stofftransport sollten das Verhältnis aus Abtransport und Weiterreaktion der Olefine erhöht und somit bessere Selektivitäten erzielt werden. Darüber hinaus wurden folgende Einflussfaktoren untersucht:

- Die Rolle von Methanol und DME – beide Substanzen sind Edukte in der MTO-Reaktion.
- Der Einfluss der charakteristischen Länge des Katalysators.
- Die Zugabe von Wasser zum Eduktstrom.

Die GC-Messungen wurden nur bezüglich Methanol, DME, Ethen, Propen und Methan ausgewertet (Abschnitt 3.3.3). Es sei deshalb angemerkt, dass bei allen im Folgenden diskutierten Einflussfaktoren qualitativ dasselbe Produktspektrum beobachtet wird, d.h. durch die Variation der verschiedenen Parameter werden nicht etwa andere Produkte gebildet. Beispiele für den Vergleich von Chromatogrammen bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Abschnitt 5.2, für unterschiedliche Binder in Abschnitt 5.6.4 zu finden.

5.2 Allgemeiner Einfluss der Temperatur

In diesem Abschnitt wird der allgemeine Einfluss der Temperatur auf Aktivität und Selektivität diskutiert, der in der Tendenz unabhängig von Zeolith und Binder ist. Abweichungen gibt es bei γ - Al_2O_3 -gebundenen Kontakten in Kombination mit hohen Temperaturen ($> 400^\circ\text{C}$), da dort die unerwünschte Bildung von Methan an der sauren γ - Al_2O_3 -Matrix eine erhebliche Rolle spielen kann (Abschnitt 5.6.5). Der allgemeine Temperatureinfluss wird deshalb anhand von AlPO_4 - und SiO_2 -gebundenen Katalysatoren diskutiert, da an diesen Bindern praktisch kein Methan gebildet und somit tatsächlich die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe beobachtet werden.

Exemplarisch sind hier die Messungen mit Kontakt AP250 dargestellt. Die Aktivität nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu (Abb. 5.1a). Das hauptsächliche Interesse galt jedoch den Selektivitäten der Wertprodukte Ethen und Propen als Funktion des Umsatzes. Aus vorherigen Arbeiten ist bereits der S-förmige Verlauf der Summenselektivität bei 320°C bekannt, wobei die Selektivität mit abnehmendem Umsatz zunimmt [6]. Die Messkurven für 425°C und 500°C verlaufen allerdings nicht parallel zu der 320°C -Kurve (Abb. 5.1b). Bei hohen Umsätzen führt die Temperaturerhöhung zu einer Steigerung der Selektivität; bei mittleren und kleinen Umsätzen ist jedoch eine Verschlechterung zu verzeichnen. Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten ist die Überlagerung verschiedener Sekundärreaktionen. Ethen und Propen können mit Methanol bzw. DME weiterreagieren (Methylierung), aber auch durch Spaltung (Cracken) höherer Kohlenwasserstoffe wieder zurückgebildet werden. Durch

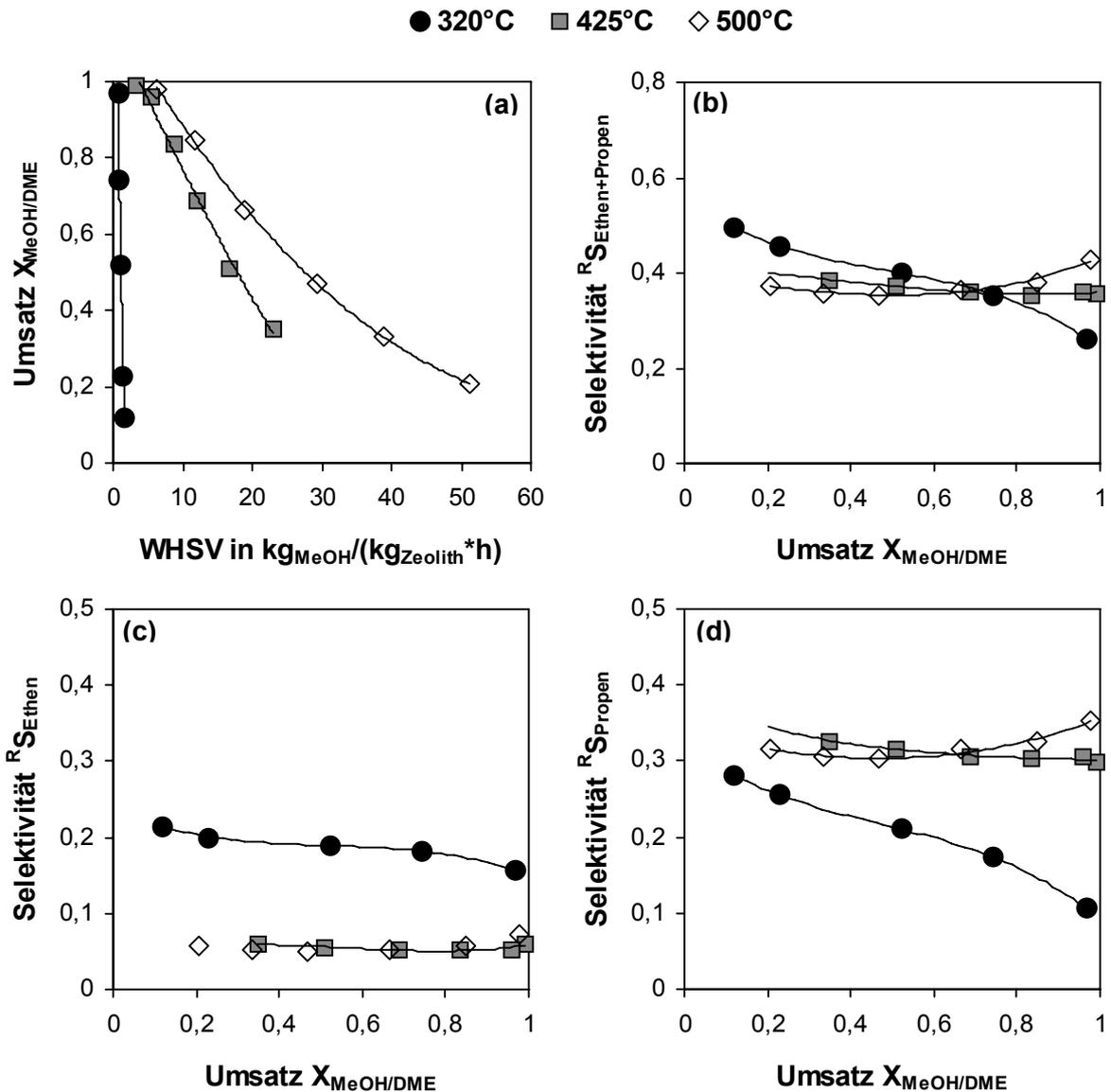


Abb. 5.1: Einfluss der Temperatur auf Aktivität (a) und Olefinselektivität als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (b: Summe Ethen und Propen, c: Ethen, d: Propen) an Kontakt AP250

die Erhöhung der Temperatur werden beide Sekundärreaktionen beschleunigt. Hinzu kommt jedoch, dass die Geschwindigkeit der Methylierung von der Konzentration der Edukte, die des Crackens von der Konzentration an höheren Kohlenwasserstoffen abhängt. Bei kleinen Umsätzen ist die Konzentration an Methanol bzw. DME hoch; gleichzeitig ist die Konzentration an Produkten gering, d.h. es sind kaum höhere Kohlenwasserstoffe vorhanden, die gecrackt werden könnten. In diesem Bereich dominiert deshalb die Methylierung der Olefine. Bei hohen Umsätzen sind die Konzentrationsverhältnisse gerade umgekehrt. Durch Crackreaktionen werden vermehrt Olefine gebildet; zusätzlich ist nur noch sehr wenig Methanol bzw. DME vorhanden,

womit diese weiterreagieren können. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Olefinselektivität durch die Erhöhung der Temperatur gesteigert werden kann – allerdings trifft dies nur für hohe Umsätze zu. Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu den aus der Literatur bekannten Ergebnissen, da dort in der Regel nur bei vollständigem bzw. nahezu vollständigem Umsatz gemessen wurde. Der Vergleich der Chromatogramme in Abb. 5.2 macht nochmals deutlich, dass eine Erhöhung der Temperatur nicht zum Auftreten anderer Produkte führt – es verändert sich lediglich die Verteilung des eingesetzten Kohlenstoffs auf die verschiedenen Produkte.

Der für die Summenselektivität beschriebene Einfluss der Temperatur ist jedoch für Ethen und Propen nicht gleichermaßen ausgeprägt (Abb. 5.1c, d). Während bei 320°C ungefähr identische Selektivitäten erzielt werden, wird bei höheren Temperaturen im Verhältnis deutlich mehr Propen gebildet (Abb. 5.3). Dafür verantwortlich sind in erster Linie Crackreaktionen. Es ist bekannt, dass beim Cracken von Kohlenwasserstoffen an ZSM-5 überwiegend Propen gebildet wird [61,80]. ZSM-5 wird beispielsweise auch in kleinen Mengen FCC-Katalysatoren zugesetzt, wenn eine erhöhte Ausbeute an Propen erwünscht ist (Abschnitt 2.3.3). Die Bedeutung von Crackreaktionen für die Propenselektivität wird außerdem beim Vergleich von Langzeitmessungen und Messreihen mit Variation der WHSV deutlich (Abb. 5.4). Selektivitäts-Umsatz-Kurven können bei einer Reaktion, die mit einer Deaktivierung des Katalysators einhergeht, prinzipiell auf zwei Arten erhalten werden. Entweder es werden einzelne Messpunkte durch Variation der WHSV aufgenommen oder es wird ein Langzeitversuch bei konstanter WHSV durchgeführt; durch den sinkenden Umsatz mit zunehmender Standzeit werden somit ebenfalls Wertepaare für Selektivität und Umsatz erhalten. Beim Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Messmethoden ist demnach, insbesondere für kleine Umsätze, der Deaktivierungszustand des Katalysators der Langzeitmessung weiter fortgeschritten als bei der Messung mit Variation der WHSV. Es zeigte sich, dass bei tiefen Temperaturen (hier: 320°C) die Selektivitäten zu Ethen und Propen unabhängig vom Deaktivierungszustand sind (Abb. 5.4a, b). Bei hohen Temperaturen (hier: 425°C und 500°C) trifft dies nur noch für Ethen zu. Bei den Langzeitmessungen wurde hier jeweils eine schlechtere Selektivität zu Propen beobachtet (Abb. 5.4c-f). Durch die weiter fortgeschrittene Deaktivierung laufen die Crackreaktionen nicht mehr in dem Ausmaß wie beim frischeren Katalysator der Messreihe mit Variation der WHSV ab. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber auch, dass Crackreaktionen bei 320°C noch keinen bzw. keinen entscheidenden Beitrag zur Olefinselektivität leisten. Die Ergebnisse deuten demnach darauf hin, dass die Olefine bei tiefen Temperaturen zum Großteil aus der Primärbildung stammen, d.h. aus der direkten Abspaltung vom Kohlenwasserstoff-Pool (Abschnitt 2.6.5). Mit steigender Temperatur gewinnen Crackreaktionen höherer Kohlenwasserstoffe zunehmend an Einfluss.

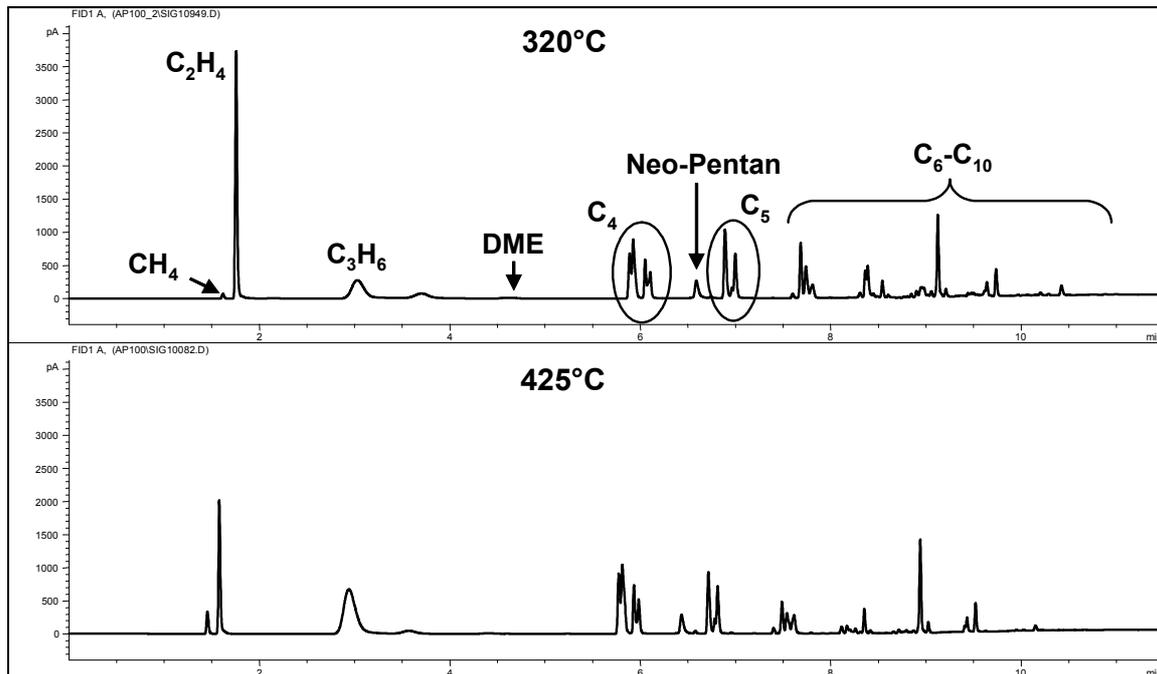


Abb. 5.2: Chromatogramme des Reaktionsgemisches aus Messungen an Kontakt AP50 bei 320°C (oben) bzw. 425°C (unten); Messungen bei nahezu vollständigem Umsatz $X_{MeOH/DME}$ (minimaler DME-Durchbruch)

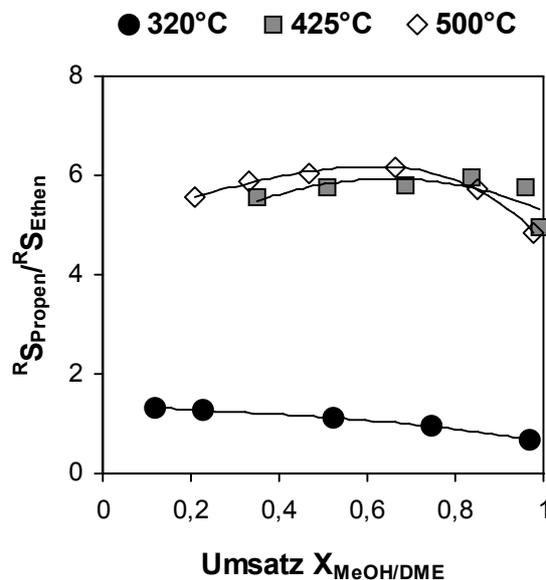


Abb. 5.3: Einfluss der Temperatur auf das Selektivitätsverhältnis $R_{S_{Propen}}/R_{S_{Ethen}}$ als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ an Kontakt AP250

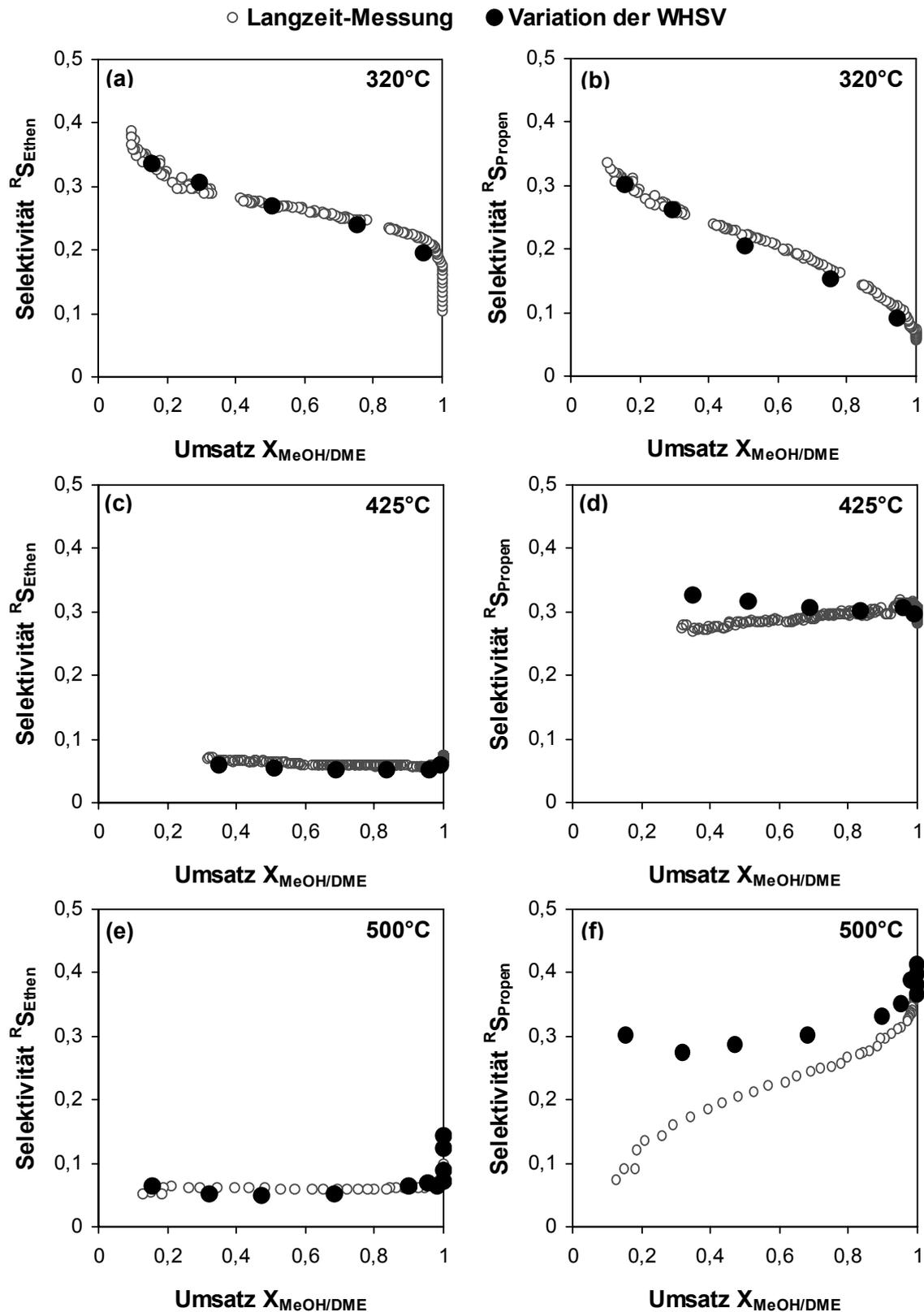


Abb. 5.4: Ethen- (links) und Propenselektivitäten (rechts) als Funktion des Umsatzes aus Langzeitmessungen (konstante WHSV) und Messreihen mit Variation der WHSV bei verschiedenen Temperaturen; 320°C: AP50 mit 2 h^{-1} bzw. 4,1-21,2 h^{-1} , 425°C: AP250 mit 2 h^{-1} bzw. 3,4-23 h^{-1} , 500°C: SO250 mit $2,4 \text{ h}^{-1}$ bzw. 3,9-40,4 h^{-1}

5.3 Einfluss der Eduktzusammensetzung – die Rolle von Methanol und DME

Sowohl Methanol als auch DME sind Edukte bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen. Beide Stoffe können mit den aromatischen Reaktionszentren (Kohlenwasserstoff-Pool) reagieren, die letztendlich kurzkettige Olefine abspalten (Abschnitt 2.6.5). Die Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu DME und Wasser wird von einer sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bindermatrix katalysiert, nicht jedoch von einer SiO_2 - oder AlPO_4 -Matrix. Dies zeigten Messungen mit den reinen Bindermaterialien. Die Reaktion läuft aber auch in den Zeolithen selbst ab, wobei die Brønsted-sauren Zentren nicht unbedingt notwendig zu sein scheinen. Langzeitmessungen mit SiO_2 - und AlPO_4 -gebundenen Kontakten zeigten, dass DME selbst dann noch gebildet wird, wenn die Katalysatorschüttung hinsichtlich der Bildung von Kohlenwasserstoffen bereits vollständig deaktiviert ist.

Um den Einfluss der Eduktzusammensetzung zu beurteilen wurden Messungen durchgeführt, bei denen die Katalysatorschüttung nur mit Methanol, d.h. $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{ein}} = 0$, bzw. einem Gemisch aus Methanol, DME und Wasser belastet wurde. Die Größe $x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}}$ steht für das Stoffmengenverhältnis von DME und Methanol. Das Eduktgemisch wurde mit einer Vorschicht aus 4 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Extrudaten (ohne Zeolith) vor der eigentlichen Katalysatorschüttung realisiert. Vorversuche zur Bestimmung der Korrekturfaktoren (Anhang 8.3.2) hatten gezeigt, dass diese $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Menge ausreicht, um praktisch den Gleichgewichtsumsatz von 86% bei 320°C bzw. ein Stoffmengenverhältnis $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{ein}}$ von ca. 3 zu erreichen. Im Folgenden sind nur die Messungen bei 320°C dargestellt; bei 425°C wurden tendenziell analoge Ergebnisse erzielt. Für die Messungen wurde ein AlPO_4 -gebundener Zeolith (AP50) verwendet.

Methanol und DME als Edukte

Bei den Messungen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Vorschicht werden bei hohen WHSV-Werten etwas höhere Umsätze beobachtet (Abb. 5.5a). Dies lässt sich allerdings auf eine unterschiedliche Deaktivierung des Katalysators zurückführen. Die Deaktivierung verläuft langsamer, wenn anstelle reinen Methanols ein Gemisch aus Methanol, DME und Wasser eingesetzt wird; dieser Effekt wird ausführlich in Abschnitt 6.5.2 diskutiert. Der Einfluss der Deaktivierung macht sich in zunehmendem Maße mit steigender WHSV bemerkbar, da innerhalb einer Messreihe immer mit der kleinsten WHSV begonnen wurde. Auf die Aktivität scheint die Eduktzusammensetzung demnach keinen Einfluss zu haben. Für die Olefinselektivitäten konnten dagegen Abweichungen beobachtet werden. Durch den erhöhten Anteil an DME im Eduktstrom ist eine Verschlechterung der Ethenselektivität um ca. 3-4% zu verzeichnen (Abb. 5.6a); beim Propen sind hingegen keine Unterschiede feststellbar (Abb. 5.6b). Diese Beobachtung

lässt sich dadurch erklären, dass DME eine höhere Aktivität bei der Reaktion mit Olefinen (Methylierung) besitzt als Methanol. Dies wurde von Svelle et al. experimentell sowie rechnerisch gezeigt [75]. Durch den erhöhten Anteil an DME kommt es demnach zu einer vermehrten Methylierung von Ethen und Propen. Da der Verlust von Propen dadurch kompensiert wird, dass es gleichzeitig das Produkt der Methylierung von Ethen ist, wird nur bei der Ethenselektivität eine Verschlechterung beobachtet.

DME/Methanol-Verhältnis am Reaktoraustritt

In Abb. 5.5b sind die gemessenen Stoffmengenverhältnisse von nicht umgesetztem DME und Methanol $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{aus}}$ in Abhängigkeit vom Umsatz zu Kohlenwasserstoffen für die Messung mit und ohne $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Vorschicht dargestellt. Zusätzlich enthält das Diagramm die Gleichgewichtslinie $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{GGW}}$, die vom Umsatz der beiden Eduktspezies abhängt. Diese Abhängigkeit ergibt sich aus dem zusätzlichen Wasser, das durch die Reaktion zu Kohlenwasserstoffen gebildet wird und das Gleichgewicht auf die Seite des Methanols verschiebt. Dieser Sachverhalt und die Berechnung der Gleichgewichtslinie sind in Anhang 8.2 ausführlich dargestellt.

In der Literatur findet sich sehr oft die Aussage, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen Methanol und DME mit Abstand die schnellste Reaktion im Reaktionsgeschehen sei und somit überall im Reaktor Gleichgewicht herrsche [1,75,83]. Diese Aussage kann jedoch so nicht bestätigt werden. Bei der Messung ohne Vorschicht, d.h. $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{ein}} = 0$, sind die Messwerte $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{aus}}$ insbesondere bei kleinen Umsätzen sehr weit vom Gleichgewicht entfernt (Abb. 5.5b). Aber selbst bei der Messung mit Vorschicht, bei der ja bereits ein Gleichgewichtsgemisch auf die Katalysatorschüttung trifft, d.h. $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{ein}} = 3$, ist am Reaktoraustritt bei Umsätzen kleiner 80% weniger DME vorhanden als es dem Gleichgewicht entspricht. Dies ist nicht auf die hier dargestellten Messungen beschränkt – unabhängig von Zeolith, Binder und sonstigen Reaktionsbedingungen konnte im Prinzip bei keiner Messung Gleichgewicht über den gesamten Umsatzbereich beobachtet werden. Je weniger aktiv ein Katalysator bei der Reaktion zu Kohlenwasserstoffen ist, desto näher kommt das Verhältnis von DME zu Methanol an das Gleichgewicht heran.

Bei der Diskussion der Selektivitäten wurde gezeigt, dass DME und Methanol eine unterschiedliche Aktivität bei der Methylierung von Olefinen aufweisen. Daher müssen bei der Diskussion von Abweichungen in der Selektivität stets auch unterschiedliche DME-Konzentrationen als Ursache in Betracht gezogen werden. Diagramme wie in Abb. 5.5b werden daher in den folgenden Abschnitten noch des Öfteren in die Diskussion einbezogen.

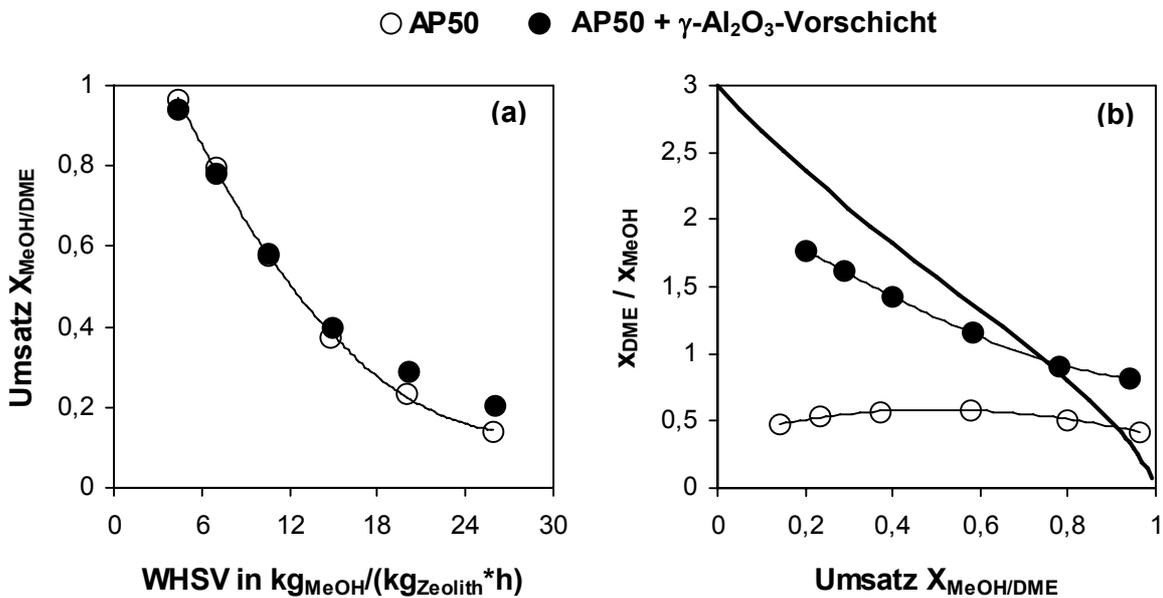


Abb. 5.5: Einfluss der Eduktzusammensetzung auf a) Aktivität und b) $(x_{DME}/x_{MeOH})_{aus}$ als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ an AP50 bei 320°C; $(x_{DME}/x_{MeOH})_{ein} = 0$ (ohne Vorschicht aus γ -Al₂O₃-Extrudaten) bzw. 3 (mit Vorschicht aus 4 g γ -Al₂O₃-Extrudaten); dicke Linie in Abb. b: $(x_{DME}/x_{MeOH})_{GGW}$

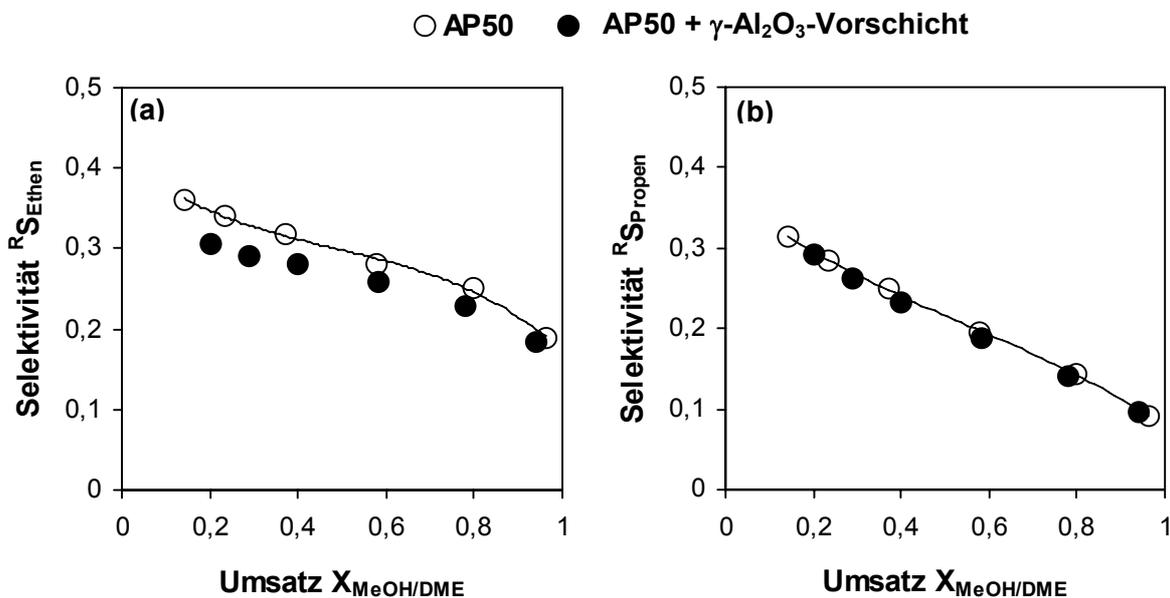


Abb. 5.6: Einfluss der Eduktzusammensetzung (s. Abb. 5.5) auf die a) Ethen- und b) Propenselektivität als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ an AP50 bei 320°C

5.4 Einfluss der charakteristischen Länge

Die charakteristische Länge eines Katalysatorformkörpers ist definiert als das Volumen bezogen auf die geometrische (äußere) Oberfläche. Bei den hier präsentierten Ergebnissen werden zylindrische Vollextrudate (Durchmesser: 2 mm, Länge: 5 mm) mit zerkleinerten Extrudaten („Split“, Siebfraktion: 0,3-0,7 mm) verglichen. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel mit einem Durchmesser von 0,5 mm ergibt sich für den Split eine charakteristische Länge von 0,08 mm; die Vollextrudate weisen einen Wert von 0,42 mm auf. Durch die Zerkleinerung des Katalysators werden die Diffusionswege verkürzt, wodurch innere Stofftransporthemmungen abgebaut werden. Eine weitere Möglichkeit, die Stofftransporteigenschaften eines porösen Katalysators zu beeinflussen, bietet die Variation der Porengröße. Dieser Punkt wird im Zusammenhang mit dem Einfluss der verschiedenen Binder diskutiert (Abschnitt 5.6).

Aktivität

Eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Porendiffusion liegt vor, wenn die chemische Reaktion mit so hoher Geschwindigkeit abläuft, dass die Edukte bereits in einer äußeren Schicht des Katalysators abreagieren. Im Extremfall findet Reaktion nur auf der äußeren Katalysatoroberfläche statt (Abschnitt 2.5.3). Reaktion bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die Abreaktion von Methanol und DME. Davon unbeeinflusst diffundieren Reaktionsprodukte auch in das restliche Katalysatorvolumen, wo sie in Sekundärreaktionen (Abschnitt 2.6.4) weiterreagieren können. Die experimentelle Überprüfung auf Porendiffusionslimitierung wird in der Regel durch das Zerkleinern des Katalysators realisiert, was so lange fortgesetzt wird, bis keine Steigerung des Umsatzes bei gleicher Raumgeschwindigkeit bzw. WHSV mehr auftritt. Wird dies bei Zeolithkatalysatoren in der MTO-Reaktion durchgeführt, lässt sich allerdings ein entgegengesetztes Verhalten beobachten. Das Zerkleinern des Katalysators führt, vor allem bei mittleren und kleinen Umsätzen, zu einer deutlichen Verringerung der Aktivität (Abb. 5.7a). Dies wurde bereits in der Vorgängerarbeit von Mäurer mit γ - Al_2O_3 -gebundenem ZEO30 bei 320°C beobachtet [6]. Hier wurden die Messungen mit einem anderen Zeolith (ZEO50) sowie AlPO_4 als Binder durchgeführt. Das geschilderte Verhalten ist zudem nicht auf 320°C beschränkt, sondern wurde auch bei 425°C beobachtet. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass es sich um ein prinzipielles Phänomen handelt, das in der Natur der MTO-Reaktion liegt. Die Erklärung steht im Einklang mit dem Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus. Danach spielen aromatische Kohlenwasserstoffe die entscheidende Rolle für die Umsetzung von Methanol bzw. DME (Abschnitt 2.6.5). Durch das Zerkleinern der Extrudate und die damit einhergehende Erhöhung der äußeren Katalysatoroberfläche werden die Aromaten vermehrt „ausgewaschen“. Die verringerte stationäre Konzentration im Kataly-

sator hat eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Diese Erklärung wird durch den Vergleich von Messungen mit einer Split- bzw. Extrudatfraktion gestützt, bei denen der Durchfluss jeweils für kurze Zeit unterbrochen wurde. Mäurer beobachtete, dass die Aktivität des Splits und der Extrudate, direkt nach einer zehnminütigen Unterbrechung des Durchflusses, identisch waren [6]. Die Aktivität der Splitschüttung fiel jedoch sehr schnell wieder unter die der Extrudate. Nach einer weiteren Durchflussunterbrechung waren die Aktivitäten wiederum identisch. Während der Durchflussunterbrechung sind Edukte und Produkte im Reaktor eingeschlossen und es findet weiterhin Reaktion statt. Der KW-Pool in der Splitschüttung wird somit wieder „aufgefüllt“ was bei erneuter Durchströmung zu der identischen Ausgangsaktivität wie bei den Extrudaten führt.

Durch die Verkleinerung der charakteristischen Länge sind folglich zwei entgegengesetzte Auswirkungen auf die Aktivität möglich – eine Erniedrigung durch die Auswaschung der Aromaten und für den Fall, dass Porendiffusionslimitierung vorliegt, eine Erhöhung aufgrund des Abbaus von Stofftransporthemmungen bezüglich Methanol und DME. Aufgrund der beiden sich überlagernden Effekte ist es somit nicht möglich, über die Variation der charakteristischen Länge zu prüfen, ob das komplette Katalysatorvolumen für die Reaktion genutzt wird. Die Ergebnisse in Abschnitt 5.6, wo es um den Einfluss der verschiedenen Binder geht, erlauben jedoch Rückschlüsse auf Stofftransporthemmungen. Dort werden auch Ergebnisse der rechnerischen Abschätzung über die so genannte Weisz-Zahl miteinbezogen.

Olefinselektivität

Auch für die Selektivitäten (Abb. 5.7b-d) scheinen zwei gegensätzliche Auswirkungen der Verkleinerung der charakteristischen Länge zu bestehen. Die kürzeren Diffusionswege bewirken, analog zur Auswaschung der für die Aktivität bedeutenden Aromaten, einen beschleunigten Abtransport der Olefine. Dadurch wird ein geringerer Anteil an Olefinen in Sekundärreaktionen weiter umgesetzt. Dies wurde beispielsweise auch von Patcas gezeigt [122]. In dieser Arbeit wurden nur wenige Lagen Zeolithkristalle auf Schwammträger aufgebracht, sodass der Diffusionsweg für die Olefine praktisch nur aus den Abmessungen der Zeolithkristalle bestand. Die Olefinselektivitäten konnten im Vergleich zu Extrudaten erheblich gesteigert werden. Der zweite Einflussfaktor ist das Konzentrationsverhältnis von DME zu Methanol. DME ist aktiver bei der Reaktion mit Olefinen als Methanol, was bereits in Abschnitt 5.3 diskutiert wurde. Durch den mit sinkendem Umsatz zunehmenden Aktivitätsunterschied zwischen Extrudat- und Splitschüttung ändert sich auch das Verhältnis aus Bildung und Abreaktion von DME. Bei dem weniger aktiven Split hat die Reaktion von Methanol zu DME mehr Zeit, sich dem Gleichgewicht anzunähern (Abb. 5.8). Bei hohen Umsätzen ist das Ver-

hältnis $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{aus}}$ noch nahezu identisch; erst ab einem Umsatz von ca. 80% trennen sich die Kurven und die des Splits liegt deutlich über der Kurve der Extrudate, d.h. die DME-Konzentration im Split ist bei konstantem Umsatz höher als in den Extrudaten. Dies entspricht auch genau dem Umsatzbereich, in dem die Ethenselektivität des Splits unter die der Extrudate fällt (Abb. 5.7c), d.h. der Split büßt hier seinen Vorteil ein, da der positive Effekt des schnelleren Abtransports der Olefine durch die vermehrte Methylierung aufgrund höherer DME-Konzentrationen zunichte gemacht wird. Die Propenselektivität (Abb. 5.7d) ist beim Split hingegen über den gesamten Umsatzbereich höher als bei den Extrudaten. Dies liegt wiederum daran, dass Propen das Produkt der Methylierung von Ethen ist, was den Verlust von Propen kompensiert.

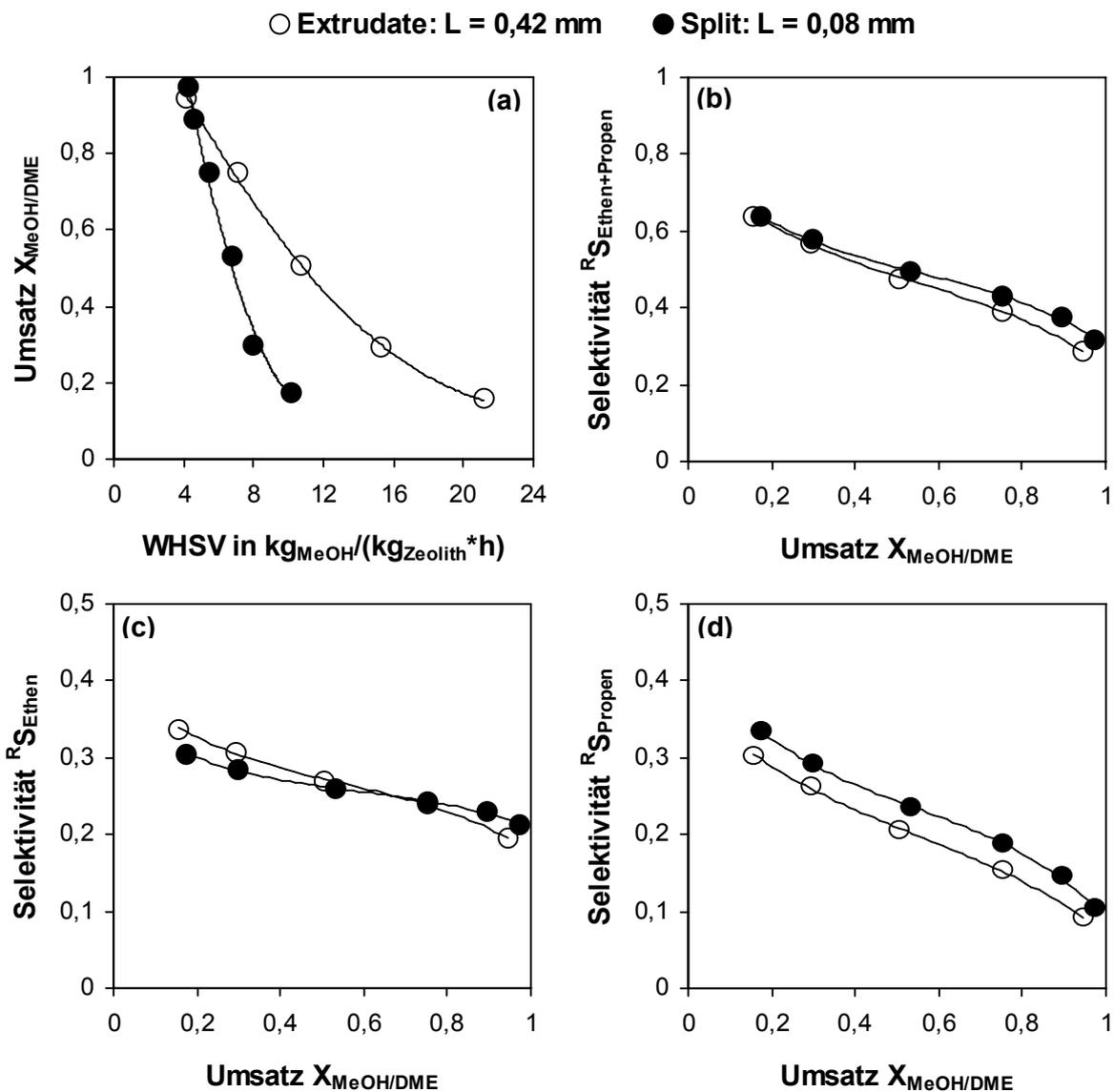


Abb. 5.7: Einfluss der charakteristischen Länge L auf Aktivität (a) und Olefinselektivität als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (b: Summe Ethen und Propen, c: Ethen, d: Propen); Kontakt AP50 bei 320°C

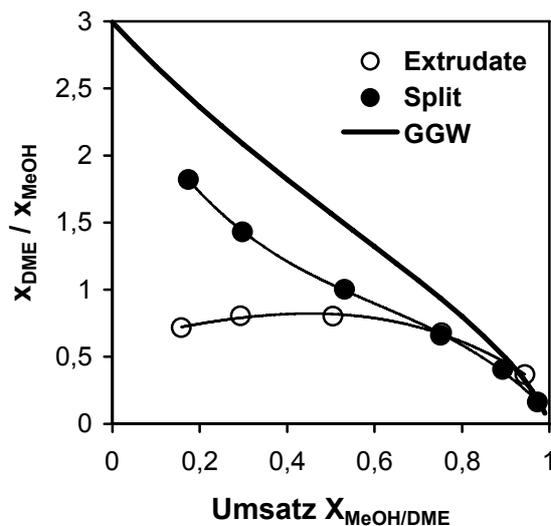


Abb. 5.8: Einfluss der charakteristischen Länge L (Extrudate: $L = 0,42$ mm, Split: $L = 0,08$ mm) auf das Stoffmengenverhältnis von DME zu Methanol am Reaktorausgang in Abhängigkeit vom Umsatz $X_{\text{MeOH/DME}}$; Kontakt AP50 bei 320°C

5.5 Einfluss der Dichte an sauren Zentren

Durch eine Reduzierung der Dichte an sauren Zentren sollten höhere Olefinselektivitäten erzielt werden. Hinweise, dass dies prinzipiell möglich ist, sind in der Literatur zu finden (Abschnitt 2.6.7). Die Hypothese war, dass sich dadurch das Verhältnis aus Transportgeschwindigkeit der Olefine aus den Zeolithkristallen zur Geschwindigkeit deren Weiterreaktion in Sekundärreaktionen steigern lässt. Die Dichte an sauren Zentren kann prinzipiell auf drei Arten reduziert werden. Entweder der Zeolith wird nur einem unvollständigen Ionenaustausch (durch Protonen) unterzogen oder es wird ein Zeolith eingesetzt, der herstellungsbedingt bereits einen geringeren Al-Gehalt (höheres Si/Al-Verhältnis) aufweist. Die dritte Möglichkeit ist eine teilweise Dealuminierung, d.h. die Entfernung von Aluminium aus dem Zeolithgitter, was beispielsweise durch die Behandlung mit Wasserdampf in Kombination mit hohen Temperaturen oder den Einsatz von Säuren erreicht werden kann. Die Dealuminierung wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Für die Diskussion wird Kontakt AP50 in vollständig (AP50c) bzw. teilweise (AP50b) ionengetauschtem Zustand herangezogen (NH_3 -TPD-Messungen: Abb. 5.9). Um den Einfluss des Si/Al-Verhältnisses zu beurteilen sind in den folgenden Diagrammen zusätzlich Messungen mit vollständig ionengetauschtem AP250 enthalten. Die beiden Zeolithe ZEO50 und ZEO250 haben eine nahezu identische Kristallgröße, woraus in Kombination mit AlPO_4 als Binder identische Porengrößen der Matrix resultieren (Tab. 4.1). AlPO_4 wurde als Binder gewählt, da im Gegensatz zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ keine

Aluminierung stattfindet und somit die gebundenen Zeolithe auch tatsächlich das ursprüngliche Si/Al-Verhältnis aufweisen (Abschnitt 4.5.3). Darüber hinaus wird bei höheren Temperaturen an der AlPO_4 -Matrix kein Methan gebildet (Abschnitt 5.6.5). Die beobachteten Abweichungen sollten sich demnach tatsächlich auf den Einfluss der Dichte an sauren Zentren zurückführen lassen.

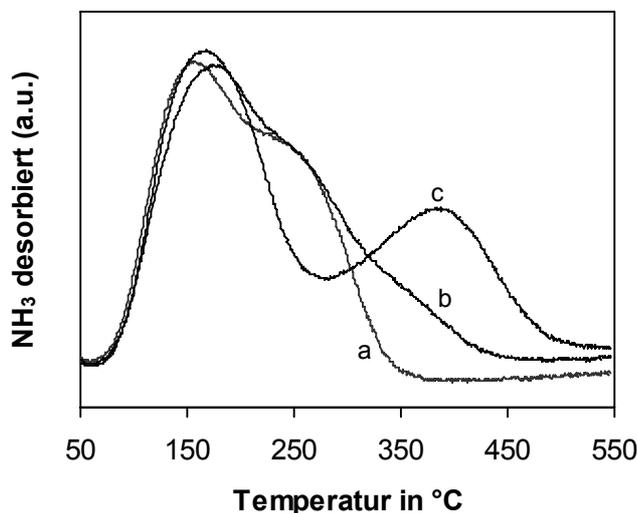


Abb. 5.9: NH_3 -TPD-Spektren von AP50 mit unterschiedlichem Austauschgrad; nach dem a) ersten, b) zweiten und c) vierten Austausch-Kalzinier-Schritt

5.5.1 Aktivität und DME/Methanol-Verhältnis

Die Aktivität in der MTO-Reaktion korreliert direkt mit den brønsted-sauren Zentren. Die NH_3 -TPD-Messung nach dem ersten Ionenaustausch (AP50a) zeigt noch keine sauren Zentren an (Abb. 5.9); dementsprechend war der Kontakt auch nicht katalytisch aktiv. Selbst nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 500°C , konnte kein Methanolumsatz beobachtet werden. AP50b und AP250 sind aufgrund der jeweils geringeren Dichte an sauren Zentren weit weniger aktiv als AP50c (Abb. 5.11a, Abb. 5.12a). Beide weisen einen ähnlichen Aktivitätsverlauf auf, was auf eine vergleichbare Azidität schließen lässt.

Die höhere Aktivität von AP50c im Vergleich zu AP50b bzw. AP250 macht sich, insbesondere bei 320°C , im Stoffmengenverhältnis von nicht umgesetztem DME und Methanol $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{aus}}$ bemerkbar (Abb. 5.10a). Bei AP50c werden DME und Methanol schneller verbraucht – für die Gleichgewichtsreaktion bleibt somit weniger Zeit, DME zu bilden, was zu einer geringeren DME-Konzentration führt. Bei 425°C sind die Unterschiede nicht mehr so groß und die DME/MeOH-Verhältnisse sind insgesamt niedriger (Abb. 5.10b). Insbesondere AP50b und AP250 sind im Vergleich zu 320°C sehr viel weiter vom Gleichgewicht entfernt. Dies deutet auf eine stärkere

Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu Kohlenwasserstoffen im Vergleich zur Gleichgewichtsreaktion zwischen Methanol und DME hin. Die DME/MeOH-Verhältnisse wurden hier so ausführlich dargestellt, da sie im nächsten Abschnitt für die Diskussion der Selektivitäten von Bedeutung sind.

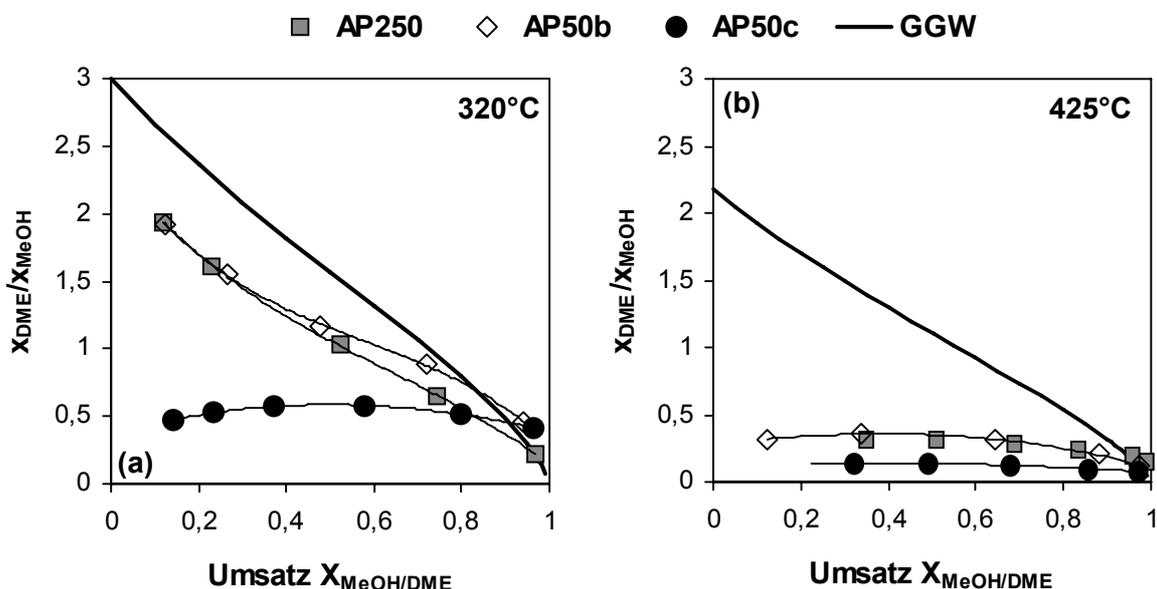


Abb. 5.10: Stoffmengenverhältnisse von DME zu Methanol am Rektorausgang als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ für AP50b, AP50c und AP250 bei a) 320°C und b) 425°C; TPD-Spektren von AP50b und AP50c: siehe Abb. 5.9

5.5.2 Olefinselektivität

Austauschgrad

Zunächst soll der Einfluss des Austauschgrades diskutiert werden, d.h. die Unterschiede zwischen AP50b und AP50c. Die Verringerung des Austauschgrades führt zu einer leichten Verschiebung des Ethen/Propen-Verhältnisses; die Propenselektivität ist etwas höher, dafür die Ethenselektivität etwas niedriger (320°C: Abb. 5.11c, d; 425°C: Abb. 5.12c, d). Dies ist ein ähnlicher Effekt, wie er bereits bei der Variation der charakteristischen Länge beobachtet wurde (Abschnitt 5.4). Vermutlich spielen hier wiederum zwei entgegengesetzte Einflussfaktoren eine Rolle. Im Grunde hat der verringerte Austauschgrad einen positiven Einfluss auf die Olefinselektivitäten. Die geringere Aktivität führt allerdings auch zu einem höheren DME/MeOH-Verhältnis (Abb. 5.10), das den positiven Effekt wiederum etwas abschwächt. Dieses Phänomen, wurde bereits in den Abschnitten 5.3 und 5.4 diskutiert; es beruht auf der im Vergleich zu Methanol höheren Aktivität von DME bei der Methylierung von Olefinen. Die Propenselektivität verschlechtert sich dabei nicht, da Propen bei der Methylierung von

Ethen gebildet wird. Was die Summenselektivität betrifft, heben sich bei 320°C die beiden Effekte gerade auf (Abb. 5.11b). Bei 425°C überwiegt der positive Effekt des geringeren Austauschgrades (Abb. 5.12b). Dies liegt wahrscheinlich daran, dass hier die $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{aus}}$ -Verläufe nicht so weit auseinanderdriften wie bei 320°C und sich außerdem insgesamt auf einem niedrigeren Niveau bewegen (Abb. 5.10).

Es sei erwähnt, dass mit AlPO_4 -gebundenem ZEO30 ein sehr viel größerer Einfluss des Austauschgrades beobachtet werden konnte (Anhang 8.4.3). Bei 320°C waren bei dem teilweise ionengetauschten Kontakt sowohl die Ethen- als auch die Propenselektivität bis zu 5% höher.

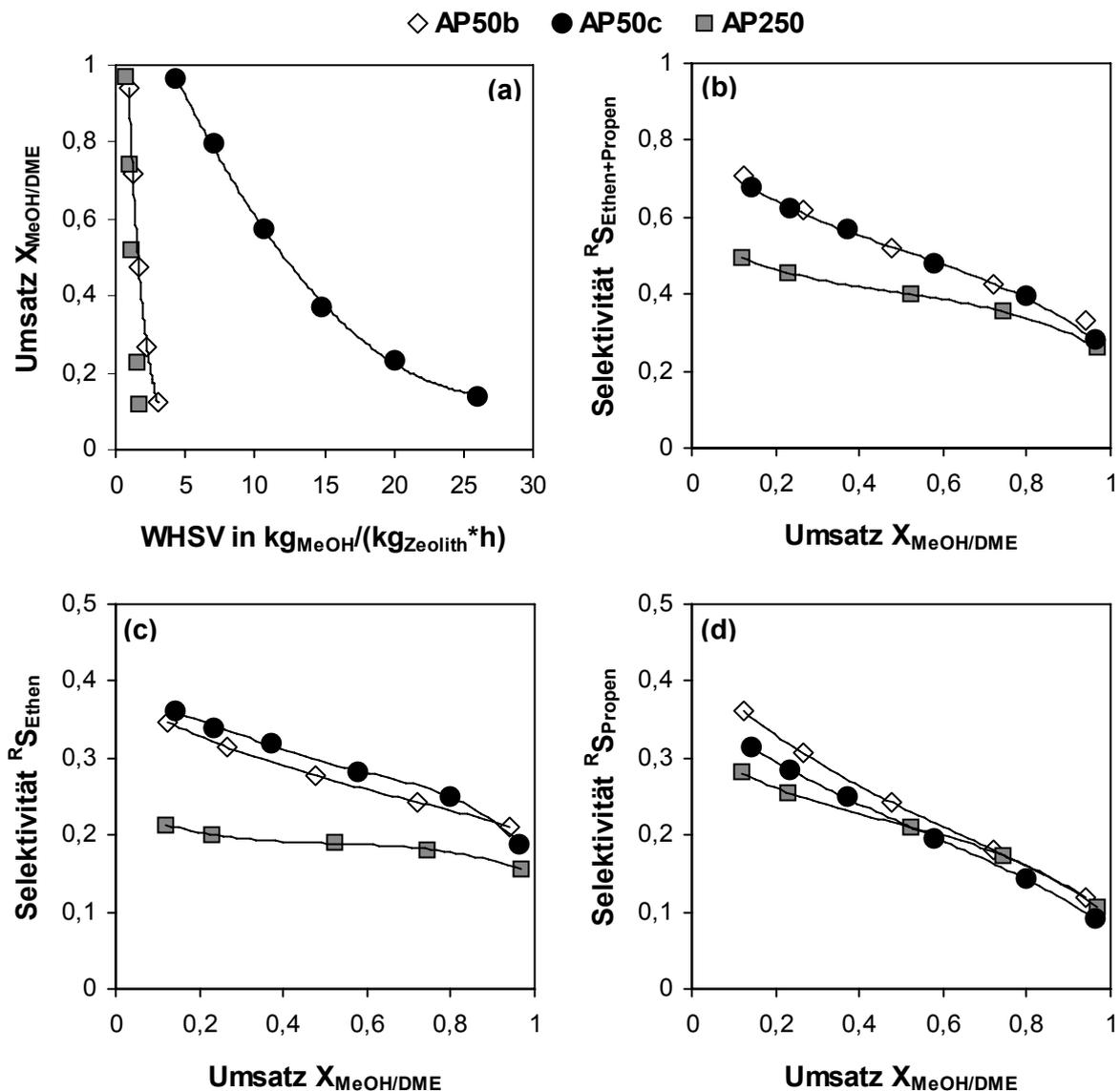


Abb. 5.11: Einfluss der Dichte an sauren Zentren bei 320°C auf Aktivität (a) und Selektivität als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (b: Summe Ethen und Propen, c: Ethen, d: Propen); Variation über den Austauschgrad (AP50b – AP50c, TPD-Spektren: s. Abb. 5.9) und das Si/Al-Verhältnis (AP250 – AP50c, Si/Al = 250 bzw. 50)

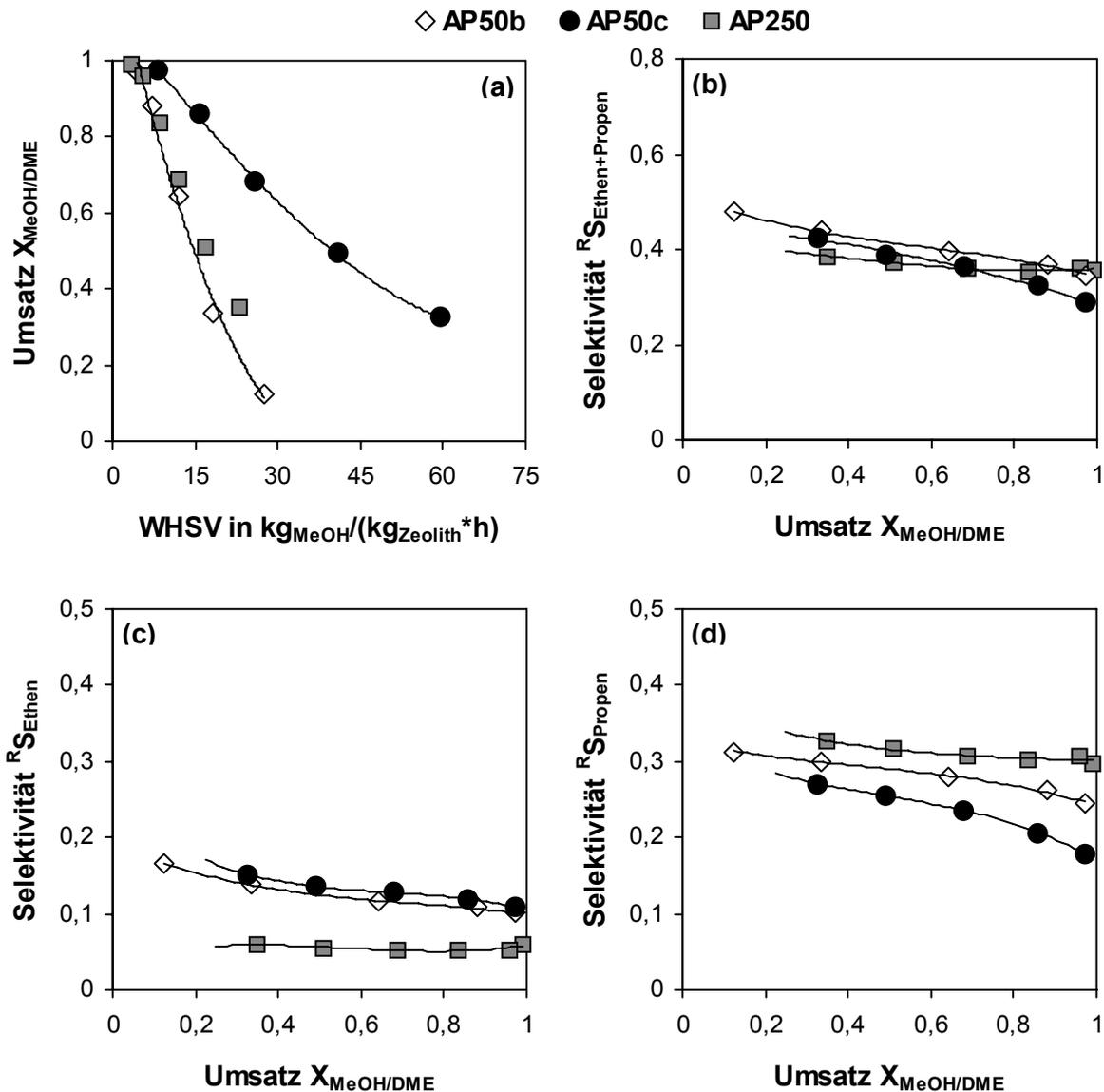


Abb. 5.12: Einfluss der Dichte an sauren Zentren bei 425°C auf Aktivität (a) und Selektivität als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (b: Summe Ethen und Propen, c: Ethen, d: Propen); Variation über den Austauschgrad (AP50b – AP50c, TPD-Spektren: s. Abb. 5.9) und das Si/Al-Verhältnis (AP250 – AP50c, Si/Al = 250 bzw. 50)

Si/Al-Verhältnis vs. Austauschgrad

Der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses (Vergleich AP50c – AP250; Si/Al = 50 bzw. 250) soll immer auch in Relation zum Einfluss der Variation des Austauschgrades diskutiert werden, da dies zusätzliche Schlussfolgerungen erlaubt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird sehr schnell deutlich, dass sich ein Zeolith mit geringem Al-Gehalt anders verhält als ein Zeolith mit höherem Al-Gehalt, der aber durch einen unvollständigen Ionenaustausch eine vergleichbare Azidität besitzt. Dies ergibt sich aus den grundlegend unterschiedlichen Ergebnissen mit AP250 und AP50b.

Zunächst sollen nur die Ergebnisse bei 320°C betrachtet werden. Während bei der Variation des Austauschgrades (AP50b – AP50c) dieselbe Summenselektivität zu Ethen und Propen erzielt wird, hat ein höheres Si/Al-Verhältnis eine um bis zu 20% schlechtere Selektivität zur Folge (AP250 – AP50c, Abb. 5.11b). Dies liegt hauptsächlich an einer viel niedrigeren Ethenselektivität (Abb. 5.11c); die Propenselektivität fällt erst mit sinkendem Umsatz unter die von AP50c (Abb. 5.11d). Die höheren DME-Konzentrationen bei AP250 im Vergleich zu AP50c können nicht die Erklärung für die schlechten Selektivitäten sein, da die $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{aus}}$ -Verläufe bei AP50b nahezu identisch sind (Abb. 5.10). Es muss demnach noch einen weiteren Einflussfaktor geben, der für die deutlich niedrigere Olefinselektivität von AP250 verantwortlich ist. Eine plausible Erklärung wäre, dass die Stärke der sauren Zentren vom Al-Gehalt abhängt. Darauf deuten auch schon die Beobachtungen beim Ionenaustausch AlPO_4 -gebundener Kontakte hin (Abschnitt 4.5.1). Wie in Abschnitt 2.4.1 dargestellt, gibt es dazu in der Literatur allerdings unterschiedliche Auffassungen. Unter der Annahme, dass die Säurestärke mit abnehmendem Al-Gehalt zunimmt, lassen sich die beobachteten Selektivitätsverläufe vollständig erklären. Sekundärreaktionen wie beispielsweise die Methylierung oder auch Oligomerisierungen von Olefinen werden nicht nur von der Dichte, sondern auch von der Stärke der sauren Zentren beeinflusst. Mit zunehmender Säurestärke laufen diese Reaktionen schneller ab. An den stärkeren sauren Zentren von AP250 scheint insbesondere die Methylierung von Olefinen mit höherer Geschwindigkeit als bei AP50b und AP50c abzulaufen. Dies erklärt auch, dass sich die Selektivitätsunterschiede mit abnehmendem Umsatz, d.h. steigender Methanol- bzw. DME-Konzentration, verstärken. Unter den beschleunigten Methylierungsreaktionen leidet vor allem die Ethenselektivität, da Propen aus Ethen nachgebildet wird. Dies wurde bereits mehrfach an anderer Stelle diskutiert.

Auch bei 425°C ist die Ethenselektivität an AP250 deutlich geringer als an AP50b und AP50c (Abb. 5.12c). Allerdings ist die Propenselektivität höher (Abb. 5.12d); in Summe (Ethen + Propen) gibt es somit keinen so großen Selektivitätsunterschied wie bei 320°C (Abb. 5.11b und Abb. 5.12b). In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, dass Crackreaktionen bei 320°C noch keine, bei 425°C hingegen eine große Rolle spielen, insbesondere für Propen als Hauptcrackprodukt. Die höhere Säurestärke von AP250 hat demnach nicht nur Nachteile wie bei 320°C – an den stärkeren sauren Zentren von AP250 laufen bei 425°C auch Crackreaktionen beschleunigt ab.

Fazit

Die Frage, ob eine reduzierte Dichte an sauren Zentren die Olefinselektivitäten positiv beeinflusst, lässt sich nicht pauschal beantworten. Es stellte sich heraus, dass es einen Unterschied macht, ob die Reduzierung durch einen Zeolith mit geringerem Al-Gehalt

oder durch einen unvollständigen Ionenaustausch realisiert wird. Letzteres hat einen positiven Einfluss auf die Olefinselektivitäten, der aber aufgrund höherer DME-Konzentrationen wieder etwas abgeschwächt wird. Vieles deutet darauf hin, dass die Stärke der sauren Zentren mit abnehmendem Al-Gehalt zunimmt. Bei tiefen Temperaturen ist dies von Nachteil, da im Wesentlichen die Weiterreaktion von Olefinen beschleunigt wird. Mit steigender Temperatur wird die höhere Säurestärke für die Propenselektivität zum Vorteil da dann auch Crackreaktionen mit Propen als Hauptprodukt mit höherer Geschwindigkeit ablaufen.

5.6 Einfluss des Binders

Die katalytischen Eigenschaften technischer Zeolithkatalysatoren können erheblich von den Eigenschaften des Binders beeinflusst werden (Abschnitt 2.5.3). In diesem Abschnitt werden insbesondere folgenden Fragestellungen diskutiert:

- Welchen Einfluss hat die Porengröße¹⁾ (Tab. 5.1) und damit die Diffusionsgeschwindigkeit von Edukten und Produkten in der Matrix?
- Welchen Einfluss hat die Aluminierung bei γ -Al₂O₃-gebundenen Zeolithen?
- Besitzen die verwendeten Binder eine katalytische Eigenaktivität? Insbesondere sollte untersucht werden, wie sich die Binder hinsichtlich der unerwünschten Bildung von Methan verhalten.

Tab. 5.1: Mittlere Porendurchmesser (in nm) von Kontakten mit den Zeolithen ZEO50 und ZEO250 und verschiedenen Bindern; Porengrößenverteilung s. Abschnitt 4.2

	γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂	AlPO ₄
ZEO50	11,6	35,6	333,7
ZEO250	11,4	32,7	332,8

¹⁾ Es sei angemerkt, dass neben der Porengröße auch die Porosität des Katalysators den Stofftransport beeinflusst. Die Porosität SiO₂-gebundener Kontakte ist ca. 10% höher als die Porosität der entsprechenden Katalysatoren mit AlPO₄ bzw. γ -Al₂O₃ als Binder (Abschnitt 4.2, Tab. 4.1). Allerdings überwiegt hier für die Stofftransporteigenschaften der Einfluss der Porengröße. Dies zeigte sich bei der Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten (Anhang 8.1); im Weiteren wird deshalb lediglich vom Einfluss der Porengröße die Rede sein.

5.6.1 Aktivität

Eine Beeinflussung der Aktivität ist durch die Bildung zusätzlicher saurer Zentren beim Binden mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aluminierung) und bei allen Bindern durch Stofftransporteinflüsse aufgrund unterschiedlicher Porengrößen denkbar. Ein beschleunigter Stofftransport durch größere Poren könnte dabei einen ähnlichen Effekt haben wie die Reduzierung der charakteristischen Länge (Abschnitt 5.4). Dort kam es zu einer vermehrten Auswaschung der autokatalytisch wirksamen Aromaten und infolgedessen zu einer verringerten Aktivität (vgl. KW-Pool-Mechanismus, Abschnitt 2.6.5). Andererseits könnten durch größere Poren auch potenziell vorhandene Stofftransporthemmungen reduziert werden, was wiederum einen aktivitätssteigernden Effekt hätte.

Das Vorhandensein bzw. das Ausmaß an Stofftransportlimitierung wurde rechnerisch über die Weisz-Zahl abgeschätzt (Anhang 8.1). In dieser Kennzahl sind nur die Daten der reaktionstechnischen Messungen (Verweilzeit und Umsatz) sowie der aus Korrelationen berechnete Porendiffusionskoeffizient enthalten. Die Ergebnisse für die hier diskutierten Kontakte sind in Tab. 5.2 zusammengefasst; angegeben ist der aus der Weisz-Zahl iterativ berechnete Porennutzungsgrad. Dieser ist definiert als der Quotient aus effektiver (tatsächlicher) Reaktionsgeschwindigkeit und maximal möglicher Reaktionsgeschwindigkeit. Letztere wird beobachtet, wenn das komplette Katalysatorvolumen mit Edukt gesättigt ist. Aus der Definition ergeben sich somit Werte zwischen 0 und 1. Es ist jeweils ein Bereich für den Porennutzungsgrad angegeben, da die Weisz-Zahl für jeden Messpunkt einzeln, unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung berechnet wurde, was mehr oder weniger gut zutrifft (s. auch Anhang 8.1.3). Die Berechnung diente lediglich zur groben Orientierung, in welchem Bereich die Reaktion abläuft. Wie sich aber zeigen wird, stimmen die berechneten Werte sehr gut mit der Interpretation der experimentellen Ergebnisse überein. Außerdem vermitteln die Werte einen Eindruck davon, wie der Porennutzungsgrad durch Temperatur, Zeolithazidität und Porengröße beeinflusst wird.

Tab. 5.2: Berechnete Porennutzungsgrade (siehe Anhang 8.1) unterschiedlich gebundener ZEO50- und ZEO250-Kontakte bei 320°C und 425°C

Kontakt	320°C	425°C
AP50	0,82-0,95	0,66-0,73
SO50	0,69-0,86	-
AO50	0,25-0,37	0,10-0,12
AP250	0,96-1,00	0,75-0,86
SO250	0,92-0,99	0,55-0,84
AO250	0,70-0,88	0,19-0,33

Zeolith ZEO450

In Abschnitt 4.5.3 wurde aus NH_3 -TPD-Messungen auf den Einbau von Aluminium in das Zeolithgitter und damit auf die Bildung zusätzlicher saurer Zentren bei der Verwendung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder geschlossen. Reaktionstechnische Messungen mit ZEO450, der ursprünglich einen sehr geringen Gehalt an Aluminium bzw. sauren Zentren besitzt ($\text{Si}/\text{Al} = 450$), bestätigen diese Schlussfolgerung. Mit SiO_2 und AlPO_4 als Binder konnte, trotz wiederholter Ionenaustauschvorgänge, kein aktiver Katalysator hergestellt werden. Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder gelang es hingegen einen Katalysator (AO450) herzustellen, der bereits nach einem Ionenaustausch eine vergleichbare Aktivität wie der Kontakt mit dem saureren Zeolith ZEO250 (AO250) aufweist (s. Anhang 8.4.2).

Die Reaktion an AO450 setzte sofort nach dem Umschalten von Bypass auf Reaktor ein. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Aluminierung schon im Laufe des Herstellungsprozesses stattgefunden haben muss. Allerdings gibt es Anzeichen dafür, dass die Bildung von sauren Zentren auch während der Reaktion bei höheren Temperaturen ablaufen kann. Bei 320°C wurde mit AO450 ein Umsatz von 3,1% bei einer WHSV von $0,9\text{ h}^{-1}$ gemessen. Nach der Erhöhung der Temperatur auf 425°C bei weiterlaufender Methanolzufuhr und anschließendem Abkühlen auf wiederum 320°C ergab sich bereits ein Umsatz von 11%. Die Wiederholung der Prozedur führte zu einem Umsatz von 16,9%.

Zeolith ZEO250

Bei den Kontakten mit ZEO250 ist bei 320°C die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundene Variante (AO250) am aktivsten (Abb. 5.13a), was auf die durch Aluminierung gebildeten sauren Zentren zurückzuführen ist. Ein Einfluss der Porengröße kann ausgeschlossen werden, da AP250 und SO250 annähernd die gleiche Aktivität aufweisen, obwohl die Porengrößen sehr unterschiedlich sind. Bei 425°C und 500°C ist AO250 hingegen, trotz der zusätzlichen sauren Zentren, weniger aktiv als AP250 und ungefähr genauso aktiv wie SO250 (Abb. 5.13b, c). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass bei diesen Temperaturen die Porendiffusion das Reaktionsgeschehen bereits merklich beeinflusst. Der AlPO_4 -gebundene Kontakt hat die größten Poren (334 nm) und weist die höchste Aktivität auf, da die Diffusion von Edukt beschleunigt ist. Der SiO_2 - und der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundene Kontakte besitzen ähnliche mittlere Porendurchmesser (33 bzw. 11 nm), was sich auch in den ähnlichen Aktivitätsverläufen widerspiegelt. Bei 425°C und 500°C gilt es allerdings zu beachten, dass an AO250 auch die Reaktion von Methanol bzw. DME zu Methan an der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bindermatrix zum Umsatz beiträgt, während diese Reaktion bei 320°C noch keine Rolle spielt (Abschnitt 5.6.5). Die Reaktionsgeschwindigkeit und letztendlich der Umsatz setzten sich demnach aus zwei Parallelre-

aktionen zusammen, weshalb ein Vergleich mit dem SiO_2 - bzw. AlPO_4 -gebundenen Kontakt mit Vorsicht zu genießen ist. Betrachtet man allerdings nur die Kontakte mit SiO_2 und AlPO_4 als Binder, so lässt sich feststellen, dass der Unterschied in den Aktivitätsverläufen mit steigender Temperatur zugunsten der AlPO_4 -gebundenen Variante zunimmt (Abb. 5.13a-c). Die Ursache ist, dass sich Stofftransporteinflüsse in zunehmendem Maße mit steigender Temperatur bemerkbar machen, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark (exponentiell), die Geschwindigkeit der Diffusion jedoch nur schwach von der Temperatur abhängt.

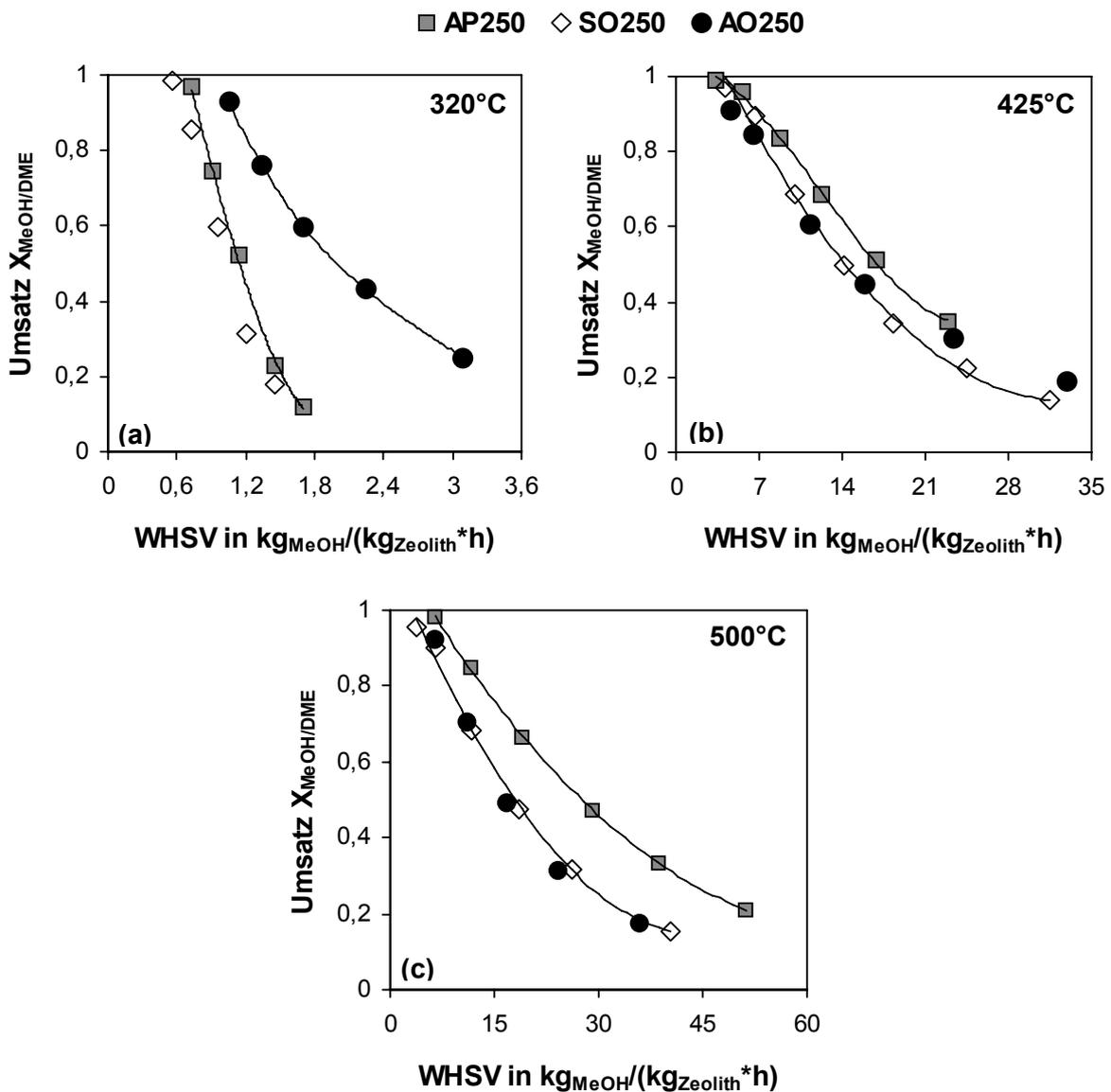


Abb. 5.13: Umsatz $X_{\text{MeOH/DME}}$ als Funktion der WHSV an ZEO250-Extrudaten mit AlPO_4 (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AO) als Binder; Messungen bei 320°C, 425°C und 500°C

Zeolith ZEO50

Bei den Katalysatoren mit dem saureren ZEO50 tritt bei 320°C bereits ein qualitativ ähnlicher Verlauf der Aktivität wie bei den ZEO250-Kontakten bei 425°C auf (vgl. Abb. 5.13b und Abb. 5.14a). Die höhere Aktivität von AO50 bei hoher Raumgeschwindigkeit ist auf die langsamere Deaktivierung im Vergleich zu AP50 bzw. SO50 zurückzuführen (Abschnitt 6.5). Da innerhalb einer Messreihe immer mit der kleinsten WHSV begonnen wurde, machen sich Deaktivierungseinflüsse besonders bei den Messpunkten mit hoher WHSV bemerkbar. Aufgrund der höheren Azidität von ZEO50 im Vergleich zu ZEO250 wird die Reaktion bereits bei 320°C von Porendiffusionslimitierung beeinflusst. Daher wird hier mit dem makroporösen AP50 die höchste Aktivität erreicht. Da Stofftransporthemmungen mit steigender Temperatur zunehmen, besitzt AP50 bei 425°C einen noch größeren Aktivitätsvorteil gegenüber AO50 (Abb. 5.14b). In diesem Fall ist der direkte Vergleich der Aktivitätsverläufe zulässig, da die Methanbildung am Binder bei AO50 selbst bei 425°C noch vernachlässigbar ist (Abschnitt 5.6.5).

Um den Einfluss der Aluminierung zu bewerten, müsste die Temperatur so weit gesenkt werden bis der Stofftransport die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr bzw. weniger limitiert, was jedoch nicht weiterverfolgt wurde. Allerdings ist bei ZEO50 ein geringerer Einfluss als bei ZEO250 zu erwarten, da ursprünglich bereits mehr saure Zentren vorhanden sind und somit deren Neubildung nicht so sehr ins Gewicht fallen dürfte.

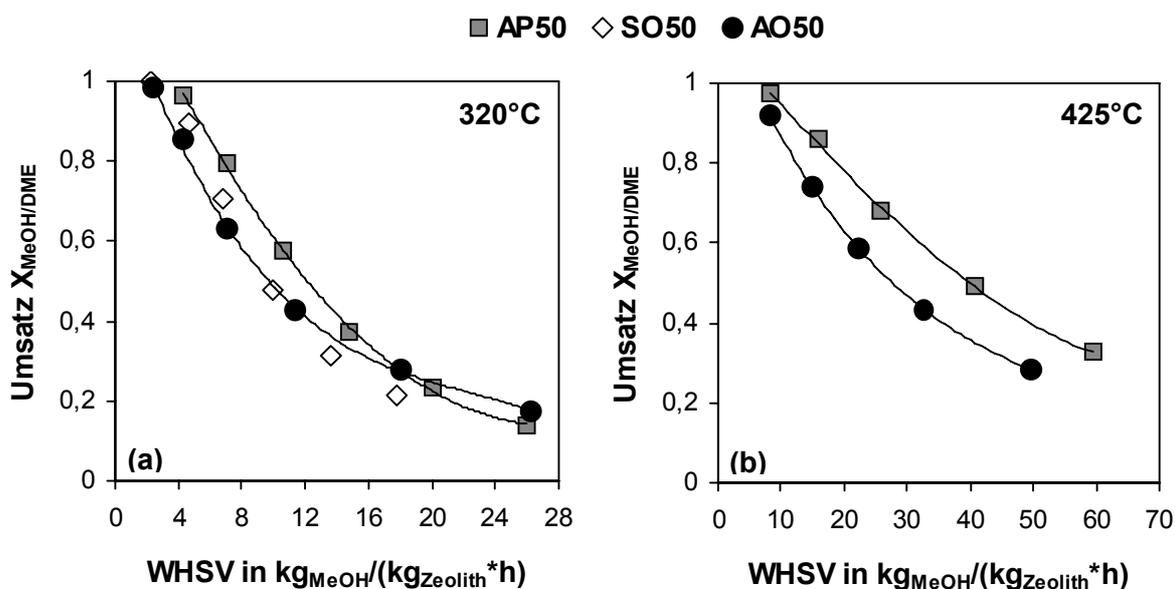


Abb. 5.14: Umsatz $X_{MeOH/DME}$ als Funktion der WHSV an ZEO50-Extrudaten mit $AlPO_4$ (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma-Al_2O_3$ (AO) als Binder; Messungen bei 320°C und 425°C

Fazit

Die Messungen belegen eindeutig, dass eine Aluminierung der Zeolithe bei der Verwendung von γ - Al_2O_3 als Binder tatsächlich stattfindet. Zu einer höheren Aktivität führt dies allerdings nur, wenn keine bzw. keine allzu starke Limitierung der Reaktion durch Porendiffusion auftritt. Wird die Reaktion durch den Stofftransport limitiert, sind hingegen Kontakte mit den größten Poren (hier: AlPO_4 -gebundene) am aktivsten. Die Interpretation der gemessenen Ergebnisse steht im Einklang mit den berechneten Weisz-Zahlen bzw. Porennutzungsgraden. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass die Beschleunigung des Stofftransportes durch größere Poren nicht zu einer Abnahme der Aktivität führt wie dies bei der Verkleinerung der charakteristischen Länge beobachtet wurde (Abschnitt 5.4). Die Porengröße scheint die stationäre Konzentration der autokatalytisch wirksamen, aromatischen Verbindungen nicht auf eine Weise zu beeinflussen, die eine geringere Aktivität zur Folge hat. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass die charakteristische Länge einen größeren Einfluss besitzt. Dies geht beispielsweise aus der Thiele-Zahl hervor, in der Reaktion und Diffusion in porösen Katalysatoren ins Verhältnis gesetzt werden (Anhang 8.1.2). Hier geht die charakteristische Länge in erster Potenz, der Porendiffusionskoeffizient nur mit der Wurzel ein. Dennoch stellt sich die Frage, warum der positive Einfluss größerer Poren (\rightarrow beschleunigter Transport Methanol/DME) stets den negativen Einfluss (\rightarrow beschleunigter Transport Autokatalysator) überwiegt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass bereits eine Grenzkonzentration an Aromaten genügt, um eine Absättigung der sauren Zentren zu erhalten. Dies würde bedeuten, dass sich die Beschleunigung des Stofftransportes erst dann negativ auf die Aktivität auswirkt, wenn eine gewisse Grenze überschritten wird, was offensichtlich bei der Verkleinerung der charakteristischen Länge der Fall ist, nicht aber bei größeren Poren.

5.6.2 DME/Methanol-Verhältnis am Reaktoraustritt

Bei der Diskussion der bisherigen Ergebnisse hat sich bereits mehrfach gezeigt, dass die DME-Konzentration einen Einfluss auf die Selektivitäten besitzt, da DME aktiver bei der Methylierung von Olefinen ist. Dies spielte immer dann eine Rolle, wenn Katalysatoren mit sehr unterschiedlicher Aktivität hinsichtlich der Kohlenwasserstoffbildung verglichen wurden, da dann das Verhältnis aus Bildung und Abreaktion von DME unterschiedlich war, was bei dem weniger aktiven Kontakt eine höhere DME-Konzentration zur Folge hatte. Bei dem hier diskutierten Einfluss der Binder besitzen die verschieden gebundenen Kontakte eines Zeolithen jeweils vergleichbare Aktivitäten. Deshalb sind die $(x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}})_{\text{aus}}$ -Verläufe auch sehr ähnlich (Abb. 5.15 u. Abb. 5.16), d.h. Abweichungen bei den Selektivitäten in den folgenden Abschnitten können auch tatsächlich dem Einfluss der Binder zugeschrieben werden.

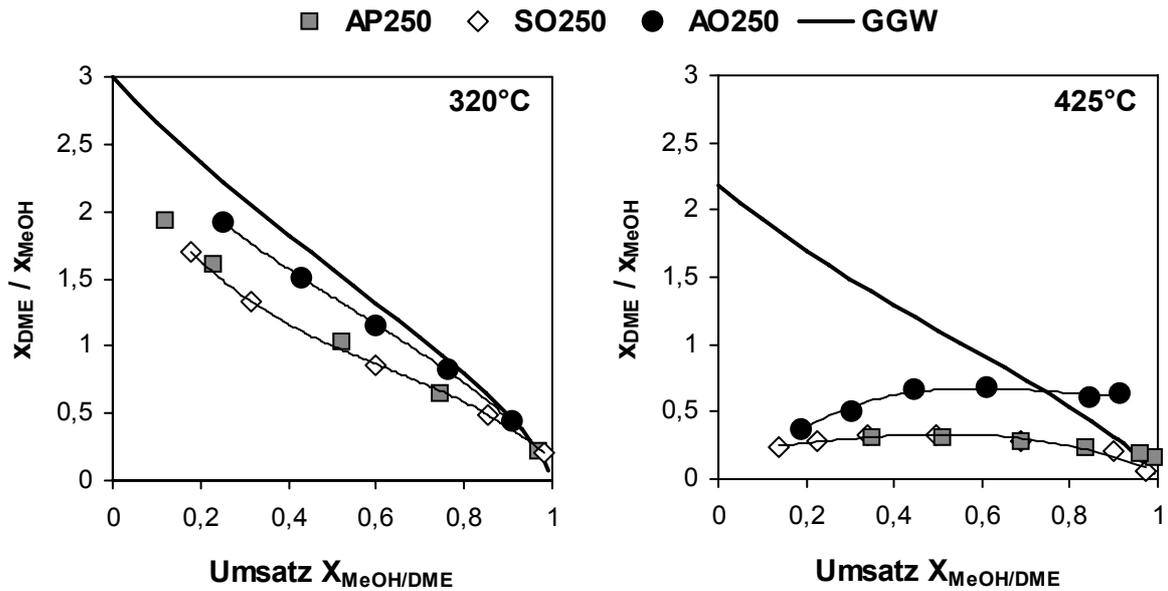


Abb. 5.15: Stoffmengenverhältnisse $(x_{DME}/x_{MeOH})_{aus}$ als Funktion des Umsatzes $x_{MeOH/DME}$ an ZEO250-Kontakten mit $AlPO_4$ (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma-Al_2O_3$ (AO) als Binder; Messungen bei 320°C und 425°C; dicke Linie entspricht dem Gleichgewicht

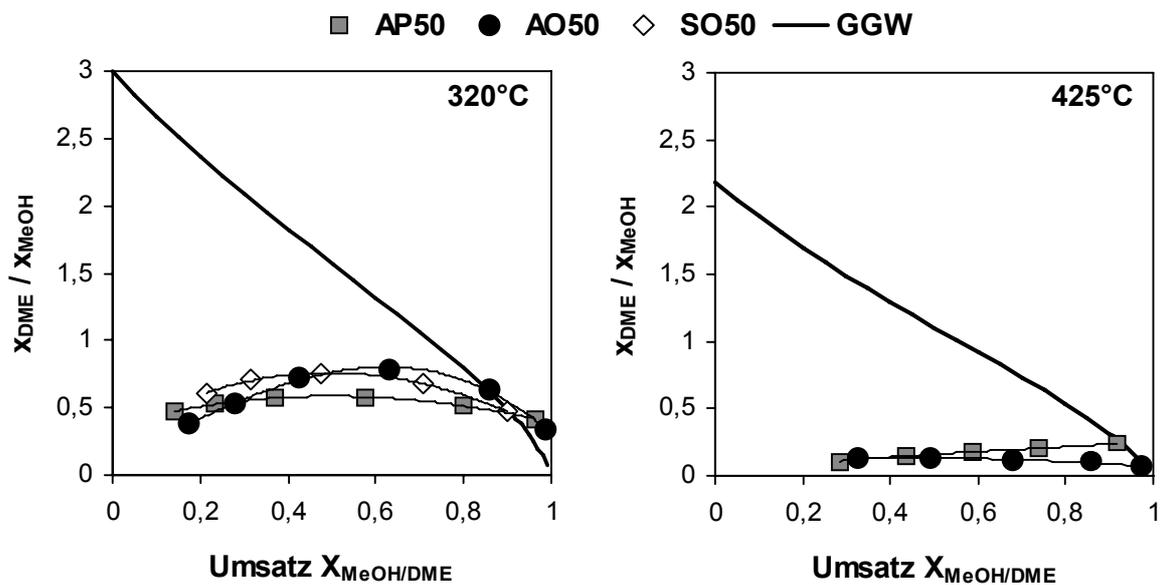


Abb. 5.16: Stoffmengenverhältnisse $(x_{DME}/x_{MeOH})_{aus}$ als Funktion des Umsatzes $x_{MeOH/DME}$ an ZEO50-Kontakten mit $AlPO_4$ (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma-Al_2O_3$ (AO) als Binder; Messungen bei 320°C und 425°C; dicke Linie entspricht dem Gleichgewicht

Bei den Kontakten mit dem weniger sauren ZEO250 kann bei Verwendung von Aluminiumoxid als Binder (AO250) sowohl bei 320°C als auch bei 425°C ein höheres DME/MeOH-Verhältnis als bei AP250 und SO250 festgestellt werden (Abb. 5.15). Dies ist auf die zusätzliche DME-Bildung an der sauren Bindermatrix zurückzuführen.

Bei den Kontakten mit dem saureren ZEO50 kann hingegen kein Einfluss der Bindermatrix mehr festgestellt werden (Abb. 5.16). Offensichtlich ist hier die Geschwindigkeit der Umsetzung von Methanol und DME zu Kohlenwasserstoffen in den Zeolithen sehr viel höher als die DME-Bildung an der Bindermatrix.

5.6.3 Einfluss der Porengröße auf die Olefinselektivität

Der Einfluss der Porengröße auf die Selektivität wird anhand des Vergleichs von AlPO_4 - und SiO_2 -gebundenen Kontakten diskutiert. Bei der Verwendung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder kommen durch die Aluminierung der Zeolithe weitere Effekte ins Spiel, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Mit AlPO_4 -gebundenen Katalysatoren ließen sich bei fast allen Messungen höhere Summenselektivitäten zu Ethen und Propen erzielen (Abb. 5.17 und Abb. 5.18). Die Ursache ist sehr wahrscheinlich der beschleunigte Abtransport von Olefinen durch die makroporöse AlPO_4 -Matrix, wodurch das Ausmaß an Sekundärreaktionen vermindert wird. Dies betrifft bei ZEO50-Kontakten sowohl die Ethen- als auch die Propenselektivität (320°C: Abb. 5.18a, b). Mit SO50 wurde bei 425°C keine Messreihe mit Variation der WHSV durchgeführt. Der Vergleich der Selektivitäten aus Langzeitmessungen zeigt jedoch, dass AP50 hier eine um ca. 4-5% höhere Summenselektivität als SO50 aufweist (ohne Abbildung). Damit ist der Effekt noch etwas größer als bei 320°C, wo lediglich 2-3% zu verzeichnen sind. Bei Kontakten mit dem weniger sauren ZEO250 sind bei 425°C und 500°C die Unterschiede geringer; außerdem ist hier nur die Propenselektivität betroffen (Abb. 5.17c-f). Bei 320°C lässt sich überhaupt kein Unterschied zwischen SiO_2 und AlPO_4 als Binder feststellen (Abb. 5.17a, b).

Die beobachteten Abweichungen sind zum Teil nicht sehr groß. Dennoch handelt es sich nicht um Messungenauigkeiten oder zufällige Ergebnisse, da viele Selektivitätsvergleiche doppelt vorliegen – aus Messreihen mit Variation der WHSV und aus Langzeitmessungen. Bei beiden Messmethoden wurden jeweils dieselben Tendenzen beobachtet. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Einfluss der Porengröße mit zunehmendem Ausmaß an Stofftransportlimitierung (höhere Temperatur und/oder Azidität der Zeolithe) größer wird. Die Porengröße scheint demnach insbesondere dann einen positiven Einfluss zu haben, wenn die Olefine in den äußeren Schichten der Extrudate gebildet werden. Wird hingegen das gesamte Extrudat für die Reaktion genutzt, erhöhen die längeren Diffusionswege die Wahrscheinlichkeit, dass die Olefine auf ihrem Weg aus dem Extrudat weiterreagieren, wodurch sich der Einfluss der Porengröße verringert.

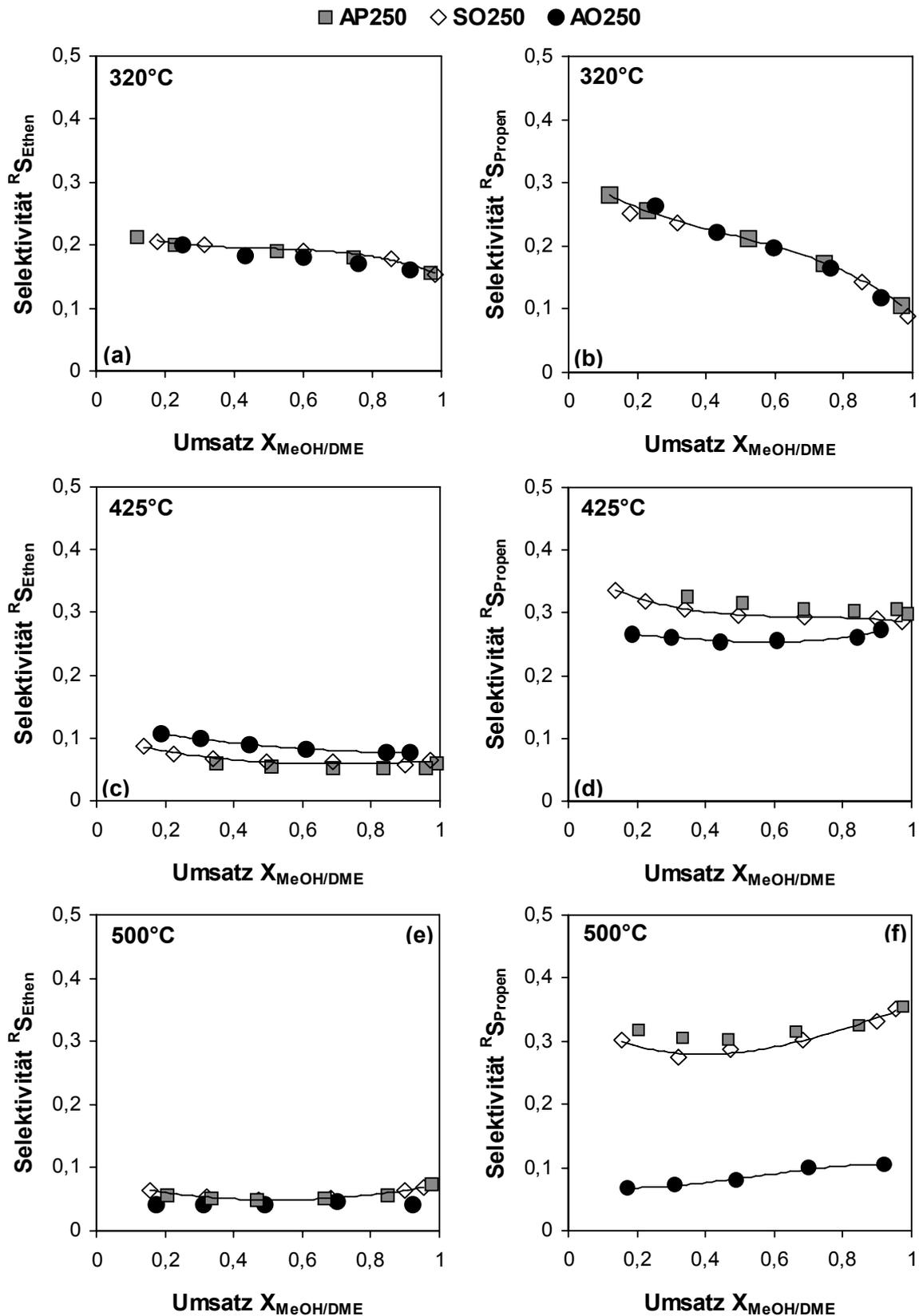


Abb. 5.17: Selektivität (links: Ethen, rechts: Propen) als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ an ZEO250-Kontakten mit AlPO_4 (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AO) als Binder; Messungen bei 320°C, 425°C und 500°C; WHSV-Bereiche s. Abb. 5.13

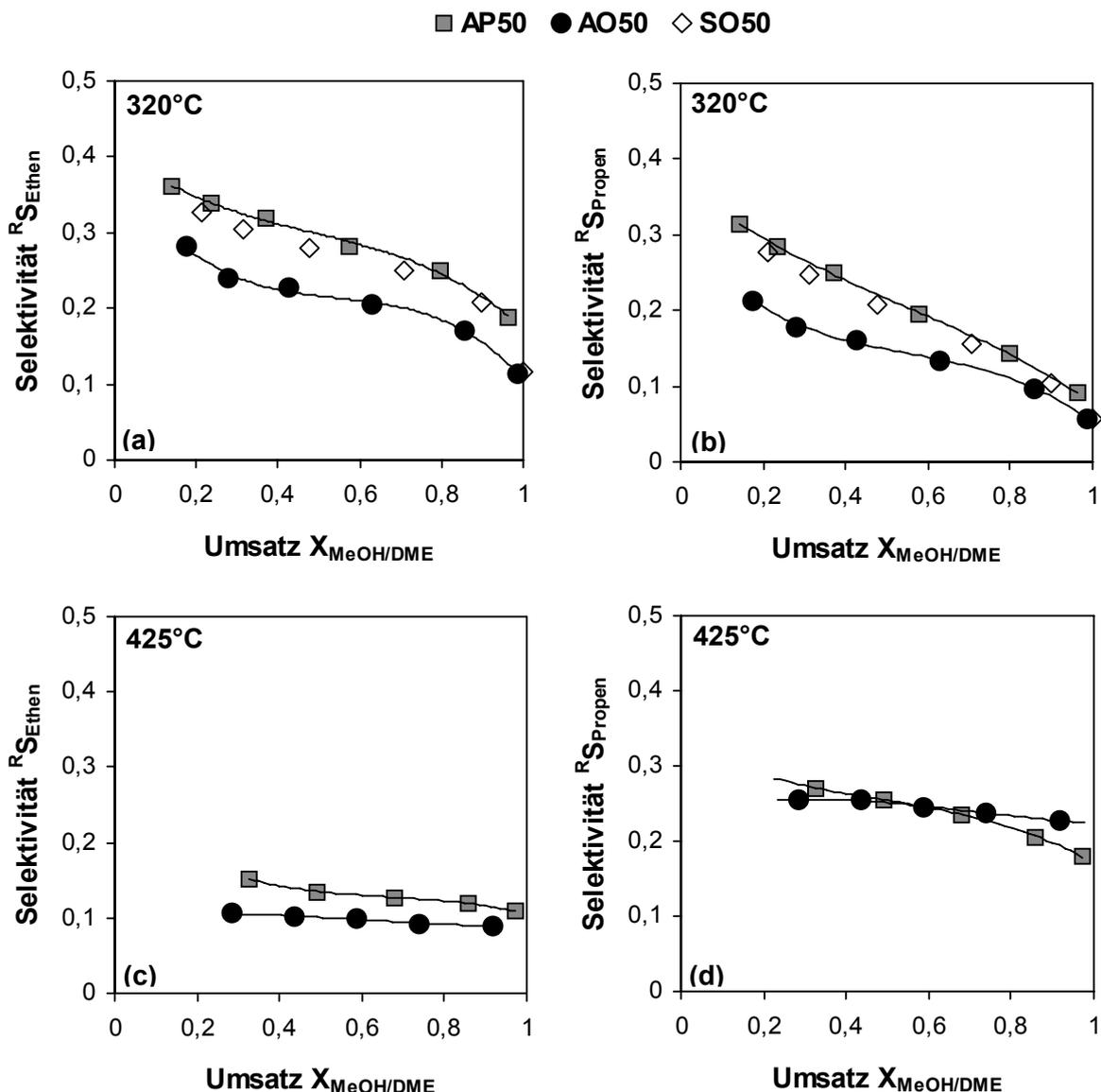


Abb. 5.18: Selektivität (links: Ethen, rechts: Propen) als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ an ZEO50-Kontakten mit AlPO_4 (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AO) als Binder; Messungen bei 320°C und 425°C; WHSV-Bereiche s. Abb. 5.14

5.6.4 Einfluss der Aluminierung auf die Olefinselektivität

Der Einfluss der Aluminierung sollte im Wesentlichen davon abhängen, wo die zusätzlichen sauren Zentren gebildet werden. In der Literatur wird überwiegend davon ausgegangen, dass die Aluminierung auf der äußeren Zeolithoberfläche bzw. in einer äußeren Schicht der Zeolithkristalle stattfindet (Abschnitt 2.4.1). Reaktionen auf der äußeren Zeolithoberfläche sind nicht den sterischen Beschränkungen, die im Inneren der Kristalle herrschen, unterworfen. Ein Beleg, dass die Formselektivität bei der MTO-Reaktion (bei 320°C) eine Rolle spielt, wurde beispielsweise von Mäurer erbracht [6]. Er untersuchte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundene Zeolithe mit sehr kleinen Kristalldurch-

messern (ca. 0,1 μm). Durch die kürzeren Diffusionswege sollte eine höhere Selektivität zu Ethen und Propen erzielt werden. Allerdings ließ sich genau das Gegenteil beobachten, d.h. es wurden deutlich weniger kurzkettige Olefine als mit ähnlich sauren, aber größeren Zeolithkristallen (0,5 bzw. 2 μm) gebildet. Die Schlussfolgerung war, dass bei kleinen Kristallen ein nicht zu vernachlässigender Anteil an unselektiven Reaktionen auf der äußeren Zeolithoberfläche abläuft, die bei dieser Partikelgröße bereits ca. 10% der Gesamtoberfläche ausmacht; die 10% sind der berechnete Wert, der von kugelförmigen Kristallen ausgeht. In der Realität ist der Anteil der äußeren Oberfläche aufgrund von Oberflächenrauigkeiten in der Regel noch größer [17]. Als Ursache für das unselektivere Verhalten von sauren Zentren auf der äußeren Zeolithoberfläche ist beispielsweise vorstellbar, dass die Seitenketten der aromatischen Reaktionszentren (Abschnitt 2.6.5), die letztendlich als Olefine abgespalten werden, mehr Platz zum Wachsen haben, sodass bereits ein größerer Anteil an längerkettigen Olefinen bei der Primärbildung erhalten wird. Eine andere Möglichkeit ist, dass an diesen Zentren Sekundärreaktionen wie die Oligomerisierung von Olefinen, ebenfalls aufgrund der fehlenden sterischen Beschränkungen, beschleunigt ablaufen. Der Einfluss der Aluminierung bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten erschließt sich allerdings nicht auf den ersten Blick. Der Vergleich mit AlPO_4 - bzw. SiO_2 -gebundenen Kontakten unterscheidet sich grundlegend, je nachdem ob Ergebnisse mit dem wenig sauren Zeolith ZEO250 oder mit dem saureren ZEO50 zugrunde gelegt werden. Zudem spielt die Reaktionstemperatur eine entscheidende Rolle. Zunächst sollen daher nur die Messungen bei 320°C betrachtet werden.

Tiefe Temperatur – 320°C

Bei 320°C sind sowohl die Ethen- als auch die Propenselektivität an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenem ZEO50 deutlich schlechter als an der AlPO_4 - bzw. SiO_2 -gebundenen Variante (Abb. 5.18a, b). Bei der Summenselektivität treten Einbußen von bis zu 20% bei mittleren bis kleinen Umsätzen auf. An AO50 wird jedoch dasselbe Produktspektrum beobachtet, das lediglich zu höhermolekularen Substanzen verschoben ist (Abb. 5.19). Es treten demnach keine Nebenreaktionen zu anderen Produkten an der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix auf. Ein vergleichbares Ergebnis bezüglich der Selektivität zeigte sich mit dem noch saureren ZEO30 (Anhang 8.4.3). Mit dem relativ schwach sauren ZEO250 gibt es hingegen im Prinzip keinen Unterschied zwischen den verschiedenen gebundenen Kontakten (Abb. 5.17 a, b). Die Aluminierung führt demnach nicht zwangsläufig zu einer schlechteren Selektivität bzw. sie kann nicht die alleinige Ursache sein. Dieses Ergebnis bedeutet außerdem, dass auch keine Sekundärreaktionen an der sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix, z.B. Oligomerisierungen oder Methylierungen von Olefinen, für die geringere Selektivität von AO50 verantwortlich sein können, da ansonsten auch bei AO250 ein Einfluss vorhanden sein müsste. Was ist aber dann die Ursache für die un-

terschiedlichen Ergebnisse mit den verschiedenen Zeolithen? Eine mögliche Erklärung wäre der zusätzliche Einfluss von Stofftransportlimitierung. In Kombination mit einer erhöhten Dichte an sauren Zentren auf der äußeren Zeolithoberfläche würde demnach die Reaktion an AO50 weniger formselektiv ablaufen, während an AO250 der Einfluss der äußeren Oberfläche vernachlässigbar ist, da ein größerer Teil des Zeolithvolumens für die Reaktion genutzt wird. Die Interpretation der Aktivitätsverläufe und die berechneten Porennutzungsgrade (Tab. 5.2) haben gezeigt, dass im Fall von ZEO50-Kontakten bereits bei 320°C, insbesondere für AO50, mit merklicher Stofftransportlimitierung bezüglich der Bindermatrix zu rechnen ist, während dies an ZEO250-Kontakten noch nicht in dem Maße der Fall ist (s. Abschnitt 5.6.1). Es kann allerdings nicht ohne weiteres von Stofftransportlimitierung in der Bindermatrix auf Stofftransportlimitierung in den Zeolithkristallen geschlossen werden. An dieser Stelle sei nochmals daran erinnert, dass bei gebundenen Zeolithkontakten zwei sich überlagernde Porensysteme existieren (s. auch Abschnitt 2.5.3). Die bisherigen Betrachtungen zur Stofftransportlimitierung bezogen sich stets auf die Poren der (Binder-)Matrix, d.h. es ging um die Frage, ob der Katalysatorformkörper mit Edukt gesättigt ist oder ob Methanol bzw. DME bereits in einer äußeren Schicht abreagieren. Dies wird auch über die Berechnung der Weisz-Zahl bzw. des Porennutzungsgrades abgeschätzt. Stofftransportlimitierung kann natürlich auch bezüglich der Mikroporenstruktur der Zeolithkristalle auftreten. Ist dies der Fall, reagieren Methanol und DME bereits in einer äußeren Schicht bzw. im Extremfall auf der äußeren Zeolithoberfläche ab. Das Ausmaß von Stofftransportlimitierung in den Zeolithen ist allerdings nicht quantifizierbar. Eine Abschätzung über die Weisz-Zahl ist nicht möglich, da effektive Diffusionskoeffizienten für Zeolithe nicht vorausberechenbar sind wie dies für eine meso- bzw. makroporöse Bindermatrix der Fall ist. Hier wird der effektive Diffusionskoeffizient aus dem molekularen und dem Knudsen-Diffusionskoeffizient berechnet (s. Anhang 8.1.1). Bei letzterem wird berücksichtigt, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle kleiner als die Porengröße ist. In den Mikroporen der Zeolithe liegt bereits der Bereich der konfiguralen Diffusion vor, da sich die Porengröße im Bereich der Moleküldurchmesser bewegt. Dies hat zur Folge, dass schon kleine Variationen der Feststoff- bzw. der Molekülstruktur (z.B. durch Verzweigung der Moleküle) zu einer Veränderung des Diffusionskoeffizienten um mehrere Zehnerpotenzen führen können. Stofftransportlimitierung bezüglich der Binder- und der Zeolithmatrix sind jedoch keine voneinander unabhängigen Phänomene. Wenn Stofftransportlimitierung in der Bindermatrix vorliegt, bedeutet dies, dass Zeolithkristalle im Zentrum des Katalysatorformkörpers einer geringeren Konzentration an Edukt ausgesetzt sind als Zeolithkristalle im äußeren Bereich, da die Konzentration von Methanol bzw. DME zur Mitte der Extrudate hin abnimmt. Wenn in den inneren Schichten des Katalysators

kaum Edukt ankommt, ist es einleuchtend, dass dies nicht für eine Sättigung der Zeolithkristalle ausreicht und vermehrt Reaktion auf deren äußerer Oberfläche stattfindet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass wahrscheinlich der kombinierte Einfluss aus erhöhter Dichte an sauren Zentren auf der äußeren Zeolithoberfläche (Aluminierung) und Stofftransportlimitierung in den Zeolithkristallen für die deutlich schlechtere Selektivität von AO50 im Vergleich zu AP50 bzw. SO50 verantwortlich ist. Bei den AO250-Kontakten hat die Aluminierung hingegen keinen schädlichen Einfluss, da hier das Ausmaß an Stofftransportlimitierung geringer ist. Der Einfluss der zusätzlichen Zentren auf der äußeren Zeolithoberfläche spielt daher keine Rolle. Diese Interpretation bedeutet aber gleichzeitig, dass wahrscheinlich nicht alle durch die Aluminierung gebildeten sauren Zentren auf der äußeren Zeolithoberfläche lokalisiert sind. Es sei an die höhere Aktivität von AO250 im Vergleich zu AP250 und SO250 erinnert (Abb. 5.13a) sowie die NH_3 -TPD-Messungen der beiden Kontakte in Kapitel 4 (Abb. 4.16). Würden sich alle entstandenen Zentren auf der äußeren Oberfläche befinden und somit keine Formselektivität aufweisen, müsste eigentlich ein Einfluss auf die Selektivität zu erkennen sein. Wahrscheinlich verläuft die Aluminierung mit einer bestimmten Eindringtiefe in die Zeolithkristalle, d.h. die Azidität der äußeren Oberfläche wird erhöht, aber ein Teil der sauren Zentren wird auch im Inneren der Zeolithkristalle gebildet.

Hohe Temperatur – 425°C bzw. 500°C

Bei 425°C kann ein grundlegend unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu 320°C beobachtet werden. Mit ZEO50 zeigt der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundene Kontakt zwar immer noch eine schlechtere Selektivität zu Ethen (Abb. 5.18c); die Propenselektivität ist bei hohen Umsätzen aber sogar besser als bei AP50 (Abb. 5.18d). Der Unterschied zu 320°C kann mit dem veränderten Ursprung der Olefine erklärt werden (s. auch Abschnitt 5.2). Während bei 320°C ein Großteil der Olefine aus der Primärbildung stammt, nimmt mit steigender Temperatur der Anteil an Olefinen aus Crackreaktionen höherer Kohlenwasserstoffe zu. Offensichtlich sind Crackreaktionen, die hauptsächlich zur Bildung von Propen führen, nicht wie die an der Primärbildung der Olefine beteiligten Reaktionen, Einflüssen der Formselektivität unterworfen. Deshalb hat die Aluminierung bei 425°C nicht die schädliche Wirkung auf die Olefinselektivitäten wie bei 320°C. Die höhere Propenselektivität von AO50 bei hohen Umsätzen deutet darauf hin, dass sogar ein positiver Effekt besteht. Durch die zusätzlichen sauren Zentren kommt es wahrscheinlich zu einer Beschleunigung von Crackreaktionen. Hierbei spielt eventuell auch eine Rolle, dass durch die Erhöhung der Azidität der äußeren Zeolithoberfläche, eine verbesserte Zugänglichkeit für höhere Kohlenwasserstoffe zu sauren Zentren besteht.

Bei 320°C waren die Selektivitäten der unterschiedlich gebundenen ZEO250-Kontakte nahezu identisch – dies konnte bei 425°C und 500°C nicht mehr beobachtet werden (Abb. 5.17). Eine Diskussion des Einflusses der Aluminierung ist allerdings schwierig, da hier im Fall von AO250 die Methanbildung an der γ -Al₂O₃-Matrix nicht mehr vernachlässigt werden kann (Abschnitt 5.6.5).

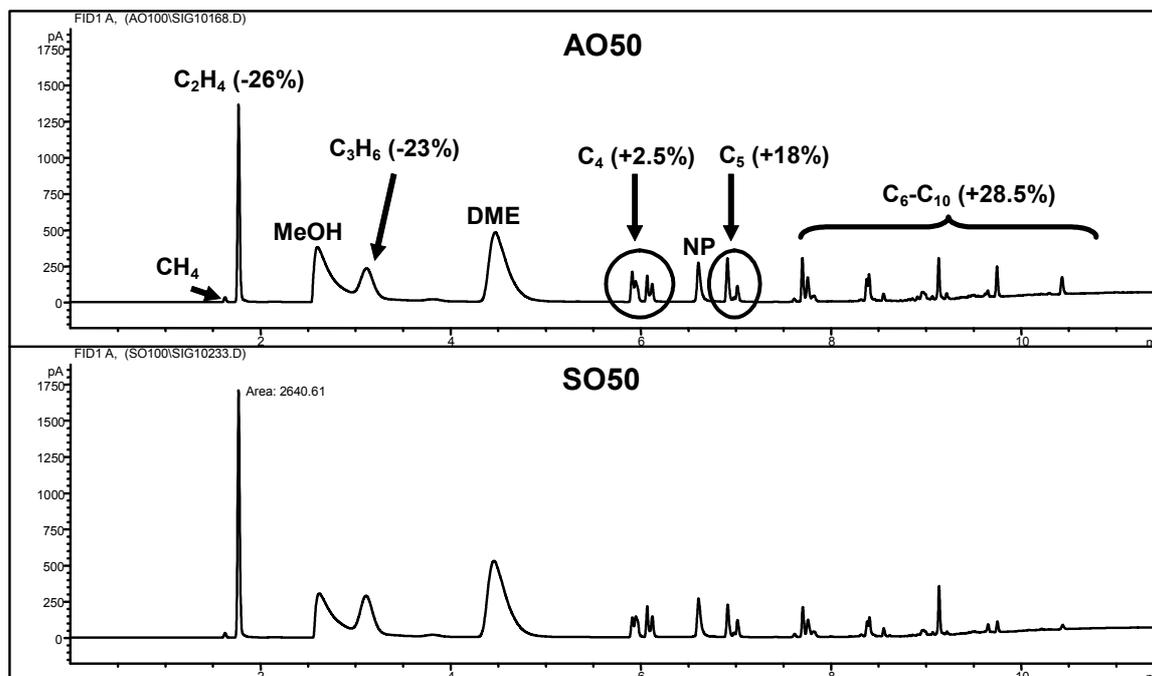


Abb. 5.19: Chromatogramme des Reaktionsgemisches aus Langzeitmessungen an AO50 und SO50 bei 320°C; identischer Umsatz $X_{\text{MeOH/DME}}$ (ca. 32%) und Methanoleingangsstrom; im oberen Diagramm angegeben: prozentuale Abweichung der GC-Flächen (Differenz von AO50 und SO50 bezogen auf AO50) von Ethen, Propen und den zu Produktgruppen zusammengefassten höheren Kohlenwasserstoffen

5.6.5 Eigenaktivität der Bindermatrix – Methanselektivität

Bei 320°C ist die Methanbildung an allen verwendeten Bindern vernachlässigbar; die Selektivitäten sind $< 1\%$. In früheren Arbeiten wurde festgestellt, dass an einer sauren γ -Al₂O₃-Matrix bereits bei 400°C die Bildung von Methan stark beschleunigt wird [6]; an einer AlPO₄-Matrix wird bei dieser Temperatur hingegen praktisch kein Methan gebildet [120]. Im Folgenden werden Ergebnisse präsentiert, die den Temperaturbereich bis 500°C abdecken und Ergebnisse von SiO₂-gebundenen Kontakten einbeziehen. Außer der Bildung von Methan treten bei keinem der verwendeten Binder weitere unerwünschte Nebenreaktionen von Edukten bzw. Produkten auf.

Einfluss der Temperatur und des Si/Al-Verhältnisses

Die Methanbildung an der sauren γ - Al_2O_3 -Matrix ist nicht unabhängig vom gebundenen Zeolith. Die Reaktion von Methanol bzw. DME zu Methan ist eine Parallelreaktion, die in Konkurrenz zu deren Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen steht. Die auf die Bindermasse bezogene Geschwindigkeit der Methanbildung ist bei allen γ - Al_2O_3 -Kontakten gleich, während die Geschwindigkeit der Kohlenwasserstoffbildung von der Azidität des eingesetzten Zeoliths abhängt. An AO50 läuft die Bildung von Kohlenwasserstoffen so schnell ab, dass selbst bei 425°C die Methanbildung noch keine Rolle spielt (Abb. 5.21). An AO250 treten hingegen bei dieser Temperatur bereits Methanselektivitäten zwischen 4% und 10% auf (Abb. 5.20, links). Bei 500°C erreicht die Methanselektivität bereits Werte über 30% (Abb. 5.20, rechts), während an AP250 und SO250 selbst bei dieser Temperatur die Methanbildung vernachlässigt werden kann. Die minimalen Methanmengen werden auch bei Blindmessungen gebildet und sind wahrscheinlich auf Reaktion mit der Reaktorwand oder dem Thermoelementführungsrohr zurückzuführen. Die SiO_2 -Matrix besitzt somit keine sauren Zentren, die diese unerwünschte Nebenreaktion beschleunigen. Für eine AlPO_4 -Matrix kann dies prinzipiell auch zutreffen. Es ist aber genauso gut möglich, dass aktive Zentren vorhanden sind, die aber aufgrund der vernachlässigbaren Oberfläche nicht zu einer messbaren Methanbildung beitragen.

Beim Vergleich der Ergebnisse aus Langzeitmessungen und Messreihen mit Variation der WHSV lassen sich deutliche Unterschiede zwischen AO50 und AO250 feststellen (Erläuterungen zu den beiden Messmethoden s. auch Abschnitte 3.3.2 und 5.2). Im Fall des saureren AO50 laufen die Selektivitäten als Funktion des Umsatzes erst zu kleinen Umsätzen hin auseinander (Abb. 5.22b). Dies lässt sich plausibel erklären. Bei der Langzeitmessung ist die Deaktivierung (hinsichtlich der Bildung von Kohlenwasserstoffen) bei konstantem Umsatz weiter fortgeschritten, sodass die Bildung von Methan an der Bindermatrix einen größeren Einfluss besitzt. An AO250 nimmt die Methanbildung sofort nach dem Starten der Langzeitmessung sehr schnell zu, obwohl die Aktivität im Prinzip noch gar nicht abgenommen hat. Dies deutet darauf hin, dass die Methanbildung durch einen weiteren Effekt beschleunigt wird. Eine Erklärung könnte sein, dass die Bildung von Methan zusätzlich an Koksablagerungen katalysiert wird. Diese wurde beispielsweise auch von Schulz et al. beobachtet [107]. Dieser zusätzliche Pfad zu Methan fällt bei AO250 stärker ins Gewicht, da hier die Geschwindigkeit der Reaktion zu Kohlenwasserstoffen geringer ist als bei AO50.

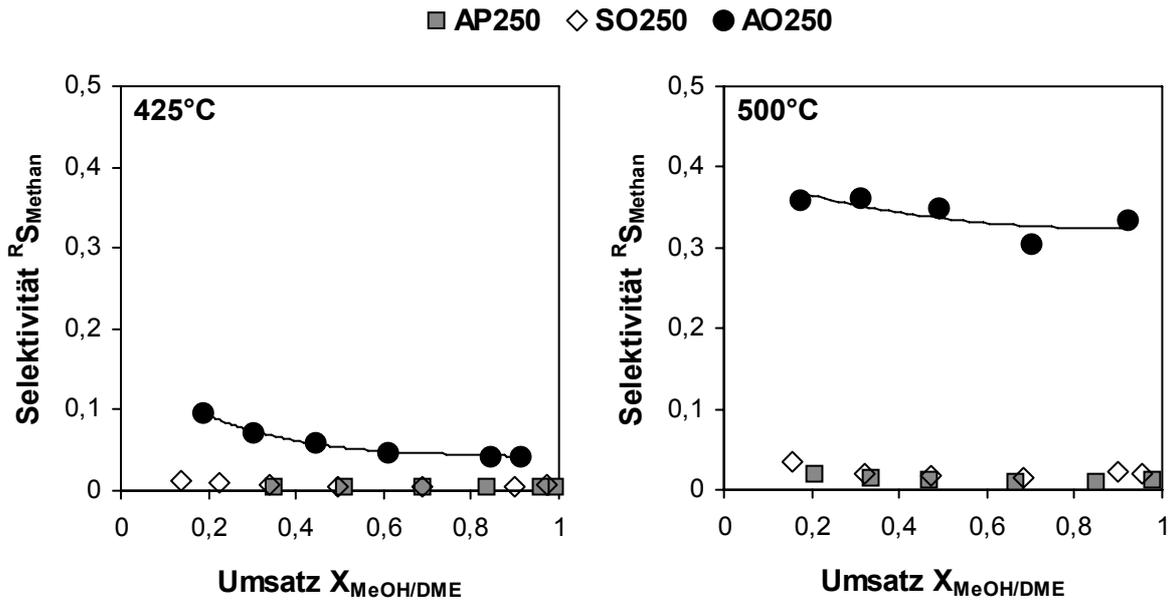


Abb. 5.20: Methanselectivität als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ an ZEO250-Kontakten mit $AlPO_4$ (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma-Al_2O_3$ (AO) als Binder bei 425°C und 500°C; WHSV-Bereiche s. Abb. 5.13

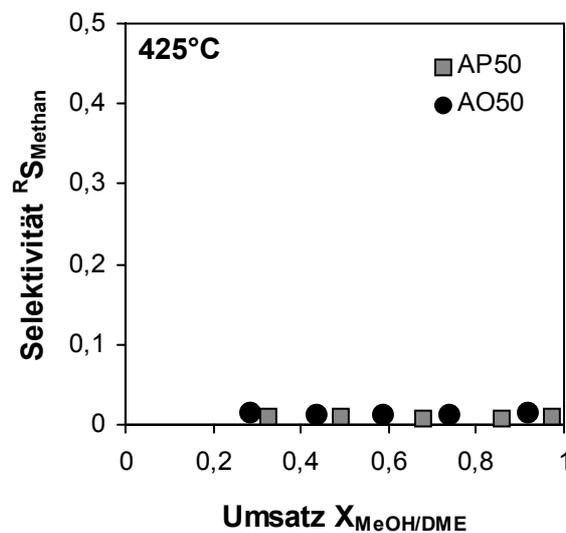


Abb. 5.21: Methanselectivität als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ an ZEO50-Kontakten mit $AlPO_4$ (AP), SiO_2 (SO) und $\gamma-Al_2O_3$ (AO) als Binder bei 425°C; WHSV-Bereiche s. Abb. 5.14

Woher stammt das am $\gamma-Al_2O_3$ gebildete Methan?

In der Literatur sind zum Ursprung (aus Methanol oder DME) des am $\gamma-Al_2O_3$ gebildeten Methans nur wenige Untersuchungen zu finden. Ebeid et al. untersuchten die Bildung von DME aus Methanol an $\gamma-Al_2O_3$ im Temperaturbereich von 100°C bis

400°C [123]. Aus der erhöhten Methanbildung bei der Zudosierung von DME wurde gefolgert, dass Methan in einer Konsekutivreaktion aus DME gebildet wird. Bei Hölderich et al. wird beiläufig erwähnt, dass $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder für Zeolithe im MTO-Prozess ungünstig sei, da die Bildung von Methan aus Methanol und DME katalysiert wird [49]. Die erste Vermutung war, dass Methan direkt aus Methanol gebildet wird. Deshalb wurde die Langzeitmessung mit AO250 bei 425°C (s. Abb. 5.22a) wiederholt, mit dem Unterschied, dass ein Großteil des Methanols (ca. 87%) bereits in einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Vorreaktor bei 275°C umgesetzt wurde. Dies hatte allerdings keinen Einfluss auf die Methanbildung. Der Verlauf der Selektivität als Funktion des Umsatzes änderte sich nicht im Vergleich zu der Messung mit Methanol als alleinigem Edukt. Einen Hinweis, dass Methanol an der Methanbildung beteiligt ist, konnte durch die Reaktion von Methanol an purem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 425°C gewonnen werden. Die einzigen Reaktionsprodukte sind DME, Methan und Koks. Abb. 5.23 zeigt das Verhältnis von DME und Methanol ($x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}}_{\text{aus}}$) in Abhängigkeit vom Umsatz zu Methan. Ebenfalls dargestellt ist die Gleichgewichtslinie. Am Reaktorausgang ist mehr DME vorhanden als es dem Gleichgewicht entspricht, d.h. Methanol muss noch in einer anderen Reaktion verbraucht werden und zwar mit höherer Geschwindigkeit als DME und Wasser wieder zurück zu Methanol reagieren. Nur so ist der höhere DME-Anteil im Vergleich zum Gleichgewicht zu erklären. Letztendlich konnte die Frage nach dem Ursprung des Methans nicht abschließend geklärt werden.

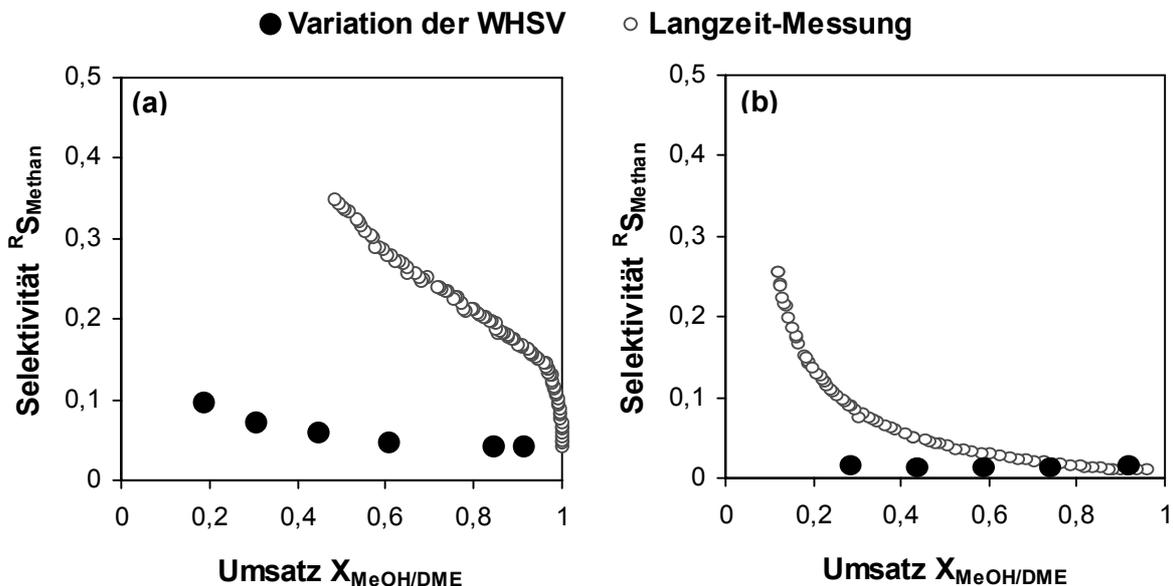


Abb. 5.22: Vergleich der Methanselectivität als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ aus Langzeitmessungen (konstante WHSV) und Messungen mit Variation der WHSV bei 425°C; a) AO250 mit 2 h^{-1} bzw. $6,5\text{-}32,9\text{ h}^{-1}$; b) AO50 mit $8,1\text{ h}^{-1}$ bzw. $8,2\text{-}49,6\text{ h}^{-1}$

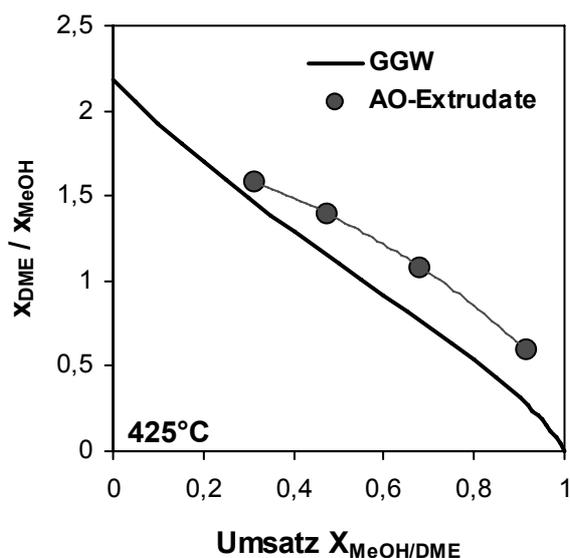


Abb. 5.23: Stoffmengenverhältnisse DME zu Methanol am Reaktorausritt als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ an reinen $\gamma-Al_2O_3$ -Extrudaten (8 g) bei 425°C mit Methanol als alleinigem Edukt; einzige Reaktionsprodukte: DME, Methan und Koks; dicke Linie entspricht dem Gleichgewicht

5.7 Einfluss der Wasserzugabe

Aktivität und Olefinselektivität

In Abb. 5.24 ist zu erkennen, dass die Aktivität durch die Zudosierung von Wasser abnimmt. Eine mögliche Ursache ist die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Verdünnung des Methanols. Zudem könnte auch die konkurrierende Adsorption von Wasser und aromatischen Reaktionszentren an den sauren Zentren eine Rolle spielen.

Die Wasserzugabe hat bei 320°C keinen großen Einfluss auf die Olefinselektivitäten (Abb. 5.25). Zudem scheint nur ein indirekter Einfluss zu bestehen. Die geringen Abweichungen lassen sich mit den unterschiedlichen DME/Methanol-Verhältnissen (Abb. 5.27a) erklären. Deren Einfluss auf die Olefinselektivitäten wurde bereits mehrfach diskutiert (z.B. Abschnitte 5.3 und 5.4) und hängt mit der höheren Aktivität von DME bei der Methylierung von Olefinen zusammen. Bei hohen Umsätzen kann durch die Wasserzugabe eine leicht höhere, bei kleinen Umsätzen eine etwas geringere Selektivität beobachtet werden; die Trendlinien der Selektivitäten schneiden sich bei einem Umsatz von 50% (Abb. 5.25), was gerade dem Umsatz entspricht, bei dem auch ein identisches DME/MeOH-Verhältnis vorliegt (Abb. 5.27a). Bei 425°C trifft dieser Zusammenhang nicht mehr zu (Abb. 5.26 und Abb. 5.27b). Für die höhere Propen-,

dafür aber geringere Ethenselektivität bei der Messung mit Wasserzugabe konnte keine Erklärung gefunden werden.

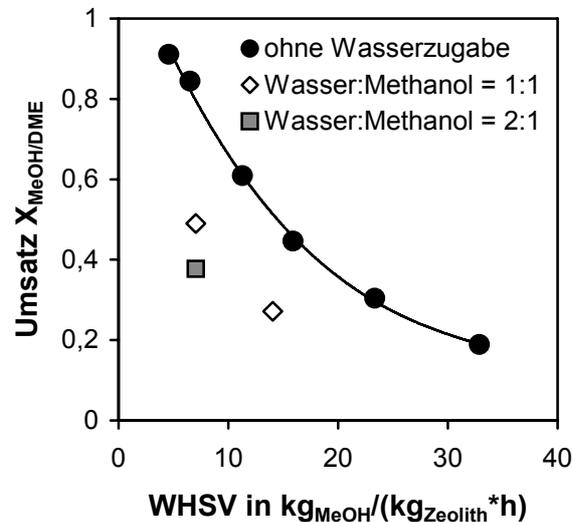


Abb. 5.24: Einfluss der Zudosierung von Wasser (Stoffmengenverhältnis Wasser zu Methanol 1:1 bzw. 2:1) auf die Aktivität von Kontakt AO250 bei 425°C

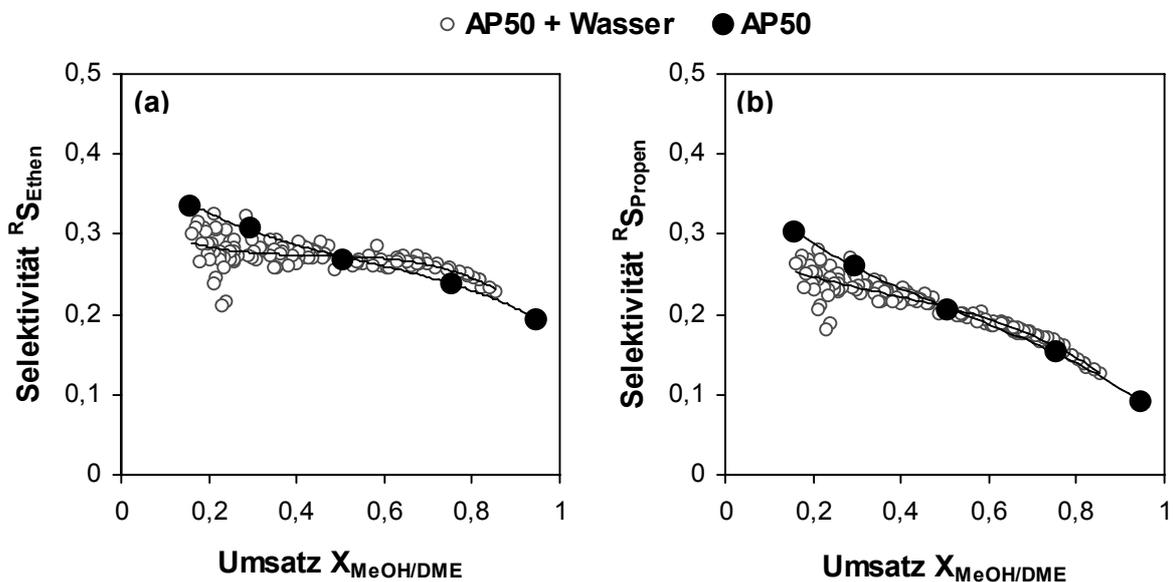


Abb. 5.25: Einfluss der Zugabe von Wasser ($n_{\text{Wasser}}:n_{\text{MeOH}} = 1$) auf die Selektivität zu a) Ethen und b) Propen als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ an Kontakt AP50 bei 320°C; mit Wasser: S-X-Wertepaare aus Langzeitmessung mit $\text{WHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$, ohne Wasser: S-X-Wertepaare aus Messreihe mit Variation der WHSV ($4,1\text{-}21,2 \text{ h}^{-1}$)

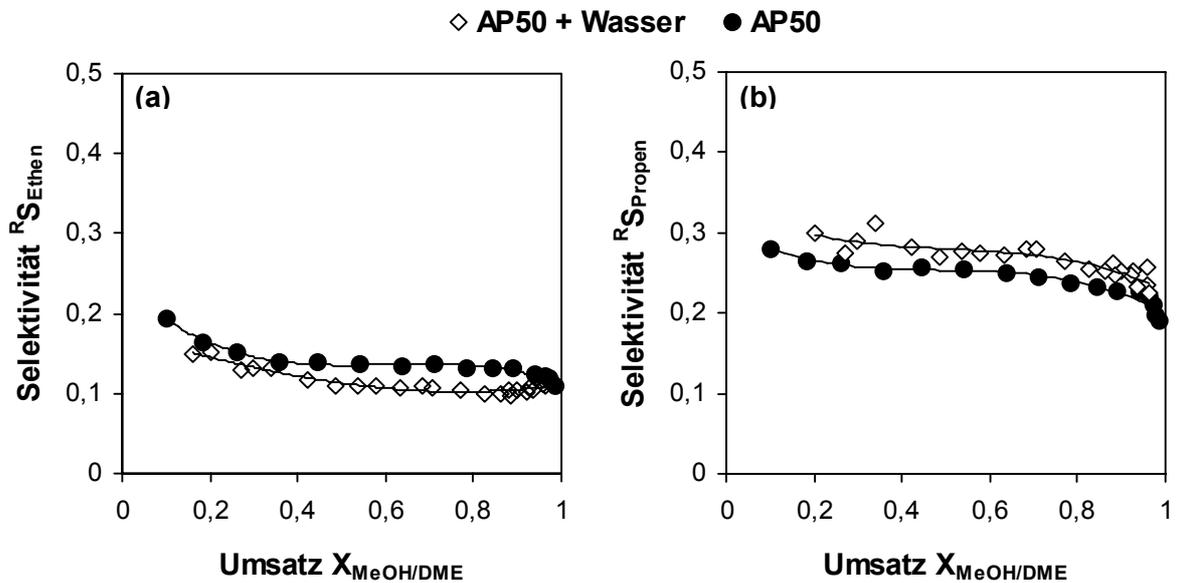


Abb. 5.26: Einfluss der Zugabe von Wasser ($n_{Wasser}:n_{MeOH} = 2$) auf die Selektivität zu a) Ethen und b) Propen als Funktion des Umsatzes $X_{MeOH/DME}$ an Kontakt AP50 bei 425°C; S-X-Wertepaare aus Langzeitmessungen mit $WHSV = 8 h^{-1}$

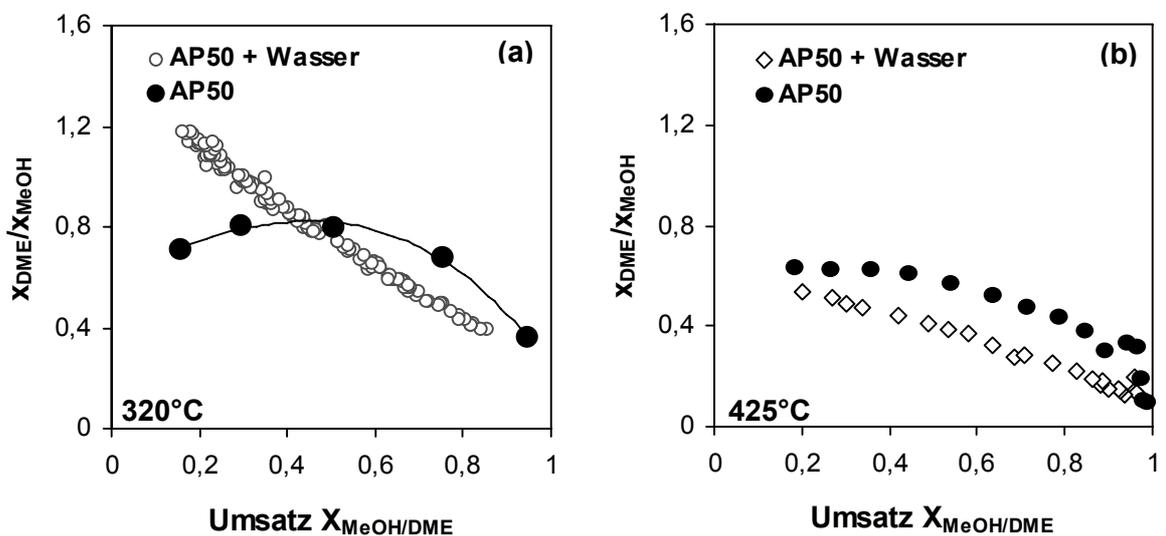


Abb. 5.27: Einfluss der Zugabe von Wasser auf das DME/MeOH-Verhältnis am Reaktoraustritt in Abhängigkeit vom Umsatz $X_{MeOH/DME}$ an Kontakt AP50 bei a) 320°C und b) 425°C; WHSV bzw. WHSV-Bereiche der Messungen s. Abb. 5.25 und Abb. 5.26

Methanselectivität an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten

An einer sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix wird bei hohen Temperaturen die Methanbildung aus Methanol und/oder DME beschleunigt (Abschnitt 5.6.5). Durch die Zudosierung von zusätzlichem Wasser wird diese unerwünschte Reaktion vermindert (Abb. 5.28). Vermutlich führt die erhöhte Wasserkonzentration zu einem größeren Anteil an sauren Zentren (des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), an denen Wasser adsorbiert ist. Somit stehen weniger Zentren für die Adsorption und Umsetzung von Methanol/DME zur Verfügung. Die Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses Wasser/Methanol von 1:1 auf 2:1 bewirkt keinen bedeutenden zusätzlichen Effekt.

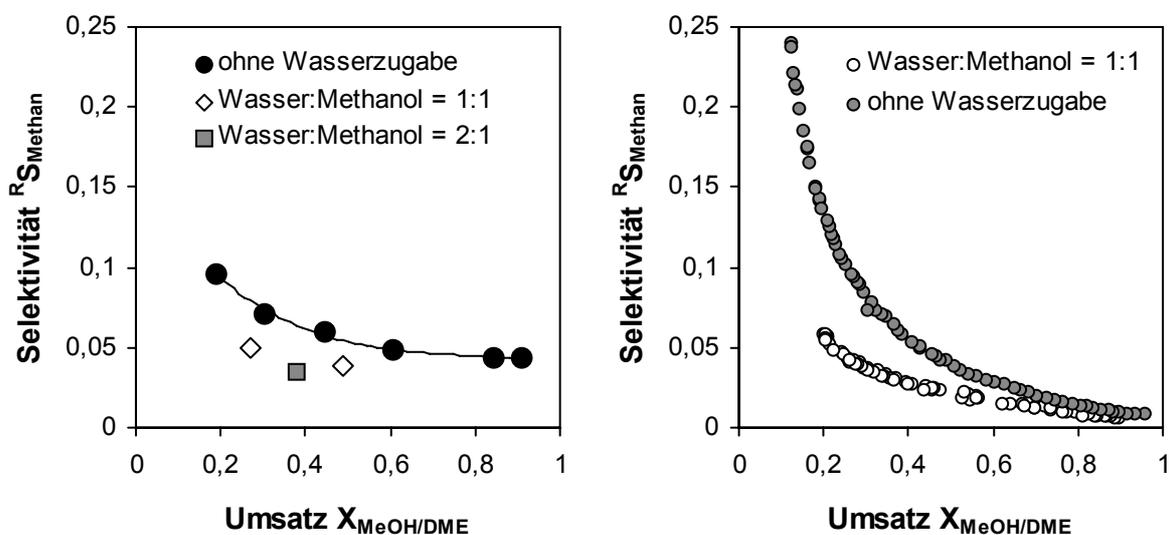


Abb. 5.28: Einfluss der Zudosierung von Wasser auf die Selektivität zu Methan als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten bei 425°C ; a) Messungen mit Variation der WHSV (s. Abb. 5.24) an AO250 bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von Wasser zu Methanol; rechts: Langzeitmessungen an AO50 mit $\text{WHSV} = 8,1 \text{ h}^{-1}$

6

ERGEBNISSE & DISKUSSION III

Reaktionstechnische Messungen – Deaktivierung

6.1 Überblick & Hintergrund

Neben der Ausbeute der Wertprodukte ist die Standzeit eines Katalysators ein gleichermaßen wichtiger Faktor für die Wirtschaftlichkeit eines Festbettprozesses. Was die Ausbeute betrifft sind prinzipiell zwei Prozessvarianten für einen Festbett-MTO-Prozess denkbar. Bei hohen Temperaturen ($> 400^{\circ}\text{C}$) sind die Olefinselektivitäten relativ unabhängig vom Umsatz, bzw. steigen mit zunehmendem Umsatz sogar leicht an (Abschnitt 5.2). In diesem Temperaturbereich ist daher ein Betrieb bei vollständigem Umsatz pro Reaktordurchlauf sinnvoll wie es beispielsweise beim MTP-Prozess von Lurgi der Fall ist (Abschnitt 2.6.3). Mit Rückführung höherer Olefine werden Propenausbeuten zwischen 65% und 70% bezogen auf die Gesamtanlage erreicht. Ein alternativer Prozess kann aus den in Kapitel 5 erzielten Ergebnissen abgeleitet werden. Mit dem relativ sauren Zeolith ZEO50 und AlPO_4 bzw. SiO_2 als Binder wurden bei 320°C Olefinselektivitäten bis zu 65% bei ca. 30-40% Umsatz erzielt, wobei Ethen und Propen ungefähr zu gleichen Anteilen gebildet werden (Abschnitt 5.6.3). Bei Rückführung von nicht umgesetztem Methanol und DME ließe sich somit ebenfalls eine Olefinausbeute von 65% bezogen auf die Gesamtanlage realisieren.

In diesem Kapitel werden Einflüsse auf die Deaktivierung diskutiert, wobei die Diskussion immer auch im Hinblick auf die beiden potentiellen Prozessvarianten erfolgt. Aus diesem Grund starten die Messungen bei 320°C in der Regel nicht bei vollständigem Umsatz. Mit den Messungen wurden verschiedene Ansatzpunkte verfolgt, von denen ein positiver Einfluss auf die Langzeitstabilität erwartet wurde:

- Von der Prozessvariante bei tiefer Temperatur (hier: 320°C) wurden längere Standzeiten erwartet. Hier stammen die Olefine zu einem großen Teil aus der Primärbildung, bei hohen Temperaturen hingegen vermehrt aus Crackreaktionen, die bekanntlich (z.B. katalytischen Cracken) mit einer ausgeprägten Koksbildung einhergehen. Hinzu kommt, dass bei einem Prozess bei nicht vollständigem Umsatz und hohen Olefinselektivitäten pro Reaktordurchgang („once-through“) weniger höhere Kohlenwasserstoffe (längerkettige Olefine, Aromaten) gebildet werden, die als Vorläufer von Koks im Verdacht stehen. Für den Einfluss der Temperatur gibt es keinen eigenen Abschnitt – die Diskussion erfolgt jeweils in Kombination mit den anderen Einflussfaktoren.
- Durch größere Poren in der Bindermatrix sollte ein beschleunigter Abtransport von Koks vorläufern und somit eine bessere Langzeitstabilität erzielt werden.
- Es sollte untersucht werden, ob durch eine reduzierte Dichte an sauren Zentren die Langzeitstabilität verbessert werden kann.
- Es sollte untersucht werden, welche Auswirkungen die Zugabe von Wasserdampf auf die Deaktivierung besitzt.

Wie sich zeigen wird, stellten sich nicht bei allen Ansatzpunkten die erwarteten Ergebnisse ein. Im Laufe der Messungen konnten jedoch auch Effekte beobachtet werden, die so nicht erwartet wurden. Es zeigte sich beispielsweise, dass ein positiver Einfluss auf die Langzeitstabilität besteht, wenn Methanol bereits in einem Vorreaktor zu DME und Wasser umgesetzt wird. Außerdem wurde festgestellt, dass bei hohen Temperaturen der Aktivitätsverlust γ -Al₂O₃-gebundener Kontakte nicht nur auf die Deaktivierung der Zeolithe, sondern zusätzlich auf eine Verkokung der Bindermatrix zurückzuführen ist.

Es sei nochmals betont, dass unter dem Überbegriff Koks alle Substanzen verstanden werden, die zur Deaktivierung des Katalysators beitragen (s. Abschnitt 2.6.6). Das Ziel war es, langzeitstabile Katalysatoren für die Bedingungen der potenziellen Prozessvarianten (s. oben) herzustellen. Dabei spielt es nur eine untergeordnete Rolle, ob die Deaktivierung durch tatsächliche Ablagerungen oder durch Moleküle, die die Diffusion in den Zeolithporen behindern, hervorgerufen wird.

6.2 Allgemeine Beobachtungen

6.2.1 Einfluss der Raumgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Raumgeschwindigkeit und somit der Verweilzeit auf die Deaktivierung diskutiert. Dazu wurden Deaktivierungsversuche bei unterschiedlicher WHSV durchgeführt (ca. 2 bzw. 8 h⁻¹). Die Variation der WHSV erfolgte über die Katalysatormasse (1 bzw. 4 g) bei konstantem Methanoleingangsstrom.

Es bestand zunächst die Vermutung, dass bei Messungen mit höherer Verweilzeit (geringerer WHSV) weniger Methanol pro Masse Katalysator bis zur vollständigen Deaktivierung umgesetzt werden kann. Aufgrund des weiter fortgeschrittenen Reaktionsverlaufs wurde mit einer beschleunigten Verkokung gerechnet, da Koks nach verbreiteter Vorstellung ein Endprodukt der Reaktionskette darstellt. Die Messungen zeigen allerdings, dass die WHSV sowohl bei 320°C als auch bei 425°C keinen Einfluss auf die bis zur vollständigen Deaktivierung umsetzbare Methanolvorgabe hat (Abb. 6.1). Bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen kann demnach mit einer bestimmten Katalysatormenge immer die gleiche Menge an Methanol umgesetzt werden, unabhängig davon, an welchem Punkt des Reaktionsverlaufs die Messung begonnen wird. Es wird somit auch deutlich, dass die Angabe einer Standzeit, ohne die Angabe der dazugehörigen WHSV, kein geeignetes Maß zur Charakterisierung der Langzeitstabilität ist. Da die umsetzbare Methanolvorgabe unabhängig von der WHSV ist, führt deren Verringerung zwangsläufig zu einer längeren Standzeit (Abb. 6.2) – allerdings auch zu einer geringeren Raum-Zeit-Ausbeute.

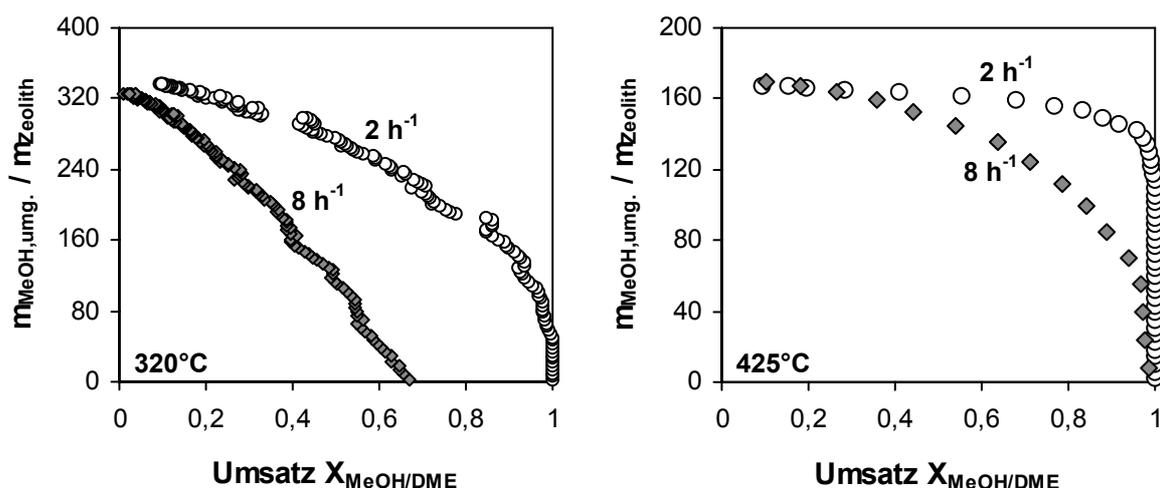


Abb. 6.1: Einfluss der Raumgeschwindigkeit (WHSV) auf die umgesetzte Methanolvorgabe ($\text{kg}_{\text{MeOH}}/\text{kg}_{\text{Zeolith}}$) als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ an Kontakt AP50 bei 320°C (links) und 425°C (rechts); Variation der WHSV über die Katalysatormasse (1 bzw. 4 g)

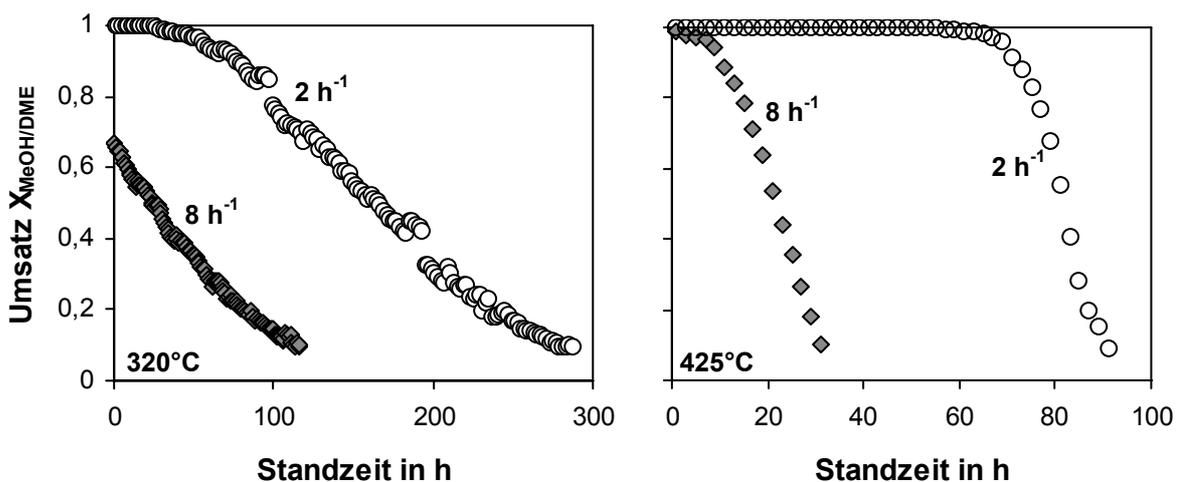


Abb. 6.2: Einfluss der Raumgeschwindigkeit (WHSV) auf die Langzeitstabilität von Kontakt AP50 bei 320°C (links) und 425°C (rechts, Skala y-Achse wie Diagramm links); Variation der WHSV über die Katalysatormasse (1 bzw. 4 g)

6.2.2 Ablauf der Verkokung

In Abschnitt 2.6.6 wurde dargelegt, dass in der Literatur kein einheitliches Bild über den genauen Ablauf der Verkokung von ZSM-5 in der MTO-Reaktion besteht. Unterschiedliche Auffassungen gibt es insbesondere bei der Frage, wo die Koksbildung stattfindet und welche Substanzen daran beteiligt sind. Das vorrangige Ziel dieser Arbeit war es nicht, diese Fragen zu klären – dennoch können aus den Ergebnissen einige einfache Schlussfolgerungen bezüglich dem Ablauf der Verkokung abgeleitet werden.

In Abb. 6.3 ist der Umsatz-Standzeit-Verlauf von SO50 (teilweise ionengetauscht) dargestellt. Begonnen wurde die Messung bei 320°C und einem Startumsatz von 56%. Nachdem der Umsatz nach 100 Stunden auf ca. 10% gefallen war, wurde die Temperatur auf 350°C erhöht, wodurch ein Umsatzensprung auf 75% zu verzeichnen war. Die Reaktion wurde für ca. 70 Stunden fortgesetzt, in denen der Umsatz wiederum bis auf ca. 20% abfiel. Eine erneute Erhöhung der Temperatur auf 375°C führte zu einem Umsatzensprung auf 55%. Ab diesem Zeitpunkt schritt die Deaktivierung allerdings sehr schnell voran. Nach weiteren 20 Stunden war der Kontakt praktisch vollständig deaktiviert und auch eine Erhöhung der Temperatur auf 400°C konnte den Katalysator nicht „reaktivieren“. Der maximale Umsatzunterschied zwischen 320°C und 350°C beim Vergleich von Messreihen mit Variation der WHSV beträgt ca. 30%. Das bedeutet, dass der Umsatzensprung um 65% durch die Temperaturerhöhung bei der Langzeitmessung nicht allein auf die „normale“ Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius zurückgeführt werden kann. Die Beobachtung steht im Einklang

mit den Schlussfolgerungen von Langner bzw. Schulz et al. (Abschnitt 2.6.6). Beide konnten zeigen, dass bei niedrigen Reaktionstemperaturen, neben tatsächlichen Koksablagerungen, auch wenig diffusionsfähige Moleküle zur Deaktivierung des Katalysators beitragen. Die Ursache hierfür ist die Behinderung der Diffusion in den Zeolithporen durch Akkumulation dieser Moleküle. Bei sehr tiefen Temperaturen ist dies nach Schulz und Wei sogar die alleinige Ursache für die Deaktivierung [99]. Sie konnten zeigen, dass im Bereich zwischen 260°C und 290°C eine vollständige Regeneration durch einfaches Aufheizen in einem Inertgasstrom möglich ist, d.h. die Deaktivierung kann hier nicht von tatsächlichen Koksablagerungen verursacht worden sein. Die Erklärung war, dass durch das Aufheizen die Diffusion bzw. Crackreaktionen beschleunigt werden und somit das Porensystem von blockierenden Molekülen befreit wird. Diese Effekte sind vermutlich auch an dem hier beobachteten Umsatzsprung bei der Temperaturerhöhung auf 350°C beteiligt. Die Deaktivierung bei 375°C war hingegen endgültig. Eine weitere Temperaturerhöhung hatte keinen Effekt mehr, d.h. die Ursache für die Deaktivierung waren dann wahrscheinlich tatsächliche Koksablagerungen, die die Poreneingänge und/oder die Poren selbst blockierten bzw. direkt die sauren Zentren bedeckten. In diesem Zustand ist eine Regeneration mit Sauerstoff bzw. Luft notwendig, bei der die Koksablagerungen oxidativ entfernt werden. Zur Deaktivierung bei 320°C sei angemerkt, dass hier bereits kohlenstoffreiche Ablagerungen an der Deaktivierung beteiligt sind. Dies zeigt auch die Schwarz- bzw. Graufärbung der Kontakte. Es ist also nicht möglich, die Kontakte durch einfaches Aufheizen komplett zu regenerieren, wie dies von Schulz und Wei für noch tiefere Temperaturen (260-290°C) beobachtet wurde.

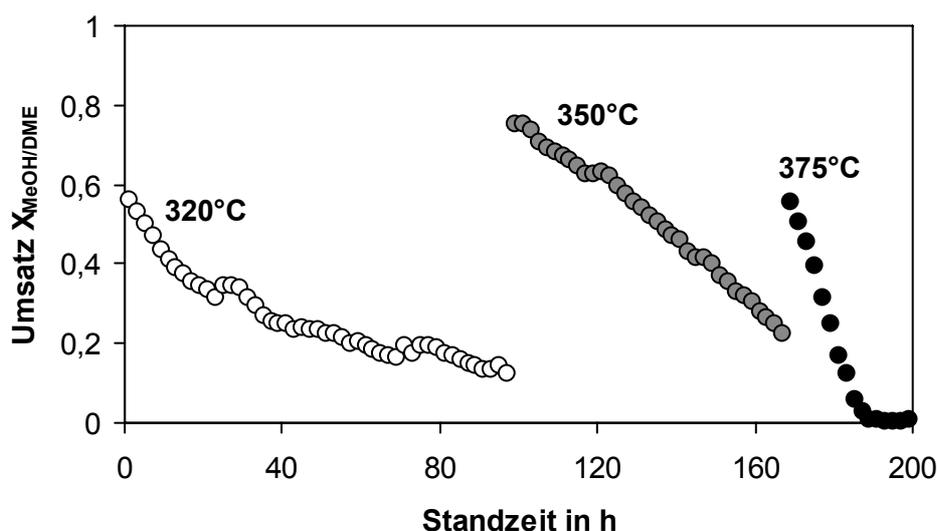


Abb. 6.3: Deaktivierung von SO50 (unvollständiger Ionenaustausch, TPD-Spektrum s. Abb. 6.4); zweimalige Temperaturerhöhung während der Messung; WHSV = 3,2 h⁻¹

6.3 Einfluss der Dichte an sauren Zentren bei verschiedenen Temperaturen

Von einer Reduzierung der Dichte an sauren Zentren wurden längere Standzeiten erwartet. Die Vorstellung war, dass durch die „Verdünnung“ der sauren Zentren weniger Koks vorläufer und letztendlich weniger Koks pro Volumen Katalysator gebildet werden. Die Dichte der sauren Zentren kann, wie in Abschnitt 5.5 dargestellt, auf verschiedene Arten reduziert werden. Der Einfluss der Dichte an sauren Zentren wird hier anhand von Zeolithen mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt (ZEO50 – ZEO250; Si/Al = 50 bzw. 250) sowie Zeolith ZEO50 mit unterschiedlichem Austauschgrad (TPD-Spektren: Abb. 6.4) diskutiert.

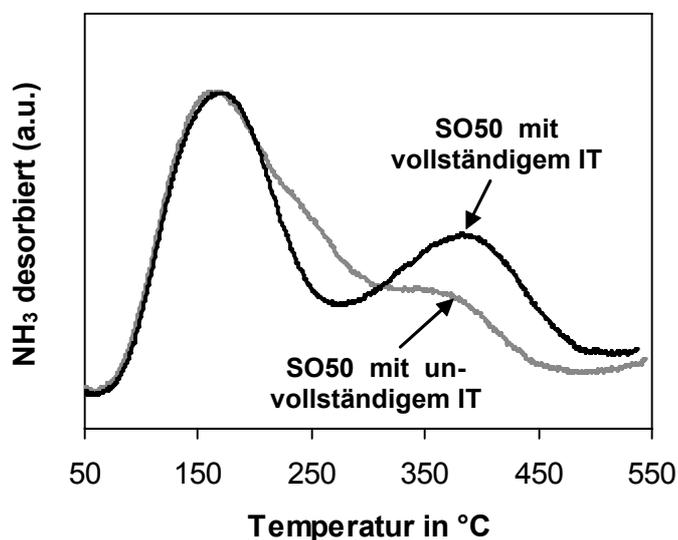


Abb. 6.4: *NH₃-TPD-Messungen an vollständig bzw. teilweise ionengetauschtem SO50*

Bei 320°C führen beide Varianten zum selben Ergebnis. Zunächst fällt der Umsatz der Kontakte mit geringerer Azidität schneller; mit zunehmender Standzeit laufen die Kurven jeweils wieder zusammen (Abb. 6.5). Eine geringere Dichte an sauren Zentren bringt somit bei 320°C keine Verbesserung des Deaktivierungsverhaltens mit sich. Im Gegenteil, aufgrund der geringeren Aktivität war jeweils eine höhere Katalysatoreinwaage notwendig, um die Messungen mit ähnlichem Startumsatz zu beginnen. Deshalb ist die auf die Zeolithmasse bezogene, maximal umsetzbare Methanolmenge bei den weniger sauren Kontakten viel geringer (Abb. 6.6). Die Extrapolation der Kurven in Abb. 6.6 auf Umsatz 0 (vollständige Deaktivierung) ergibt, dass AO50 ca. fünf mal mehr Methanol als AO250 umsetzen kann, was gerade dem ursprünglichen Verhältnis (ohne Aluminierung) an Aluminium, d.h. sauren Zentren, der beiden Zeolithe entspricht. Entsprechendes kann für SO50 beobachtet werden. Der vollständig

ionengetauschte Kontakt schafft ungefähr die zweieinhalbfache Methanolmenge des nur teilweise ionengetauschten. Dies entspricht gerade dem Verhältnis der Katalysatormassen, die für den (ungefähr) gleichen Startumsatz notwendig waren. Beide Ergebnisse zusammengenommen sind ein deutlicher Hinweis, dass bei 320°C die Dichte an sauren Zentren keinen Einfluss auf die von einem sauren Zentrum maximal umsetzbare Methanolmenge hat.

Bei 425°C und 500°C wurden nur vollständig ionengetauschte Kontakte mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis getestet. Hier bringt eine Reduzierung der Dichte an sauren Zentren deutliche Vorteile für die Standzeit (Abb. 6.7) bzw. für die umsetzbare Methanolmenge (Tab. 6.1). Die Unterschiede zwischen 320°C und 425°C/500°C sind ein weiterer Beleg, dass sich mit zunehmender Temperatur die Hauptursache für die Deaktivierung ändert – von einer „Verstopfung“ der Zeolithporen mit sperrigen Kohlenwasserstoffmolekülen bei tiefen Temperaturen, hin zu einer Ablagerung kohlenstoffreicher Substanzen auf bzw. im Katalysator bei höheren Temperaturen (s. auch Abschnitt 6.2.2). Die Akkumulation von Kohlenwasserstoffen bei tiefen Temperaturen ist offenbar unabhängig von der Dichte der sauren Zentren, während die Ablagerung kohlenstoffreicher Substanzen bei höheren Temperaturen sehr wohl davon beeinflusst wird.

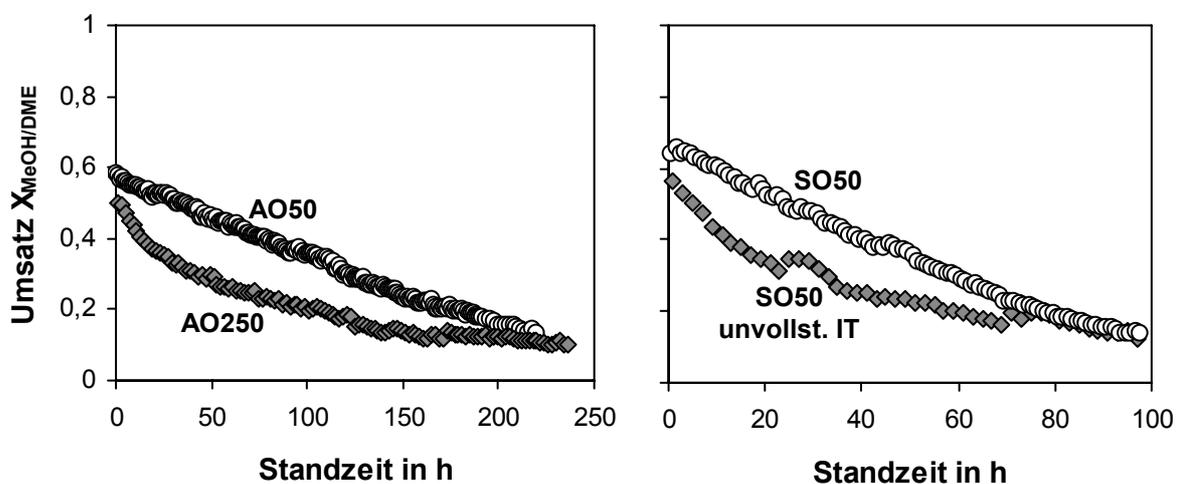


Abb. 6.5: Einfluss der Dichte an sauren Zentren auf die Langzeitstabilität bei 320°C; links: Vergleich von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenem ZEO50 und ZEO250 (Si/Al = 50 bzw. 250, WHSV = 8,1 bzw. 1,7 h^{-1}); rechts (Skala y-Achse wie links): Vergleich von vollständig bzw. unvollständig ionengetauschtem SO50 (TPD-Spektren s. Abb. 6.4, WHSV = 8,1 bzw. 3,2 h^{-1})

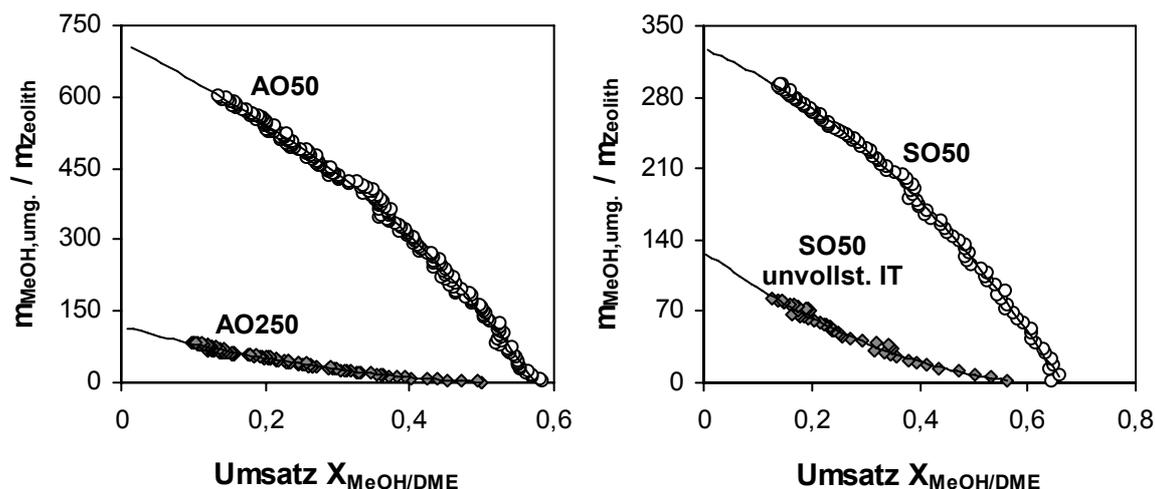


Abb. 6.6: Einfluss der Dichte an sauren Zentren auf die umgesetzte Methanolmenge ($\text{kg}_{\text{MeOH}}/\text{kg}_{\text{Zeolith}}$) als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ bei 320°C ; links: Vergleich von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenem ZEO50 und ZEO250 ($\text{Si}/\text{Al} = 50$ bzw. 250 , $\text{WHSV} = 8,1$ bzw. $1,7 \text{ h}^{-1}$); rechts: Vergleich von vollständig bzw. unvollständig iongetauschtem SO50 (TPD-Spektren s. Abb. 6.4, $\text{WHSV} = 8,1$ bzw. $3,2 \text{ h}^{-1}$)

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen lassen sich bereits erste Schlussfolgerungen bezüglich des allgemeinen Temperatureinflusses ziehen. Zunächst ist auffällig, dass die Standzeiten bei 500°C deutlich geringer als bei 425°C sind (Abb. 6.7). Dies liegt in diesem Fall nicht an den unterschiedlichen Bindern, da AlPO_4 - und SiO_2 -gebundenen Kontakte des gleichen Zeoliths stets ein identisches bzw. sehr ähnliches Deaktivierungsverhalten bei einer bestimmten Temperatur aufweisen (s. auch Abschnitt 6.5). Die rasche Deaktivierung bei 500°C ist vermutlich auf eine beschleunigte Verkokung im Sinne von tatsächlichen Koksablagerungen zurückzuführen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden auch keine weiteren Messungen bei 500°C durchgeführt.

Bei 320°C wurde im Vergleich zu Temperaturen über 400°C mit einer verminderten Koksbildung und somit einer deutlich langsameren Deaktivierung gerechnet (Abschnitt 6.1). Die verminderte Koksbildung mag auch zutreffen, wenn unter Koks kohlenstoffreiche Ablagerungen verstanden werden. Allerdings ist, wie bereits diskutiert, das eher mäßige Deaktivierungsverhalten wahrscheinlich auf eine Verstopfung der Zeolithporen durch wenig diffusionsfähige Moleküle zurückzuführen. Auch bei den Messungen in den folgenden Abschnitten wird keine Verbesserung mehr zu beobachten sein. Bei 320°C konnte kein konstanter Umsatz über einen längeren Zeitraum gehalten werden, wie es für einen industriellen Festbettprozess wünschenswert wäre.

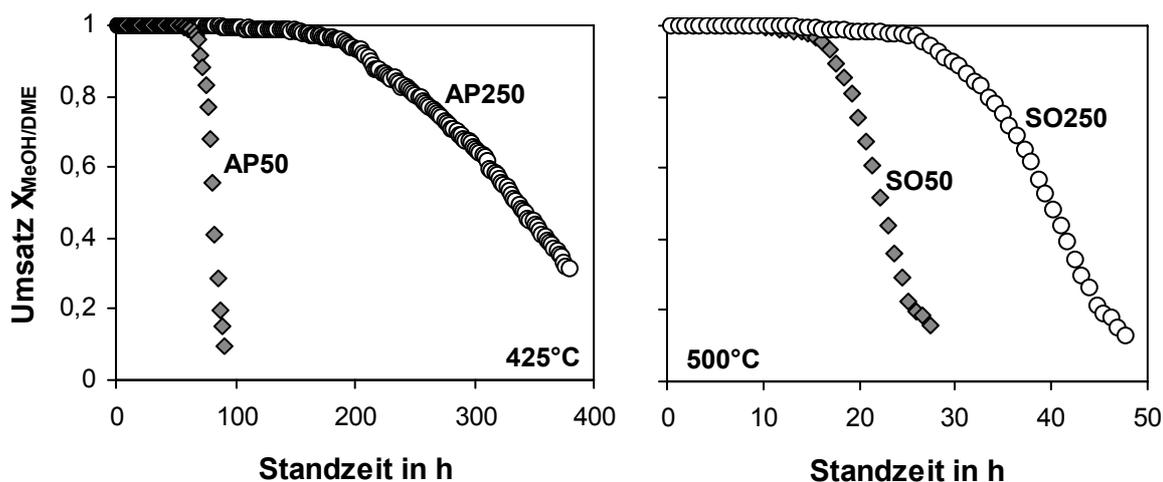


Abb. 6.7: Einfluss der Dichte an sauren Zentren ($Si/Al = 50$ bzw. 250) auf die Deaktivierung bei $425^{\circ}C$ (links) und $500^{\circ}C$ (rechts); $425^{\circ}C$: AP50 und AP250 bei $WHSV = 2\ h^{-1}$; $500^{\circ}C$: SO50 und SO250 bei $WHSV = 2,4\ h^{-1}$

Tab. 6.1: Bis zur vollständigen Deaktivierung kumulativ umsetzbare Methanolen (kg_{MeOH}/kg_{Zeolith}) von AP250 und AP50 bei $425^{\circ}C$ sowie SO250 und SO50 bei $500^{\circ}C$; Bestimmung durch Extrapolation auf Umsatz 0 (Vorgehensweise analog zu Abb. 6.6); Deaktivierungsverläufe s. Abb. 6.7

	AP250	AP50	SO250	SO50
T in °C	425	425	500	500
m _{MeOH,umg./m_{Zeolith}}	680	175	95	55

6.4 Einfluss der Dosierung von zusätzlichem Wasser

Beim MTP-Prozess von Lurgi werden dem Methanol 0,5-1,0 kg Wasser pro kg Methanol zugegeben. Aus der Literatur geht allerdings nicht hervor, welchem Zweck die Wasserzugabe dient. In Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass dadurch die unerwünschte Bildung von Methan an der γ -Al₂O₃-Bindermatrix, die bei hohen Temperaturen ($> 400^{\circ}C$) einsetzt, vermindert werden kann; die Olefinselektivitäten werden hingegen nicht bzw. nur unwesentlich beeinflusst (Abschnitt 5.7). In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Wasserzugabe auf die Langzeitstabilität diskutiert. Dazu wurden Messungen durchgeführt, bei denen Wasser mit einer Pumpe in die Anlage gefördert, verdampft und mit dem bereits methanolbeladenen Stickstoffstrom mittransportiert wurde (s. auch Abschnitt 3.3.1). Bei den Untersuchungen wurden der AlPO₄- und der γ -Al₂O₃-gebundene ZEO50-Kontakt bei hoher Katalysatorbelastung ($WHSV$ ca. $8\ h^{-1}$)

getestet. Die Standzeiten sind daher insgesamt sehr kurz. Die beschleunigte Deaktivierung war beabsichtigt, da lediglich der Einfluss des Wassers untersucht werden sollte.

Die Dosierung von zusätzlichem Wasser hat einen positiven Einfluss auf die Langzeitstabilität von AP50 bei 425°C (Abb. 6.8); die Standzeit und damit die maximal umsetzbare Methanolmenge konnten erheblich gesteigert werden. Letztere nahm von 170 auf 300 kg_{MeOH}/kg_{Zeolith} zu, was einer Steigerung um 76% entspricht. Durch einen Kontrollversuch mit einem entsprechenden Stoffmengenstrom an zusätzlichem Stickstoff wurde sichergestellt, dass der Effekt tatsächlich auf den stoffspezifischen Eigenschaften des Wassers und nicht etwa auf einem Verdünnungseffekt des Methanols beruht (Abb. 6.8). Ein Versuch mit der doppelten Wassermenge führte allerdings zu keiner weiteren Verbesserung der Standzeit (Abb. 6.8). An dieser Stelle sei auch nochmals daran erinnert, dass in der MTO-Reaktion bereits große Mengen an Wasser entstehen. Pro Mol umgesetztem Methanol entsteht ein Mol Wasser bzw. etwas mehr als die Hälfte der Masse des Produktstromes entspricht Wasser. Daher drängt sich die Frage auf, weshalb die Zugabe von Wasser überhaupt einen Effekt bewirkt. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass von dem durch die Reaktion gebildeten Wasser in einem PFR nur die Katalysatorschichten in der Nähe des Reaktoraustritts profitieren, während an „vorderster Front“ pures Methanol am Zeolith ankommt. Dafür sprechen auch die Ergebnisse mit γ -Al₂O₃ als Binder (AO50). Hier kann durch die Wasserzugabe nur ein vernachlässigbarer Effekt erzielt werden (Abb. 6.9). Möglicherweise reicht die DME/Wasser-Bildung an der sauren Bindermatrix bereit aus, um bei der Messung mit purem Methanol den positiven Effekt auch für die Katalysatorschichten nahe am Reaktoreintritt zu erzielen.

Der Einfluss des Wassers wurde auch bei 320°C, ebenfalls mit Kontakt AP50, untersucht (ohne Abbildung). Die maximal umsetzbare Methanolmenge konnte hier von 330 auf 480 kg_{MeOH}/kg_{Zeolith} gesteigert werden, was einer Steigerung von rund 45% entspricht – prozentual also ein geringerer Effekt als bei 425°C. Offensichtlich hat die Wasserzugabe einen größeren Effekt auf die Bildung tatsächlicher Koksablagerungen und keinen bzw. einen geringeren auf das Verstopfen der Zeolithporen mit wenig diffusionsfähigen Molekülen, das insbesondere bei tiefen Temperaturen an der Deaktivierung beteiligt ist (s. auch Abschnitt 6.2.2).

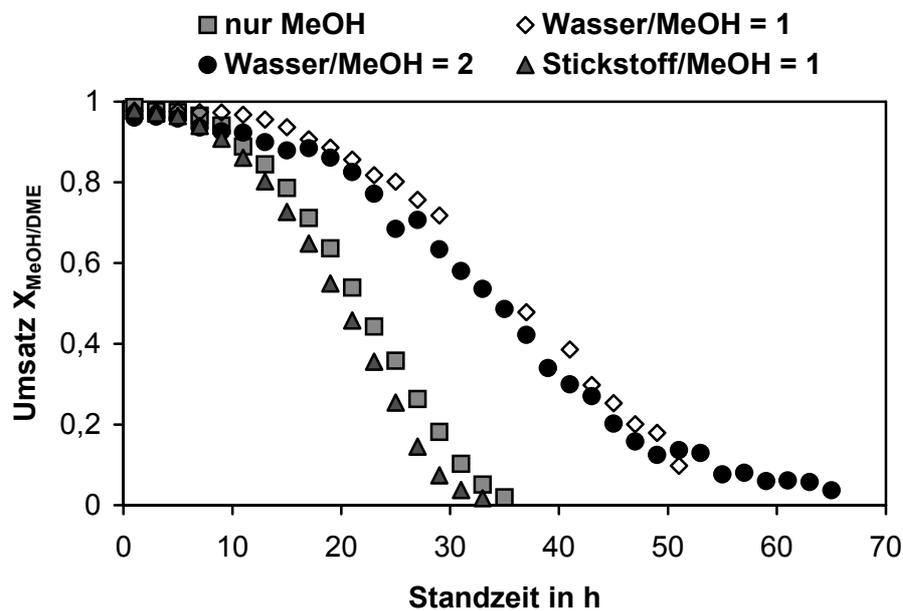


Abb. 6.8: Einfluss der Dosierung von zusätzlichem Wasser (Stoffmengenverhältnis Wasser/Methanol = 1 bzw. 2) auf die Langzeitstabilität von AP50 bei 425°C (WHSV = 8 h⁻¹); Kontrollversuch mit zusätzlichem Stickstoff (Stoffmengenverhältnis N₂/Methanol = 1)

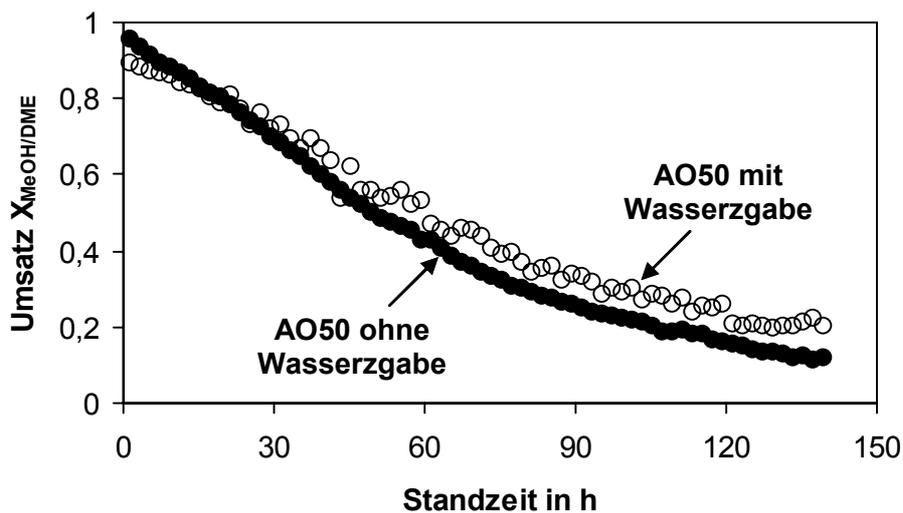


Abb. 6.9: Einfluss der Dosierung von zusätzlichem Wasser (Stoffmengenverhältnis Wasser/Methanol = 1) auf die Langzeitstabilität von AO50 bei 425°C (WHSV = 8 h⁻¹)

6.5 Einfluss des Binders

6.5.1 Vergleich von AlPO_4 - und SiO_2 -gebundenen Kontakten – Einfluss der Porengröße

Eine Motivation für den Einsatz der verschiedenen Binder war die Möglichkeit, Katalysatoren mit sehr unterschiedlichen Porengrößen herzustellen (Abschnitt 4.2) und damit die Stofftransporteigenschaften zu variieren. Die Idee war die Beeinflussung der stationären Konzentration an Koksvorläufern im Katalysator durch einen optimierten Stofftransport mit dem Ziel, eine verbesserte Langzeitstabilität zu erreichen. Aromaten gelten beispielsweise als Koksvorläufer, deren Wachstum zu polyaromatischen Verbindungen zu Koksablagerungen führt. Der Ursprung der Idee hängt mit den Ergebnissen der Variation der charakteristischen Länge zusammen (Abschnitt 5.4). Dort hatte sich gezeigt, dass ein beschleunigter Stofftransport zu einer geringeren Aktivität des Katalysators führt. Dies wurde mit einer verringerten stationären Konzentration an autokatalytisch wirksamen Aromaten erklärt, deren entscheidende Rolle bei der Umsetzung von Methanol sich aus dem Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus ergibt (Abschnitt 2.6.5). Die Arbeitshypothese war daher, dass die Porengröße (\rightarrow Abtransport Aromaten) und die Reaktionstemperatur (\rightarrow Bildungsgeschwindigkeit Aromaten) dermaßen aufeinander abstimmbare sind, dass eine ausreichend hohe Aktivität und gleichzeitig eine optimierte Standzeit erreicht werden können.

Um den Einfluss der Poren zu bewerten bietet sich der Vergleich AlPO_4 - und SiO_2 -gebundener Katalysatoren an, da mit diesen Bindern sehr unterschiedliche Porengrößen erhalten werden, aber keine Veränderung der Zeolithazidität auftritt. An γ - Al_2O_3 -gebundenen Kontakten wird hingegen ein gänzlich anderer Deaktivierungsverlauf beobachtet. Dies hängt mit den besonderen Eigenschaften der γ - Al_2O_3 -Matrix zusammen, die im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert werden.

Die Kontakte AP50 und SO50 besitzen mittlere Porendurchmesser von 334 bzw. 34 nm – dennoch zeigen beide bei 320°C eine identische (Abb. 6.10) und bei 425°C eine sehr ähnliche Langzeitstabilität (Abb. 6.11), wobei SO50 mit den kleineren Poren sogar etwas langsamer deaktiviert; der Unterschied ist jedoch nicht signifikant. Beim Vergleich von AP250 und SO250 (mittlerer Porendurchmesser: 333 bzw. 33 nm) bei 500°C war wiederum der AlPO_4 -gebundene Kontakt etwas langzeitstabiler (ohne Abbildung). Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass kein Zusammenhang zwischen der Porengröße und der Langzeitstabilität festgestellt werden konnte. Offensichtlich hat ein beschleunigter Stofftransport von Koksvorläufern in der Bindermatrix keinen Einfluss auf die Deaktivierung.

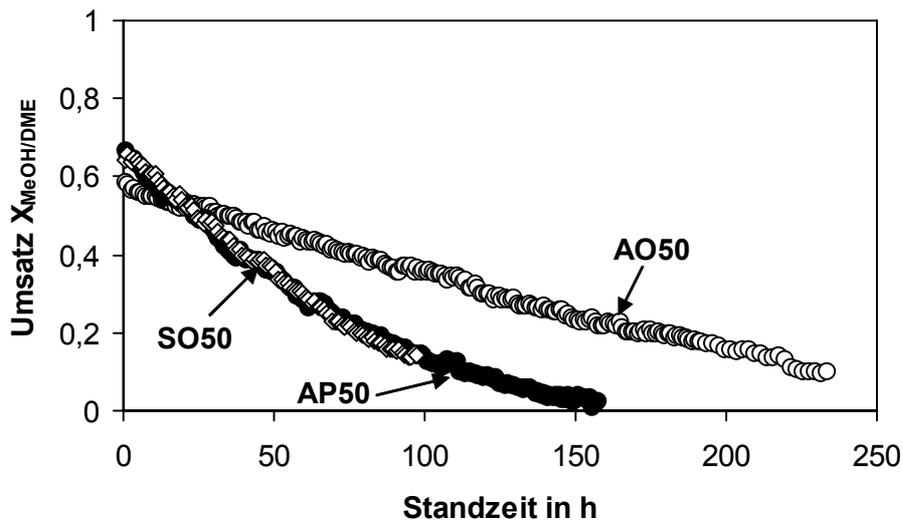


Abb. 6.10: Deaktivierung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, SiO_2 - und AlPO_4 -gebundenen ZEO50-Extrudaten bei 320°C ($\text{WHSV} = 8 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{KAT}} = 1 \text{ g}$)

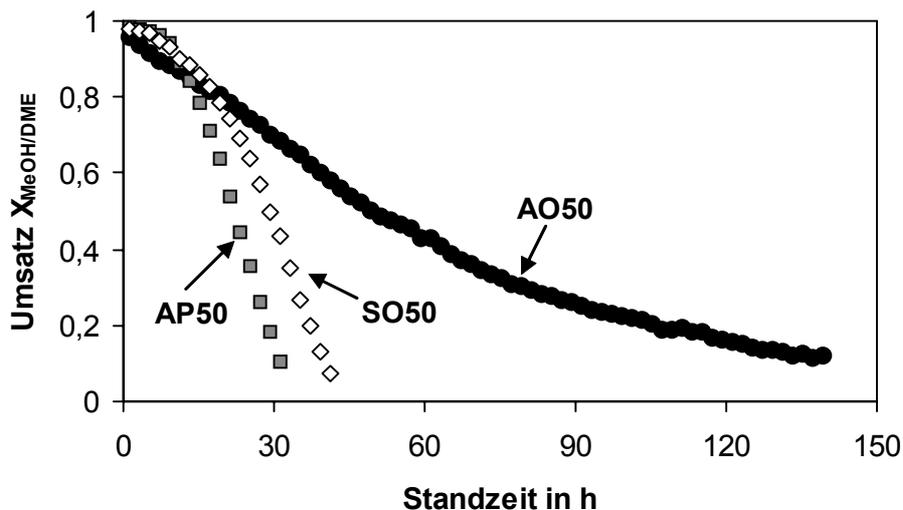


Abb. 6.11: Deaktivierung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, SiO_2 - und AlPO_4 -gebundenen ZEO50-Extrudaten bei 425°C ($\text{WHSV} = 8 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{KAT}} = 1 \text{ g}$)

6.5.2 Einfluss der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix

Die Frage, ob $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundene Katalysatoren schneller oder langsamer als AlPO_4 - bzw. SiO_2 -gebundene deaktivieren, lässt sich nicht mit einem einfachen ja oder nein beantworten. Beides konnte beobachtet werden – zusätzliche Einflussfaktoren sind die Temperatur und das Si/Al-Verhältnis der Zeolithe. Die folgende Diskussion wird auf den Vergleich von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und AlPO_4 -gebundenen Katalysatoren reduziert, da es bei letzteren keinen signifikanten Unterschied zu SiO_2 -Extrudaten gibt (Abschnitt 6.5.1).

Zusammenfassend wurden folgende Ergebnisse erhalten: Mit dem saureren ZEO50 hat die γ - Al_2O_3 -gebundene Variante sowohl bei 320°C als auch bei 425°C deutliche Vorteile bei der Langzeitstabilität gegenüber den Katalysatoren mit AlPO_4 als Binder (Abb. 6.10 und Abb. 6.11). Bei den Messungen mit dem weniger sauren ZEO250 bei 425°C konnte hingegen genau das Gegenteil beobachtet werden – mit AlPO_4 als Binder ist hier der Katalysator bedeutend langzeitstabiler (Abb. 6.12). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine γ - Al_2O_3 -Matrix die Deaktivierung sowohl positiv als auch negativ beeinflussen kann, was sich durch zusätzliche Untersuchungen auch bestätigte. Diese Einflussfaktoren sollen zunächst vorgestellt und diskutiert werden, bevor dann mit diesen Erkenntnissen die scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse erklärt werden.

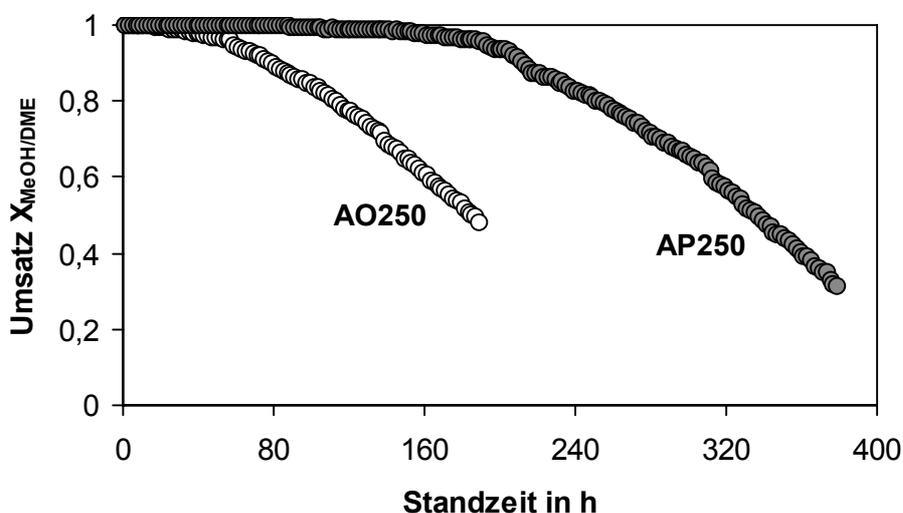


Abb. 6.12: Deaktivierung von γ - Al_2O_3 - und AlPO_4 -gebundenen ZEO250-Extrudaten bei 425°C ($WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{KAT}} = 4 \text{ g}$)

Positiver Einfluss – Bildung von Dimethylether

Als positiver Einfluss für die Langzeitstabilität γ - Al_2O_3 -gebundener Katalysatoren konnte der Ablauf der Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu DME und Wasser an der sauren Bindermatrix identifiziert werden. Dazu wurden Messungen durchgeführt, bei denen AlPO_4 -gebundene Kontakte, deren Bindermatrix inert bezüglich der DME-Bildung ist, mit einer Gleichgewichtsmischung aus Methanol, DME und Wasser belastet wurden. Dies wurde bei den Messungen bei 320°C mit einer Schicht aus reinen γ - Al_2O_3 -Extrudaten vor der eigentlichen Katalysatorschüttung (im selben Reaktor) realisiert (s. auch Abschnitt 5.3). Bei höheren Temperaturen (ca. $> 380^\circ\text{C}$) ist die Vorgehensweise mit der Vorschicht im selben Reaktor nicht mehr praktikabel, da dann eine erhebliche Methanbildung aus Methanol und/oder DME am γ - Al_2O_3 auftritt. Aus diesem Grund wurden bei den 425°C -Messungen die beiden Reaktionen räumlich

getrennt; dem MTO-Reaktor wurde ein zweiter Reaktor vorgeschaltet, in dem bei niedrigerer Temperatur (275°C) die Gleichgewichtsreaktion ablief. Im Vorreaktor wurde ein Methanolumsatz von 87% erreicht (GGW: 87,7%).

Abb. 6.13 zeigt, dass die Deaktivierung von AP50 bei 320°C durch die γ -Al₂O₃-Vorschicht vermindert wird und dann der Deaktivierung von AO50 sehr ähnlich ist, d.h. der positive Einfluss von γ -Al₂O₃ als Binder kann für den AlPO₄-gebundenen Kontakt durch die veränderte Eduktzusammensetzung kompensiert werden. Noch deutlicher ist der Effekt allerdings mit AP250 bei 425°C (Abb. 6.14). Hier konnte durch den Einsatz des Vorreaktors eine dramatische Standzeitverlängerung erzielt werden, die die Standzeit von AO250 (ob mit oder ohne Vorreaktor) sogar bei Weitem übertrifft (vgl. Abb. 6.14 und Abb. 6.15). Dies ist damit zu erklären, dass hier bereits der negative Einfluss der γ -Al₂O₃-Matrix zum Tragen kommt, der im Folgenden noch diskutiert wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Deaktivierung der Zeolithe langsamer voranschreitet, wenn nicht Methanol, sondern ein Gemisch aus Methanol, DME und Wasser an den Zeolithen ankommt. Die Frage nach der Ursache für dieses Phänomen konnte jedoch nicht geklärt werden. Eventuell spielt die Zersetzung von Methanol zu Methan und Koks eine Rolle. Dies wurde beispielsweise von Schulz et al. berichtet [107]. In dieser Arbeit wurden ungebundene Zeolithe untersucht und festgestellt, dass die Zersetzung von Methanol an bereits gebildetem Koks beschleunigt wird. Möglicherweise wird das Ausmaß dieser Reaktion durch die (teilweise) Umsetzung des Methanols zu DME reduziert.

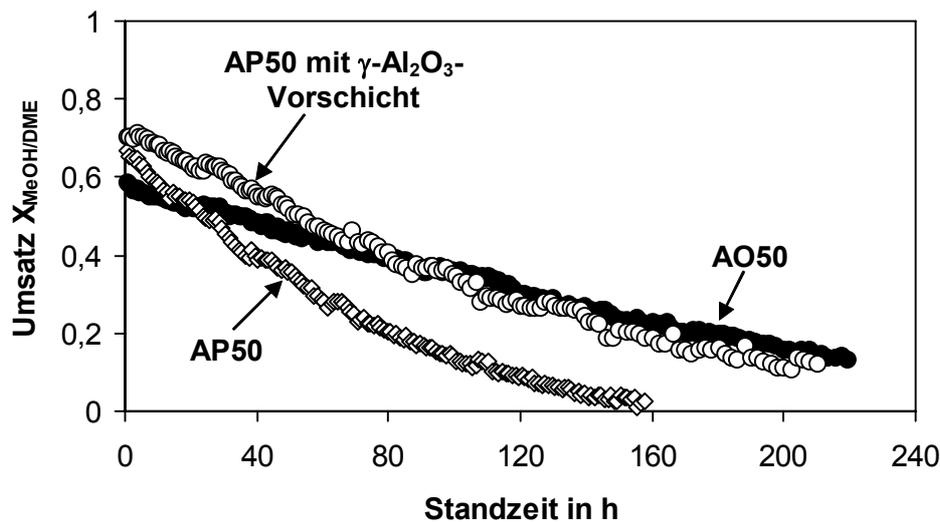


Abb. 6.13: Einfluss einer Vorschicht aus γ -Al₂O₃-Extrudaten (ohne Zeolith) zur Umsetzung von Methanol zu DME und Wasser (320°C, $X_{MeOH,GGW} = 85,7\%$) auf die Deaktivierung von AP50 bei 320°C; zum Vergleich dargestellt: AO50 ohne γ -Al₂O₃-Vorschicht; alle Messungen: $WHSV = 8 h^{-1}$, $m_{KAT} = 1 g$

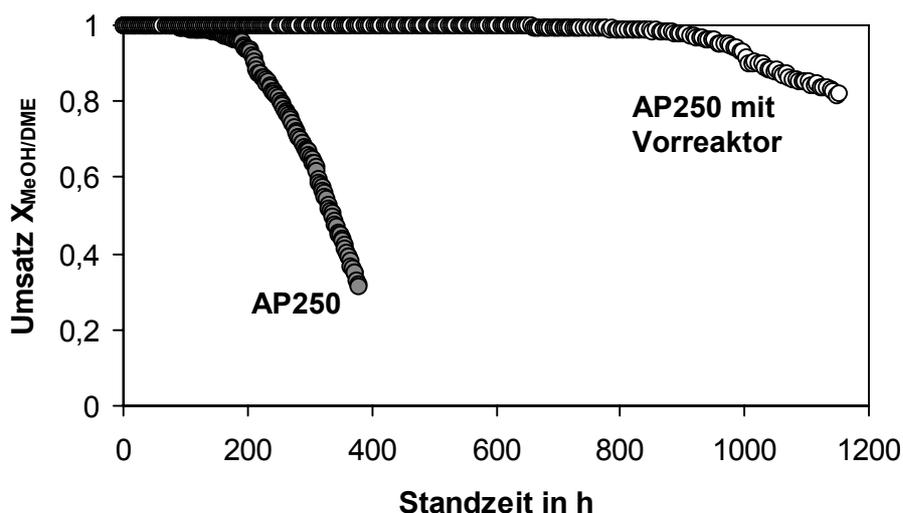


Abb. 6.14: Einfluss eines Vorreaktors mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Extrudaten (ohne Zeolith) zur Umsetzung von Methanol zu DME und Wasser (275°C , $X_{MeOH,GGW} = 87,7\%$) auf die Deaktivierung von AP250 bei 425°C ($WHSV = 2\text{ h}^{-1}$; $m_{KAT} = 4\text{ g}$)

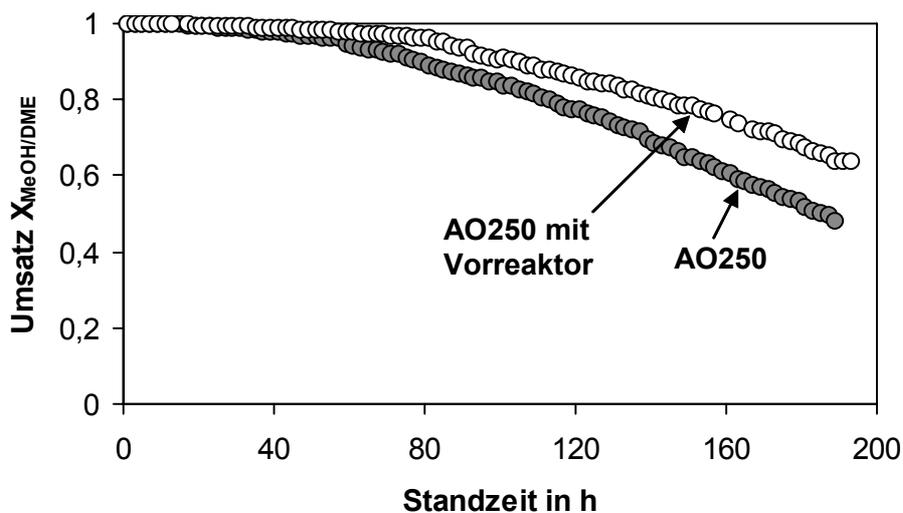


Abb. 6.15: Einfluss eines Vorreaktors mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Extrudaten (ohne Zeolith) zur Umsetzung von Methanol zu DME und Wasser (275°C , $X_{MeOH,GGW} = 87,7\%$) auf die Deaktivierung von AO250 bei 425°C ($WHSV = 2\text{ h}^{-1}$; $m_{KAT} = 4\text{ g}$)

Negativer Einfluss – Verkokung der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix

Bei hohen Temperaturen kommt eine Eigenschaft der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zum Tragen, die die Langzeitstabilität negativ beeinflusst. Zusätzlich zu der Verkokung der Zeolithe werden dann auch am $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Koksablagerungen gebildet, die mit zunehmender Reaktionszeit die Poren der Matrix auffüllen. Der Transport von Methanol zu den Zeolithkristallen wird behindert, was zu einer Abnahme der Aktivität führt. Für die Ver-

kokung der γ -Al₂O₃-Matrix gibt es mehrere Anhaltspunkte. Der Vergleich von Hg-Porosimetrie-Messungen von frischem und in der Reaktion bei 425°C eingesetztem AO250 zeigt das Verschwinden von Poren, hauptsächlich im Bereich von 10 nm (Abb. 6.16a). Dies sind Poren, die auf die Zwischenräume der Binderprimärpartikel zurückzuführen sind. Bei 320°C konnte die Verkokung der γ -Al₂O₃-Bindermatrix hingegen nicht beobachtet werden (ohne Abbildung). Bei AlPO₄- und auch bei SiO₂-gebundenen Kontakten lässt sich hingegen keine Veränderung der Porenstruktur feststellen (Abb. 6.16b, c). SO250 zeigt beispielsweise, selbst nach Reaktion bei 500°C bis zur vollständigen Deaktivierung, eine nahezu deckungsgleiche Porenverteilung wie die des frischen Katalysators (Abb. 6.16c).

Die Bildung von Koks lässt sich auch an Extrudaten aus reinem γ -Al₂O₃ (ohne Zeolith) beobachten. Bei höheren Temperaturen (ca. ab 380°C) läuft hier neben der Gleichgewichtsreaktion von Methanol zu DME/Wasser die Bildung von Methan und Koks ab. Dies ist zudem ein Beleg, dass die Edukte (Methanol und/oder DME) für die Verkokung der Matrix γ -Al₂O₃-gebundener Zeolithkontakte verantwortlich bzw. zumindest daran beteiligt sind. Zusätzlich könnten natürlich auch Reaktionsprodukte der MTO-Reaktion wie z.B. Aromaten und Olefine eine Rolle spielen, die bekanntlich als Vorläufer von Koks gelten.

Fazit

Mit den beiden diskutierten Einflussfaktoren der γ -Al₂O₃-Matrix auf die Deaktivierung lassen sich die eingangs des Abschnittes beschriebenen, scheinbar widersprüchlichen Beobachtungen mit ZEO50- und ZEO250-Kontakten bei 425°C erklären. Mit dem saureren Zeolith war die γ -Al₂O₃-gebundene Variante bedeutend langzeitstabiler als der entsprechende AlPO₄-Kontakt (vgl. AO50 – AP50, Abb. 6.11); mit dem weniger sauren Zeolith konnte jedoch genau das Gegenteil beobachtet werden (vgl. AO250 – AP250, Abb. 6.12). Die Erklärung hierfür ist, dass es einer gewissen Reaktionsdauer bedarf, bis die Verkokung der Matrix einen Zustand erreicht, der die Aktivität γ -Al₂O₃-gebundener Kontakte negativ beeinflusst. Da mit dem saureren Zeolith die Standzeiten insgesamt sehr kurz sind (Abschnitt 6.3), überwiegt der positive Effekt der γ -Al₂O₃-Matrix; durch die DME-Bildung wird die Deaktivierung des Zeolithen vermindert. Bei den längeren Standzeiten der ZEO250-Kontakte kommt der negative Einfluss (Verkokung der Matrix) erst richtig zum Tragen. Demnach ist für Zeolithe, mit denen sich eigentlich gute Langzeitstabilitäten bei höheren Temperaturen (> 400°C) erzielen lassen, γ -Al₂O₃ als Binder keine gute Wahl. Die Verkokung der Matrix verhindert, dass das Potenzial der Zeolithe ausgeschöpft wird. AlPO₄ als Binder ermöglicht in diesem Fall eine deutlich längere Standzeit, die durch die Verwendung eines DME-Vorreaktors nochmals dramatisch gesteigert werden kann (Abb. 6.14).

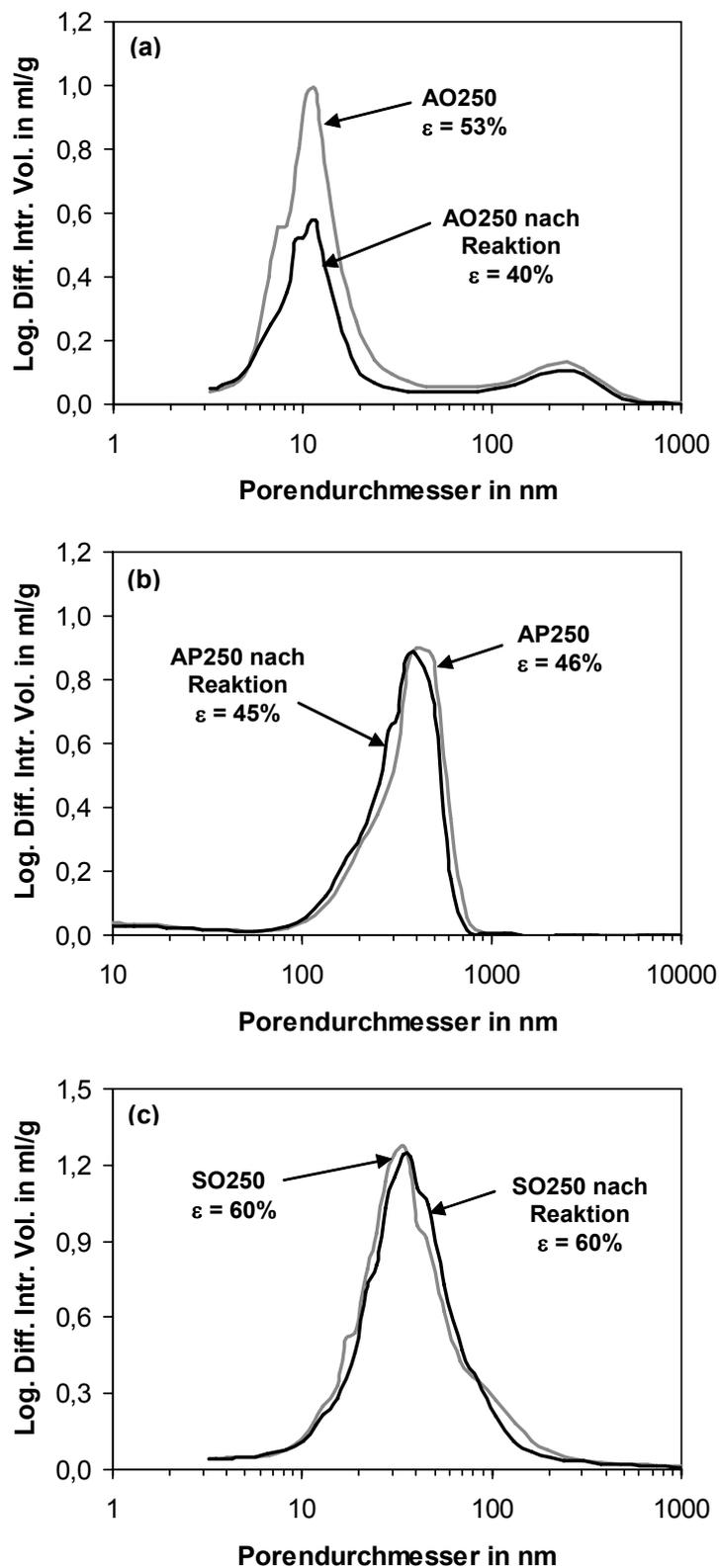


Abb. 6.16: Aus Hg- porosimetrie-Messungen ermittelte Porengrößenverteilungen und Porositäten (ϵ) von frischem und im Langzeitversuch eingesetztem a) AO250 bei 425°C (s. Abb. 6.12), b) AP250 bei 425°C (s. Abb. 6.12) und c) SO250 bei 500°C (s. Abb. 6.7)

7

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden technische Zeolithkatalysatoren (Zeolith ZSM-5) mittels Extrusion hergestellt und bei der Umsetzung von Methanol zu Olefinen (MTO-Reaktion) in einem Festbettreaktor im Temperaturbereich zwischen 320°C und 500°C getestet. Das Ziel war ein Prozess mit hoher Selektivität zu Ethen und Propen sowie guter Langzeitstabilität des Katalysators, der durch Koksbildung deaktiviert wird. Methanol reagiert in einer Gleichgewichtsreaktion zu Dimethylether (DME) und Wasser; sowohl Methanol als auch DME sind Edukte der MTO-Reaktion. Ethen und Propen gelten als Primärprodukte, die zu höheren Olefinen, Paraffinen und Aromaten weiterreagieren. Durch die Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe können erneut kurz-kettige Olefine gebildet werden. Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilikate, deren Azidität die Umsetzung des Methanols zu Kohlenwasserstoffen ermöglicht. Die sauren Zentren sind auf das Aluminium im Zeolithgitter und die Kompensation der daraus resultierenden negativen Gitterladung mit Protonen zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurden Zeolithe mit unterschiedlicher Azidität (Si/Al-Verhältnis: 25 – 450) eingesetzt.

Technischen Zeolithkatalysatoren enthalten in der Regel immer einen Binder, der die erforderliche mechanische Festigkeit der Katalysatorformkörper gewährleistet; in industriellen Festbettreaktoren sind nur Formkörper einsetzbar, da eine Pulverschüttung einen zu großen Druckverlust zur Folge hätte. In dieser Arbeit wurden mit Siliziumdioxid und Pseudoböhmit traditionelle Binder für Zeolithe eingesetzt, die selbst partikelförmig sind. Pseudoböhmit liegt nach der thermischen Behandlung als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im fertigen Katalysator vor. Mit Aluminiumphosphat-Hydrat wurde ein neuer Binder für die

Extrusion von Zeolithkatalysatoren verwendet, der bei der Kalzinierung eine makroporöse AlPO_4 -Sintermatrix mit Tridymitstruktur bildet, in die die Zeolithkristalle eingebettet werden. Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit war der Einfluss der Binder auf die katalytischen Eigenschaften. Insbesondere sollte das Potenzial des neuen AlPO_4 -Binders untersucht werden.

Der Einsatz der verschiedenen Binder erlaubt die Herstellung von Katalysatoren mit sehr unterschiedlichen Porengrößen der Matrix (Gefüge aus Zeolith und Binder). Je größer die Poren sind, desto höher sind auch die Diffusionsgeschwindigkeiten von Edukten zu den Zeolithkristallen bzw. von Produkten aus den Extrudaten. Der Einfluss der Porengröße auf die katalytische Wirksamkeit wurde anhand des Vergleichs von AlPO_4 - und SiO_2 -gebundenen Kontakten untersucht. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten SiO_2 stellten sich, unabhängig von der Partikelgröße des jeweiligen Zeolithen, mittlere Porendurchmesser von ca. 35 nm ein. Bei AlPO_4 -gebundenen Kontakten beträgt der mittlere Porendurchmesser hingegen ca. ein Viertel des Durchmessers der gebundenen Zeolithkristalle. Die ursprüngliche Hypothese, dass durch die größeren Poren Kokspräkursor (z.B. Aromaten) schneller aus dem Katalysator transportiert werden und somit die Deaktivierung vermindert wird, konnte nicht bestätigt werden. Die Deaktivierung AlPO_4 - und SiO_2 -gebundener Kontakte war trotz der sehr unterschiedlichen Porengrößen der eingesetzten Katalysatoren (ca. 330 bzw. 35 nm) stets identisch bzw. sehr ähnlich. Allerdings lässt sich durch den beschleunigten Transport der Olefine aus den Extrudaten deren weitere Umsetzung vermindern. Mit AlPO_4 als Binder konnte in fast allen Fällen eine ca. 2-5% höhere Summenselektivität zu Ethen und Propen beobachtet werden. Die makroporösen AlPO_4 -Kontakte zeigten zudem eine höhere Aktivität für den Fall, dass die Reaktion durch den Stofftransport limitiert wird.

Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten kommen Effekte ins Spiel, die zum Teil zu großen Abweichungen der katalytischen Eigenschaften im Vergleich zu Katalysatoren mit AlPO_4 bzw. SiO_2 als Binder führen. Einer dieser Effekte ist der Einbau von Aluminium aus dem Binder in das Zeolithgitter (Aluminierung) und somit die Bildung zusätzlicher saurer Zentren. Mit AlPO_4 wurde dieses Phänomen nicht beobachtet, was einen großen Vorteil dieses Binders darstellt. Die Katalysatoroptimierung hinsichtlich der Zeolithazidität wird dadurch wesentlich erleichtert bzw. erst ermöglicht. Die Ergebnisse der reaktionstechnischen Messungen deuten außerdem darauf hin, dass durch die Aluminierung hauptsächlich die Azidität der äußeren Oberfläche der Zeolithkristalle erhöht wird. Hier fehlen die sterischen Beschränkungen, die im Porensystem der Zeolithe bestehen, d.h. Reaktionen an diesen Zentren laufen weniger formselektiv ab. Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder wurden, insbesondere bei tiefen Temperaturen (320°C) und sauren Zeolithen ($\text{Si}/\text{Al} = 30$ und 50), um bis zu 20% geringere Selekti-

vitäten zu Ethen und Propen als an AlPO_4 - und SiO_2 -gebundenen Kontakten beobachtet. Bei 425°C konnte der negative Einfluss der Aluminierung nicht mehr beobachtet werden, was unter anderem zu der Schlussfolgerung führte, dass hier die kurzkettigen Olefine hauptsächlich aus Crackreaktionen höherer Kohlenwasserstoffe stammen. Crackreaktionen werden offenbar im Gegensatz zu den an der Primärbildung beteiligten Reaktionen nicht von der Formselektivität beeinflusst. Die zunehmende Bedeutung von Crackreaktionen mit steigender Temperatur macht sich unabhängig von Zeolith und Binder auch in einem höheren Propen/Ethen-Verhältnis bemerkbar; Propen ist das Hauptcrackprodukt an ZSM-5.

Ein weiterer Nachteil einer sauren $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bindermatrix ist die Bildung von Methan aus Methanol bzw. DME bei höheren Temperaturen. Ein Langzeitversuch mit einem wenig sauren Zeolith ($\text{Si}/\text{Al} = 250$) bei 425°C ergab Selektivitäten zu Methan von rund 5% zu Beginn der Messung bei vollständigem Methanolumsatz – bei einem Umsatz von 80% war bereits eine Methanselektivität von ca. 20% zu verzeichnen. Sowohl an SiO_2 - als auch an AlPO_4 -gebundenen Kontakten kann hingegen selbst bei 500°C keine Methanbildung am Binder beobachtet werden. Mit einem saureren Zeolithen ($\text{Si}/\text{Al} = 50$) war die Methanbildung an der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix weniger ausgeprägt, da aufgrund der höheren Geschwindigkeit der Reaktion von Methanol zu Kohlenwasserstoffen die Parallelreaktion am Binder zu Methan nicht so stark ins Gewicht fällt. Allerdings verkocht dieser saure Zeolith bei Temperaturen über 400°C sehr viel schneller, während offensichtlich gerade wenig saure Zeolithe hier besonders langzeitstabil sind

In Untersuchungen zur Langzeitstabilität konnte außerdem gezeigt werden, dass die Deaktivierung langsamer voranschreitet, wenn bereits ein Gemisch aus Methanol, Dimethylether und Wasser am Zeolith ankommt. Diese Reaktion läuft an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ab – nicht aber an AlPO_4 und SiO_2 . Die DME-Bildung an der Bindermatrix stellt somit einen Vorteil $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundener Kontakte dar. Der positive Effekt lässt sich allerdings durch den Einsatz eines DME-Vorreaktors (mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Extrudaten ohne Zeolith) genauso für AlPO_4 -gebundene Zeolithe erzielen. Ein entscheidender Nachteil $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundener Kontakte ist die bei hohen Temperaturen auftretende Bildung von Koksablagerungen am Binder (beobachtet bei 425°C , nicht aber bei 320°C), wodurch die Poren der Matrix für den Transport von Methanol zu den Zeolithen blockiert werden. Dies führt zu einer Limitierung der Standzeit, insbesondere für wenig saure Zeolithe, mit denen eigentlich weitaus längere Standzeiten erreichbar wären. Eine AlPO_4 -Matrix verkocht hingegen nicht – die Deaktivierung des Katalysators ist allein der Deaktivierung der Zeolithe zuzuschreiben. Wird zusätzlich ein DME-Vorreaktor verwendet, lassen sich mit AlPO_4 -gebundenen Katalysatoren dramatische Verlängerungen der Standzeit erzielen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem relativ schwach sauren Zeolith ($\text{Si}/\text{Al} = 250$) erzielt. Bei einer technisch relevanten Katalysatorbelastung

(WHSV = 2 h⁻¹) konnte vollständiger Umsatz für ca. 600 Stunden gehalten werden (ohne Vorreaktor: ca. 85 Stunden) und selbst nach 1000 Stunden lag der Umsatz noch bei rund 90%. Zum Vergleich: Mit demselben Zeolith und γ -Al₂O₃ als Binder wurde, unabhängig vom Einsatz des Vorreaktors, bereits nach ca. 12 Stunden der Durchbruch von Dimethylether beobachtet. Nach 150 Stunden betrug der Umsatz ohne Vorreaktor nur noch ca. 65% (78% mit Vorreaktor).

Als Fazit lässt sich festhalten, dass AlPO₄ als Binder für MTO-Katalysatoren eine Reihe von Vorteilen gegenüber γ -Al₂O₃ besitzt, die größtenteils auch für andere Reaktionen interessant sein können:

- Es kommt nicht zur Aluminiumierung der Zeolithe, was die Optimierung der Zeolithazidität erleichtert bzw. erst ermöglicht. Zudem wird die Azidität der äußeren Zeolithoberfläche nicht erhöht, was insbesondere für Reaktionen von Vorteil ist, die in hohem Maße von der Formselektivität abhängen.
- Aufgrund der vernachlässigbaren Oberfläche der AlPO₄-Matrix ist nicht mit unerwünschten Nebenreaktionen am Binder zu rechnen; in der MTO-Reaktion wird kein Methan am AlPO₄ gebildet.
- Durch den beschleunigten Stofftransport von Edukt in der rein makroporösen Matrix können Stofftransporthemmungen vermindert und somit höhere Aktivitäten erzielt werden. Analog lässt sich die Ausbeute von Zwischenprodukten (Ethen und Propen in der MTO-Reaktion) steigern.
- In der MTO-Reaktion zeigte sich AlPO₄ als absolut inert gegenüber der Verkokung der Matrix, die bei γ -Al₂O₃-gebundenen Zeolithen zusätzlich zur Verkokung der Zeolithe an der Deaktivierung des Katalysators beteiligt ist. Mit AlPO₄ als Binder kann das Potenzial der Zeolithe voll ausgeschöpft werden.

SUMMARY

In this study, technical zeolite catalysts (ZSM-5) were prepared by means of extrusion. The catalysts were tested in the conversion of methanol to olefins (MTO reaction) at temperatures between 320°C and 500°C using a fixed bed reactor. The objective was a process with high selectivity to ethen and propen as well as a good long term stability of the catalyst which suffers from deactivation by the formation of coke. An initial step of the MTO process is the equilibrium reaction of methanol to dimethylether (DME) and water. The alcohol and the ether may be both converted to hydrocarbons over zeolite catalysts. Thereby, ethen and propen are the primary products. Further reactions of these olefins produce higher olefins, paraffins and aromatic hydrocarbons. Ethen and propen can also be reformed by cracking reactions of higher hydrocarbons. Zeolites are crystalline, micro-porous aluminosilicates with acidic properties, which allow the conversion of methanol to hydrocarbons. The acid sites can be ascribed to the aluminium into the zeolite framework and the compensation of the resulting negative charge by protons. In this study, zeolites with different acidities were tested (Si/Al ratio: 25 – 450).

Normally, technical zeolite catalysts always contain a binder which ensures the required mechanical stability of the catalyst bodies. In industrial fixed bed reactors, shaped catalyst bodies are required because powders would result in a far too high pressure drop. With silica and pseudo-boehmite, traditional binders for zeolite catalysts were used which consist of particles themselves. Pseudo-boehmite is converted to γ -Al₂O₃ upon thermal treatment. With aluminium phosphate hydrate, a new type of binder for the extrusion of zeolite catalysts was employed. During calcination, this material forms a macro-porous AlPO₄ sintermatrix with the structure of tridymite, embedding the zeolite particles. One important point of this study was the influence of the different binders on the catalytic performance and especially the evaluation of the capability of the new AlPO₄ binder.

By using these different binders, it was possible to prepare catalysts with different pore sizes. An increased pore size results in a faster diffusion of methanol to the zeolite crystals as well as a faster transport of reaction products out of the extrudates. The influence of the pore size on the catalytic performance was studied by comparing AlPO₄- and SiO₂-bound catalysts. With the silica used here, the mean pore size of the

catalysts was about 35 nm, independent of the particle size of the zeolites. On the contrary, AlPO_4 -bound extrudates exhibit a pore size of about one quarter of the size of the respective zeolite particles. The initial theory was that coke precursors (e.g. aromatic hydrocarbons) diffuse out of the extrudates faster by applying catalysts with larger pores. This was supposed to be beneficial for a prolonged catalyst life time. However, this theory could not be confirmed. The deactivation of AlPO_4 - and SiO_2 -bound catalysts was rather similar in spite of the highly different pore sizes (ca. 330 vs. 35 nm). Nevertheless, the accelerated mass transport in AlPO_4 -bound catalysts is beneficial for olefin selectivity. In most cases, the selectivity to ethen plus propen was 2-5% higher than with silica as binder. Additionally, the activity of the macro porous catalysts was higher in case of the reaction being limited by mass transport.

Employing $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as binder implicates some additional effects in comparison to AlPO_4 and SiO_2 which can have a tremendous influence on the catalytic performance. One of these effects is the insertion of aluminium from the binder material into the zeolite framework (alumination) which results in the formation of additional acid sites. Alumination was not observed with AlPO_4 as binder. This is a great advantage because catalyst optimization in terms of acidity is facilitated. In addition, the results of the catalytic measurements indicate that alumination mainly increases the acidity of the outer surface of the zeolite crystals. Reactions on the outer zeolite surface are less shape selective than reactions into the zeolite pores. Especially at low temperatures (320°C) and with rather acidic zeolites, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -bound catalysts showed an up to 20% lower selectivity to ethen plus propen than the respective AlPO_4 - and SiO_2 -bound ones. At 425°C, the detrimental influence of alumination could not be observed anymore. This and some other observations led to the conclusion that cracking of higher hydrocarbons is the main origin of olefins at higher temperatures. Cracking reactions are obviously not subjected to an influence of shape selectivity as it the case for the primary reactions participating in the formation of olefins. The increasing relevance of cracking with rising temperature can also be deduced from a higher propen to ethen ratio – propene is the main cracking product at ZSM-5.

The formation of methane from methanol and/or DME at higher temperatures is a further disadvantage of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as binder. In a long term run with a slightly acidic zeolite ($\text{Si}/\text{Al} = 250$), a selectivity to methane of 5% was observed at the beginning of the measurement at complete conversion of methanol and DME. With increasing time on stream, the methane formation increased steadily. At 80% conversion, the methane selectivity already amounted to 20%. In contrast to this, there is no formation of methane on a SiO_2 - or AlPO_4 -matrix even at 500°C. The formation of methane is less pronounced with a more acidic zeolite ($\text{Si}/\text{Al} = 50$) because the higher reaction rate of methanol to hydrocarbons decreases the influence of the parallel reaction to methane at

the binder. But this zeolite with higher acidity suffers a rather fast deactivation at temperatures above 400°C whereas less acidic zeolites seem to be particularly long term stable in this temperature range.

Further studies concerning the long term stability revealed that deactivation is less pronounced if already a mixture of methanol, DME and water enters the zeolites. The conversion of methanol to DME and water is catalyzed by γ -Al₂O₃, but it is not at AlPO₄ and SiO₂. Therefore, this is an advantage of γ -Al₂O₃ as binder. But the positive effect could also be achieved for AlPO₄-bound catalysts with a DME pre-reactor containing γ -Al₂O₃-extrudates without zeolite. However, the formation of coke at the binder at higher temperatures (observed at 425°C but not at 320°C) is a decisive disadvantage of γ -Al₂O₃-bound catalysts. This results in a blockage of pores which impedes the transport of methanol to the zeolite crystals. This effect causes a limitation of catalyst lifetime, especially for slightly acidic zeolites which are particularly long term stable at higher temperatures. The coke formation at the binder was not observed with AlPO₄-bound bound catalysts. This means that the deactivation of these catalysts can be ascribed to the deactivation of the zeolites only. By additionally using a DME pre-reactor, a drastic extension of catalyst lifetime could be achieved. The best results were obtained with a zeolite exhibiting a Si/Al ratio of 250. Applying a technical relevant space velocity (WHSV = 2 h⁻¹), complete conversion of methanol and DME could be observed for ca. 600 hours (without pre-reactor: ca. 85 hours) and even after 1000 hours, the conversion was still about 90%. For comparison, using the same zeolite with γ -Al₂O₃ as binder, the breakthrough of DME was observed after 12 hours time on stream which was independent of the use of the pre-reactor. After 150 hours, the conversion without pre-reactor was only 65% (78% with pre-reactor).

To sum up, there are several advantages of using AlPO₄ instead of γ -Al₂O₃ as binder for MTO catalysts. Most of these advantages may also be beneficial for other processes utilizing zeolite catalysts:

- There is no alumination of the zeolites. This facilitates the optimization of zeolite acidity. In addition, there is no increase of the acidity of the outer zeolite surface. This is predominantly an advantage for reactions which are highly dependent on shape selectivity.
- Due to the negligible surface area, there should be no unwanted side reactions at the binder. Concerning the MTO reaction, there is no formation of methane at the AlPO₄.
- Due to the accelerated diffusion of feed molecules into the macro porous matrix, higher activities can be achieved in the case of mass transport limiting

the reaction. In the same way, the yield of intermediate products may be increased.

- In the MTO reaction, there is no coke formation at the AlPO_4 -matrix whereas with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as binder, this effect contributes to the deactivation of the catalyst. So by applying AlPO_4 as binder, the potential of the zeolites can be fully utilised.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Kvisle, T. Fuglerud, S. Kolboe, U. Olsbye, K.P. Lillerud, B.V. Vora, *Methanol-to-Hydrocarbons*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis, Volume 6* (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [2] L. Plass, S. Reimelt, *Status und Zukunft der Biotreibstoffe*, Chem.-Ing.-Tech. 79, No. 5 (2007) 561-568
- [3] W. Liebner, M. Wagner, *MtSynfuels, die effiziente und wirtschaftliche Alternative zu Fischer-Tropsch-Treibstoffen*, Erdöl Erdgas Kohle, 120. Jg. Heft 10 (2004)
- [4] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie – Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006
- [5] J.S. Plotkin, *The changin dynamics of olefin supply/demand*, Catal. Tod. 106 (2005) 10-14
- [6] T. Mäurer, *Investigation of Mass Transport Phenomena in the Conversion of Methanol to Olefins over Technical Alumina/ZSM-5 Catalysts*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2004
- [7] A. Dyer, *An Introduction To Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons Ltd., 1988
- [8] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Libau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Ronaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals; Reports of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*, Can. Mineralogist 35 (1997) 1571-1606
- [9] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Fifth Revised Edition, Elsevier, 2001
- [10] E. Roland, P. Kleinschmit, *Zeolites*, aus: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005

- [11] D. Barthomeuf, *Acidic Catalysis with Zeolites*, in: *Zeolites: Science and Technology* (F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache, Hrsg.), NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984
- [12] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Hydrothermal Zeolite Synthesis*, in: *Preparation of Solid Catalysts* (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [13] L. Puppe, *Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen*, Chem. uns. Zeit, Nr. 4 (1986) 117-127
- [14] J.-L. Guth, H. Kessler, *Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials*, in: *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* (J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999
- [15] R. Gläser, J. Weitkamp, *The Application of Zeolites in Catalysis*, in: *Basic Principles in Applied Catalysis* (Springer Series in Chemical Physics), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [16] M. Stöcker, *Gas phase catalysis by zeolites*, Microporous Mesoporous Mater. 82 (2005) 257-292
- [17] J. Weitkamp, S. Ernst, L. Puppe, *Shape-Selective Catalysis in Zeolites*, in: *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* (J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999
- [18] K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Industrial application of solid acid-base catalysts*, Appl. Catal. A 181 (1999) 399-434
- [19] J.E. Naber, K.P. de Jong, W.H.J. Stork, H.P.C.E. Kuipers, M.F.M. Post, *Industrial applications of zeolite catalysis*, in: *Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994* (J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich, Hrsg.), Stud. Surf. Sci. Catal. 84 Part C (1994) 2197-2219
- [20] W. Hölderich, E. Gallei, *Industrielle Anwendung zeolithischer Katalysatoren bei petrochemischen Prozessen*, Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984) Nr.12, 908-915
- [21] J. Biswas, I.E. Maxwell, *Octane Enhancement in Fluid Catalytic Cracking – I. Role of ZSM-5 Addition and Reactor Temperature*, Appl. Catal. 58 (1990) 1-18
- [22] J.A.R. van Veen, J.K. Minderhoud, L.G. Huve, W.H.J. Stork, *Hydrocracking and Catalytic Dewaxing*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis, Volume 6* (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- [23] J.F. Haw, *Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis*, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 5431-5441

-
- [24] D. Barthomeuf, *Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment – correlations with catalysis*, Mat. Chem. Phys. 17 (1987) 49-71
- [25] H. Stach, J. Jänchen, U. Lohse, *Relationship between acid strength and framework aluminium content in dealuminated faujasites*, Catal. Lett. 13 (1992) 389-393
- [26] H.G. Karge, *Comparative Measurements on Acidity of Zeolites*, in: *Catalysis and Adsorption by Zeolites* (G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke, Hrsg.), Stud. Surf. Sci. Catal. 65 (1991) 133-156
- [27] W.J. Mortier, *Zeolite Electronegativity Related to Physicochemical Properties*, J. Catal. 55 (1978) 138-145
- [28] L.A. Pine, P.J. Maher, W.A. Wachter, *Prediction of Cracking Catalyst Behavior by a Zeolite Unit Cell Size Model*, J. Catal. 85 (1984) 466-476
- [29] W.O. Haag, *Acid Catalysis with medium Pore Zeolites*, in: *Proceedings of The Sixth International Zeolite Conference* (D. Olson, A. Bisio, Hrsg.), Butterworths, Guildford, 1984
- [30] P.A. Jacobs, R. von Ballmoos, *Framework Hydroxyl Groups of H-ZSM-5 Zeolites*, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3050-3052
- [31] J. Datka, Z. Piwowarska, *Acid properties of NaHZSM-5 zeolites of various Si/Al ratios and of NaHZSM-11 zeolite studied by i.r. spectroscopy*, Zeolites 8 (1988) 30-34
- [32] J. Datka, M. Boczar, P. Rymarowicz, *Heterogeneity of OH Groups in NaH-ZSM-5 Zeolite Studied by Infrared Spectroscopy*, J. Catal. 114 (1988) 368-376
- [33] E. Brunner, *Characterization of solid acids by spectroscopy*, Catal. Today 38 (1997) 361-376
- [34] D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, W. Schwieger, *¹H MAS NMR Studies on the Acidity of Zeolites*, Chem. Phys. Lett. 128, 1 (1986) 62-66
- [35] D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, *Investigation of Acidic Properties of Zeolites by MAS NMR*, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge 152 (1987) 171-182
- [36] L. Heeribout, V. Semmer, P. Batamack, C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard, *Brønsted acid strength of zeolites studied by ¹H NMR: scaling, influence of defects*, Microporous Mesoporous Mater. 21 (1998) 565-570
- [37] Q. Zhao, W.-H. Chen, S.-J. Huang, Y.-C. Wu, H.-K. Lee, S.-B. Liu, *Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites*, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 4462-4469

- [38] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink, E.P. Kieffer, S.T. Sie, W.H.J. Stork, *Zeolites as Catalysts in Industrial Processes*, in: *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* (J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999
- [39] G. Horn, *Herstellung und Anwendungsformen von Katalysatoren*, in: *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive* (J. Falbe, U. Hasserodt, Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978
- [40] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006
- [41] J.F. Le Page, *Catalyst Forming*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 1 (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [42] F. Dorado, R. Romero, P. Canizares, *Hydroisomerisation of n-butane over Pd/HZSM-5 and Pd/H β with and without binder*, Appl. Catal. A 236 (2002) 235-243
- [43] V.R. Choudhary, P. Devadas, A.K. Kinage, M. Guisnet, *Influence of binder on the acidity and performance of H-Gallosilicate (MFI) zeolite in propane aromatization*, Appl. Catal. A 162 (1997) 223-233
- [44] P. Canizares, A. Durán, F. Dorado, M. Carmona, *The role of sodium montmorillonite on bounded zeolite-type catalysts*, Appl. Clay Sci. 16 (2000) 273-287
- [45] U. Hammon, M. Kotter, *Herstellung von Formkörpern mit definierter Porenstruktur*, Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984) Nr.6, 455-463
- [46] D.L. Trimm, A. Stanislaus, *The Control of Pore Size in Alumina Catalyst Supports: A Review*, Appl. Catal. 21 (1986) 315-238
- [47] J. Freiding, F.-C. Patcas, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix*, Appl. Catal. 328 (2007) 210-218
- [48] R. von Ballmoos, C.-M.T. Hayward, *Matrix vs Zeolite Contributions to the Acidity of Fluid Cracking Catalysts*, Stud. Surf. Sci. Catal. 65 (1991) 171-183
- [49] W. Hölderich, H. Eichhorn, R. Lehnert, L. Marosi, W. Mross, R. Reinke, W. Ruppel, H. Schlimper, *Aluminosilicate and Borsilicate Zeolites and their Use in the Conversion of Methanol to Olefins*, in: *Proceedings of The Sixth International Zeolite Conference* (D. Olson, A. Bisio, Hrsg.), Butterworths, Guildford, 1984

-
- [50] C.D. Chang, S.D. Hellring, J.N. Miale, K.D. Schmitt, *Insertion of Aluminium into High-silica-content Zeolite Frameworks, Part 3: Hydrothermal Transfer of Aluminium from Al_2O_3 into [Al]ZSM-5 and [B]ZSM-5*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 81 (1985) 2215-2224
- [51] D.S. Shihabi, W.E. Garwood, P. Chu, J.N. Miale, R.M. Lago, C.T-W. Chu, C.D. Chang, *Aluminium Insertion into High-Silica Zeolite Frameworks, II. Binder Activation of High-Silica ZSM-5*, J. Catal. 93 (1985) 471-474
- [52] Y.S. Bhat, J. Das, A.B. Halgeri, *Effect of extrusion and silylation of ZSM-5 on para selectivity of diethylbenzenes*, Appl. Catal. A 122 (1995) 161-168
- [53] P. Devadas, A.K. Kinage, V.R. Choudhary, *Effect of silica binder on acidity, catalytic activity and deactivation due to coking in propane aromatization over H-gallosilicate (MFI)*, Stud. Surf. Sci. Catal. 113 (1998) 425-432
- [54] X. Wu, A. Alkhalil, R.G. Anthony, *Investigation on acidity of zeolites bound with silica and alumina*, Stud. Surf. Sci. Catal. 143 (2002) 217-225
- [55] S.L. Meisel, *Fifty years of research in catalysis*, Stud. Surf. Sci. Catal. 36 (1988) 17-37
- [56] C.J. Maiden, *The New Zealand gas-to-gasoline project*, Stud. Surf. Sci. Catal. 36 (1988) 1-16
- [57] F.J. Keil, *Methanol-to-hydrocarbons: process technology*, Microporous Mesoporous Mater. 29 (1999) 49-66
- [58] Forum, Chem.-Ing. Tech. 78, No. 12 (2006) 1769
- [59] M. Stöcker, *Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*, Microporous Mesoporous Mater. 29 (1999) 3-48
- [60] C.D. Chang, *Methanol to Hydrocarbons*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis - Volume 4* (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Hrsg.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1997
- [61] S. Kvisle, H.R. Nilsen, T. Fuglerud, A. Grønvold, B.V. Vora, P.R. Pujado, P.T. Barger, J.M. Andersen, *Methanol to Olefins: State of the Art and Perspectives*, Erdöl, Erdgas, Kohle, 118. Jahrgang, Heft 7/8, Juli/August 2002
- [62] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process*, Catal. Tod. 106 (2005) 103
- [63] M. Rothamel, H.-D. Holtmann, *Methanol to Propylene: Lurgi's Way*, Erdöl, Erdgas, Kohle, 118. Jahrgang, Heft 5, Mai 2002

- [64] H. Bach, L. Brehm, S. Jensen, P. Trabold, H. Kömpel, *Vorrichtung zur Herstellung von Propylen aus Methanol*, DE 102 33 975 A1 (2004)
- [65] J.F. Haw, W. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, *The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis*, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 317-326
- [66] M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts*, *Appl. Catal. A* 149 (1997) 289-301
- [67] S. Jiang, J.-S. Hwang, T. Jin, T. Cai, W. Cho, Y. soon Baek, S.-E. Park, *Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over ZSM-5 Zeolite*, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25, No. 2 (2004) 185-189
- [68] B.E. Langner, *Reactions of Methanol on Zeolites with different Pore Structures*, *Appl. Catal.* 2 (1982) 289-302
- [69] P.W. Goguen, T. Xu, D.H. Barich, T.W. Skloss, W. Song, Z. Wang, J.B. Nicholas, J.F. Haw, *Pulse-Quench Catalytic Reactor Studies Reveal a Carbon-Pool Mechanism in Methanol-to-Gasoline Chemistry on Zeolite HZSM-5*, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2650-2651
- [70] C.T.-W. Chu, C.D. Chang, *Methanol Conversion to Olefins over ZSM-5 II. Olefin Distribution*, *J. Catal.* 86 (1984) 297-300
- [71] I.M. Dahl, S.Kolboe, *On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34*, *Catal. Lett.* 20 (1993) 329-336
- [72] I.M. Dahl, S.Kolboe, *On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: 1. Isotopic Labeling Studies of the Co-reaction of Ethene and Methanol*, *J. Catal.* 149 (1994) 458-464
- [73] I.M. Dahl, S.Kolboe, *On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: 2. Isotopic Labeling Studies of the Co-reaction of Propene and Methanol*, *J. Catal.* 161 (1996) 304-309
- [74] S. Svelle, P.O. Ronning, U. Olsbye, S. Kolboe, *Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions 2. Co-reaction of [¹²C]propene or [¹²C]n-butene and [¹³C]methanol*, *J. Catal.* 234 (2005) 385-400
- [75] S. Svelle, B. Arstad, S. Kolboe, O. Swang, *A Theoretical Investigation of the Methylation of Alkenes with Methanol over Acidic Zeolites*, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9281-9289
- [76] S. Svelle, S. Kolboe, S. Swang, U. Olsbye, *Methylation of Alkenes and Methylbenzenes by Dimethyl Ether or Methanol on Acidic Zeolites*, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12874-12878

- [77] D.M. Bibby, R.F. Howe, G.D. McLellan, *Coke formation in high-silica zeolites*, Appl. Catal. A 93 (1992) 1-34
- [78] S.M. Campbell, D.M. Bibby, J.M. Coddington, R.F. Howe, R.H. Meinhold, *Dealumination of HZSM-5 Zeolites I. Calcination and Hydrothermal Treatment*, J. Catal. 161 (1996) 338-349
- [79] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Role of Reaction-Medium Water on the Acidity Deterioration of a HZSM-5 Zeolite*, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 5042-5048
- [80] R.M. Dessau, *On the HZSM-5 Catalyzed Formation of Ethylene from Methanol or Higher Olefins*, J. Catal. 99 (1986) 111-116
- [81] T. Mole, G. Bett, D. Seddon, *Conversion of Methanol to Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolite: An Examination of the Role of Aromatic Hydrocarbons Using ^{13}C - and Deuterium-Labeled Feeds*, J. Catal. 84 (1983) 435-445
- [82] T. Mole, J.A. Whiteside, D. Seddon, *Aromatic Co-Catalysis of Methanol Conversion over Zeolite Catalysts*, J. Catal. 82 (1983) 261-266
- [83] N.Y. Chen, W.J. Reagan, *Evidence of Autocatalysis in Methanol to Hydrocarbon Reactions over Zeolite Catalysts*, J. Catal. 59 (1979) 123-129
- [84] S. Svelle, P.O. Ronning, S. Kolboe, *Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions I. Coreaction of ^{12}C ethene and ^{13}C methanol*, J. Catal. 224 (2004) 115-123
- [85] P.O. Ronning, O. Mikkelsen, S. Kolboe, *Effect of co-feeding ethene or propene on the conversion of methanol over H-ZSM-5. Use of isotopic labeling for mechanistic studies*, in: *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, Baltimore, 1998* (M.M.J. Treacy, Hrsg.), Material Research Society, 1999
- [86] W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler, M. Hunger, *Evidence for an Initiation of the Methanol-to-Olefin Process by Reactive Surface Methoxy Groups on Acidic Zeolite Catalysts*, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 15260-15267
- [87] W. Song, D.M. Marcus, H. Fu, J.O. Ehresmann, J.F. Haw, *An Oft-Studied Reaction That May Never Have Been: Direct Catalytic Conversion of Methanol or Dimethyl Ether to Hydrocarbons on the Solid Acids HZSM-5 or HSAPO-34*, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 3844-3845
- [88] O. Mikkelsen, P.O. Ronning, S. Kolboe, *Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol-to-hydrocarbons reaction. Methylation of toluene with methanol over H-ZSM-5, H-mordenite and H-beta*, Microporous Mesoporous Mater. 40 (2000) 95-113

- [89] W. Song, J.F. Haw, J.B. Nicholas, C.S. Heneghan, *Methylbenzenes Are the Organic Reaction Centers for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34*, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10726-10727
- [90] B. Arstad, S. Kolboe, *Methanol-to-hydrocarbons reaction over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream*, Catal. Lett. 71 (2001) 209-212
- [91] B. Arstad, S. Kolboe, *The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction*, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 8137-8138
- [92] A. Sassi, M.A. Wildman, H.J. Ahn, P. Prasad, J.B. Nicholas, J.F. Haw, *Methylbenzene Chemistry on Zeolite Hbeta: Multiple Insights into Methanol-to-Olefin Catalysis*, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 2294-2303
- [93] W. Song, H. Fu, J.F. Haw, *Supramolecular Origins of Product Selectivity for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34*, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 4749-4754
- [94] J.F. Haw, J.B. Nicholas, W. Song, F. Deng, Z. Wang, T. Xu, C.S. Heneghan, *Roles for Cyclopentenyl Cations in the Synthesis of Hydrocarbons from Methanol on Catalyst HZSM-5*, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 4763-4775
- [95] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *Conversion of methanol over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species*, J. Catal. 249 (2007) 193-205
- [96] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, *Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction*, Catal. Tod. 106 (2005) 108-111
- [97] M. Guisnet, P. Magnoux, *Coking and Deactivation of Zeolites – Influence of the Pore Structure*, Appl. Catal. 54 (1989) 1-27
- [98] H. Schulz, K. Lau, M. Claeys, *Kinetic regimes of zeolite deactivation and reanimation*, Appl. Catal. A 132 (1995) 29-40
- [99] H. Schulz, M. Wei, *Deactivation and thermal regeneration of zeolite HZSM-5 for methanol conversion at low temperature (260-290°C)*, Microporous Mesoporous Mater. 29 (1999) 205-218
- [100] C. Kern, A. Jess, *Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren*, Chem.-Ing.-Tech. 78, No. 8 (2006) 1033-1048
- [101] H. Fu, W. Song, J.F. Haw, *Polycyclic aromatics formation in HSAPO-34 during methanol-to-olefin catalysis: ex situ characterization after cryogenic grinding*, Catal. Lett. 76 (2001) 89-94

-
- [102] P. Dejaifve, A. Auroux, P.C. Gravelle, J.C. Védrine, Z. Gabelica, E.G. Derouane, *Methanol Conversion on Acidic ZSM-5, Offretite, and Mordenite Zeolites: A Comparative Study of the Formation and Stability of Coke Deposits*, J. Catal. 70 (1981) 123-136
- [103] T. Behrsing, H. Jaeger, J.V. Sanders, *Coke Deposits on H-ZSM-5 Zeolite*, Appl. Catal. 54 (1989) 289-302
- [104] P.L. Benito, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Deposition and Characteristics of Coke over a H-ZSM5 Zeolite-Based Catalyst in the MTG Process*, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3991-3998
- [105] B.A. Sexton, A.E. Hughes, D.M. Bibby, *An XPS Study of Coke Distribution on ZSM-5*, J. Catal. 109 (1988) 126-131
- [106] M. Guisnet, P. Magnoux, *Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration*, Catal. Tod. 36 (1997) 477-483
- [107] H. Schulz, D. Barth, Z. Siwei, *Deactivation of HZSM-5 Zeolite during Methanol Conversion: Kinetic probing of Pore-Architecture and acidic Properties*, Stud. Surf. Sci. Catal. 68 (1991) 783-790
- [108] D.M. Bibby, N.B. Milestone, J.E. Patterson, L.P. Aldrige, *Coke Formation in Zeolite ZSM-5*, J. Catal. 97 (1986) 493-502
- [109] C.D. Chang, C.T-W. Chu, R.F. Socha, *Methanol Conversion to Olefins over ZSM-5 – I. Effect of Temperature and Zeolite SiO₂/Al₂O₃*, J. Catal. 86 (1984) 289-296
- [110] C.D. Chang, W.H. Lang, R.L. Smith, *The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts – II. Pressure Effects*, J. Catal. 56 (1979) 169-173
- [111] S.P. Müller, *Einstufige Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zu Tetrahydrofuran an extrudierten Kupfer-Kontakten*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2005
- [112] J. Hille, U. Bollmann, W. Winhold, H. Spindler, *Peptisierung von Böhmit mit Salpetersäure*, Z. anorg. Allg. Chem. 580 (1990) 188-189
- [113] K. Jiratova, L. Janacek, P. Schneider, *Influence of aluminium hydroxide peptization physical properties of alumina extrudates*, in: *Preparation of Catalysts III* (G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs, Hrsg.), Elsevier, 1983
- [114] J. Caro, M. Bülow, M. Derewinski, J. Haber, M. Hunger, J. Kärger, H. Pfeiffer, W. Storek, B. Zibrowius, *NMR and IR Studies of Zeolite H-ZSM-5 Modified with Orthophosphoric Acid*, J. Catal. 124 (1990) 367-375

- [115] J.A. Lercher, G. Rumpmayr, *Controlled Decrease of Acid Strength by Orthophosphoric Acid on ZSM5*, Appl. Catal. 25 (1986) 215-222
- [116] H. Vinek, G. Rumpmayr, J.A. Lercher, *Catalytic Properties of Postsynthesis Phosphorous-Modified H-ZSM5 Zeolites*, J. Catal. 115 (1989) 291-300
- [117] W.W. Kaeding, S.A. Butter, *Production of Chemicals from Methanol I. Low Molecular Weight Olefins*, J. Catal. 61 (1980) 155-164
- [118] J.C. Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou, *Catalytic and Physical Properties of Phosphorous-Modified ZSM-5 Zeolite*, J. Catal. 73 (1982) 147-160
- [119] G. Lischke, R. Eckelt, H.-G. Jerschke, B. Parlitz, E. Schreier, W. Storek, B. Zibrowius, G. Öhlmann, *Spectroscopic and Physicochemical Characterization of P-Modified H-ZSM-5*, J. Catal. 132 (1991) 229-243
- [120] M. Guzman, *Extrusion von Aluminiumphosphat-gebundenen Zeolith-Katalysatoren für den MTO-Prozeß*, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), 2003
- [121] P. Devadas, A.K. Kinage, V.R. Choudhary, *Effect of silica binder on acidity, catalytic activity and deactivation due to coking in propane aromatization over H-gallosilicate (MFI)*, Stud. Surf. Sci. Catal. 113 (1998) 425-432
- [122] F.C. Patcas, *The methanol-to-olefin conversion over zeolite-coated ceramic foams*, J. Catal. 231 (2005) 194-200
- [123] F.M. Ebeid, N.H. Amin, L.I. Ali, A. El-Ghaffar, A. Ali, *Catalytic Conversion of Methanol over Gamma Alumina*, Egypt. J. Chem. 32 (1989) 279-290
- [124] M. Baerns, H. Hoffmann, A. Renken, *Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1 – Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1999
- [125] VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994
- [126] C.L. Yaws, *Chemical Properties Handbook*, Mc Graw-Hill, New York, 1999
- [127] R.G. Ackman, *Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons*, J. of G.C. – June 1964

8

ANHANG

8.1 Diffusion und Reaktion in porösen Katalysatoren

8.1.1 Diffusion

Die Diffusion in porösen Katalysatoren bzw. allgemein in porösen Feststoffen wird mit dem effektiven Diffusionskoeffizient (D_{eff}) beschrieben (Gl. 8.1.1).

$$D_{\text{eff}} = \varepsilon \cdot \tau \cdot D_P \quad (8.1.1)$$

mit: ε Porosität, $[\varepsilon] = -$
 τ Tortuosität, $[\tau] = -$
 D_P Porendiffusionskoeffizient, $[D_P] = \text{m}^2/\text{s}$

In die Berechnung des Porendiffusionskoeffizienten geht der binäre oder molekulare (D_M) und der Knudsen- (D_K) Diffusionskoeffizient ein (Gl. 8.1.2).

$$D_P = \left[\frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_M} \right]^{-1} \quad (8.1.2)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient lässt sich nach Gl. 8.1.3 berechnen. Hier geht der mittlere Porendurchmesser des Katalysators ein.

$$D_K = 48,5 \cdot d_P \cdot \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (8.1.3)$$

mit: T Temperatur, $[T] = \text{K}$
 d_P mittlerer Porendurchmesser, $[d_P] = \text{m}$
 M_i Molmasse des diffundierenden Stoffes, $[M_i] = \text{g/mol}$

Eine Möglichkeit zur Berechnung des molekularen Diffusionskoeffizienten ist die Zahlenwertgleichung nach Fuller (Gl. 8.1.4). In diese Gleichung müssen die Zahlenwerte in den unten angegebenen Einheiten eingesetzt werden.

$$D_M = 1,013 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T^{1,75} \cdot (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{\rho \cdot (v_1^{1/3} + v_2^{1/3})^2} \quad \text{in m}^2/\text{s} \quad (8.1.4)$$

mit: T Temperatur, $[T] = \text{K}$
 ρ Druck, $[\rho] = \text{bar}$
 M_i Molmasse, $[M_i] = \text{g/mol}$
 v Diffusionsvolumen, $[v] = 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

8.1.2 Stofftransport & Reaktion

Die Leistung von porösen Katalysatoren kann durch den Stofftransport limitiert sein. Für gebundene Zeolithkontakte in der MTO-Reaktion bedeutet dies, dass die Diffusion von Methanol bzw. DME in den Poren der Matrix zu langsam ist, um soviel Edukt nachzuliefern wie durch die Reaktion umgesetzt werden könnte. Dies führt zu einer Verarmung an Edukt im Inneren des Katalysators, sodass ein Teil der Reaktionsphase ungenutzt bleibt. Dies bedeutet allerdings nicht, dass hier keine Sekundärreaktionen der gebildeten Kohlenwasserstoffe ablaufen. Die Betrachtungsweise bezieht sich lediglich auf die Diffusion und Abreaktion von Methanol bzw. DME.

Die Thiele Zahl (ϕ) gibt Auskunft darüber, ob mit Porendiffusionslimitierung zu rechnen ist. Für $\phi > 3$ ist dies der Fall, für $\phi < 0,3$ besteht keine Diffusionshemmung. Für eine Reaktion erster Ordnung ist die Thiel-Zahl wie folgt definiert:

$$\phi = L \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_{\text{eff}}}} \quad (8.1.5)$$

mit: L charakteristische Länge (V/A Katalysatorpartikel), $[L] = \text{m}$
 k_1 intrinsische Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung, $[k_1] = \text{s}^{-1}$
 D_{eff} effektiver Diffusionskoeffizient, $[D_{\text{eff}}] = \text{m}^2/\text{s}$

Aus der Thiele-Zahl kann der so genannte Wirkungsgrad oder Porennutzungsgrad η berechnet werden. Dieser ist 1 für den Fall, dass keine Stofftransportlimitierung vorliegt und das gesamte Katalysatorkorn mit Edukt gesättigt ist ($\phi < 0,3$); bei $\phi > 3$ ist der Wirkungsgrad $1/\phi$. Für Werte $0,3 < \phi < 3$ kann der Wirkungsgrad mit Gl. 8.1.6 berechnet werden.

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad (8.1.6)$$

Das Problem mit der Thiele-Zahl ist, dass sie mit der intrinsischen Geschwindigkeitskonstante k berechnet wird, d.h. der Geschwindigkeitskonstante, die nicht von Stofftransporthemmungen beeinflusst ist. Diese ist oftmals (wie auch in dieser Arbeit) nicht zugänglich. In diesem Fall kann über die Weisz-Zahl abgeschätzt werden, ob der Stofftransport limitierend wirkt. In dieser Kennzahl sind nur experimentell zugängliche Daten sowie der aus Korrelationen berechnete Porendiffusionskoeffizient enthalten. Die Weisz-Zahl (oder Weisz-Modul) ist ein Maß für das Verhältnis aus effektiver Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit. Für eine Reaktion erster Ordnung ergibt sich Gl. 8.1.7. Ist die Weisz-Zahl sehr viel größer als 1 muss mit starker Stofftransportlimitierung gerechnet werden. Für Werte < 1 wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Stofftransporthemmung beeinflusst. Mit den Gleichungen 8.1.6 und 8.1.7 lässt sich iterativ aus der Weisz-Zahl der Porennutzungsgrad berechnen.

$$M_W = \eta \cdot \phi^2 = L^2 \cdot \frac{k_{eff}}{D_{eff}} \quad (8.1.7)$$

mit: L charakteristische Länge, $[L] = \text{m}$
 k_{eff} effektive Geschwindigkeitskonstante, $[k_{eff}] = \text{s}^{-1}$
 D_{eff} effektiver Diffusionskoeffizient, $[D_{eff}] = \text{m}^2/\text{s}$

8.1.3 Abschätzung von Porendiffusionslimitierung

Voraussetzung für die Abschätzung von Porendiffusionslimitierung über die Weisz-Zahl ist, dass keine externe Stofftransportlimitierung besteht, was experimentell überprüft wurde. Um die Weisz-Zahl zu berechnen, müssen die Größen aus Gl. 8.1.7 bestimmt werden. Die Vorgehensweise dazu wird im Folgenden detailliert erläutert. Die charakteristische Länge beträgt bei allen Kontakten 0,42 mm (V/A zylindrische Extrudate mit 2 mm Durchmesser und 5 mm Länge). Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 8.3 und Tab. 8.4 zusammengefasst.

Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}

Der effektive Diffusionskoeffizient wurde nach den Formeln in Abschnitt 8.1.1 berechnet. Für die Porosität und den mittleren Porendurchmesser wurden Ergebnisse aus Hg-Porosimetrie-Messungen herangezogen (Tab. 8.1). Da Methanol und DME beides Edukte sind, wurde für die Molmasse der diffundierenden Spezies der ungünstigere Fall, d.h. die Molmasse von DME verwendet. Für den Tortuositätsfaktor wurde der Wert 0,3 verwendet [124]. Der molekulare Diffusionskoeffizient wurde für die Diffusion von DME in Stickstoff mit den Diffusiosvolumina von $17,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ für Stickstoff und $50,36 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ für DME berechnet [125]; für den Druck wurden 1,65 bar eingesetzt.

Die Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten sind in AlPO_4 -gebundenen Extrudaten am höchsten (Tab. 8.1). Dies zeigt auch, dass die größeren Poren dieser Kontakte einen stärkeren Einfluss auf den Stofftransport haben als die höheren Porositäten der SiO_2 -gebundenen Kontakte.

Tab. 8.1: Porositäten, mittlere Porendurchmesser (jeweils aus Hg-Porosimetrie-Messungen) und effektive Diffusionskoeffizienten für 320°C und 425°C (berechnet nach Gleichungen in Abschnitt 8.1.1)

Kontakt	ε / -	d_p / nm	$D_{\text{eff},320^\circ\text{C}}$ / m^2/s	$D_{\text{eff},425^\circ\text{C}}$ / m^2/s
AP50	0,485	333,7	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$
SO50	0,576	35,6	$8,67 \cdot 10^{-7}$	n.b.
AO50	0,480	11,6	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$2,97 \cdot 10^{-7}$
AP250	0,463	332,8	$2,52 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$
SO250	0,596	32,7	$8,37 \cdot 10^{-7}$	$9,38 \cdot 10^{-7}$
AO250	0,525	11,4	$2,91 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$

Effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff}

Für die Berechnung der effektiven Geschwindigkeitskonstante sind ein Reaktormodell und ein kinetischer Ansatz notwendig. Die Messungen wurden in einem idealen Rohrreaktor (PFR) durchgeführt. Für die Kinetik wurde ein Ansatz 1. Ordnung herangezogen. Aus der Reaktorbilanz folgt Gl. 8.1.8 für k_{eff} .

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau_{\text{mod}}} \ln \frac{1}{1 - X_{\text{MeOH}/\text{DME}}} \quad (8.1.8)$$

mit: τ_{mod} modifizierte Verweilzeit im PFR, $[\tau_{\text{mod}}] = \text{s}$
 $X_{\text{MeOH}/\text{DME}}$ Umsatz von Methanol und DME, $[X_{\text{MeOH}/\text{DME}}] = -$

Die modifizierte Verweilzeit wurde aus dem Katalysatorvolumen und dem Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen berechnet (Gl. 8.1.9).

$$\tau_{mod} = \frac{V_{KAT}}{\dot{V}_{p,T}} \quad (8.1.9)$$

mit: V_{KAT} Volumen Katalysator, $[V_{KAT}] = \text{m}^3$
 $\dot{V}_{p,T}$ Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen, $[\dot{V}_{p,T}] = \text{m}^3/\text{s}$

Das Katalysatorvolumen wurde über die Katalysatormasse und die Feststoffdichte (aus Hg-Porosimetrie-Messungen) bestimmt (Tab. 8.2). Der Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen (1,65 bar, T) wurde als konstant angenommen und als Summe der Volumenströme von Stickstoff und Methanol berechnet. Dass dies gerechtfertigt ist, wird im folgenden Einschub begründet.

$$V_{KAT} = \frac{m_{KAT}}{\rho_{KAT}} \quad (8.1.10)$$

mit: m_{KAT} Katalysatormasse, $[m_{KAT}] = \text{kg}$
 ρ_{KAT} Rohdichte (bulk density) Katalysator, $[\rho_{KAT}] = \text{kg}/\text{m}^3$

$$\dot{V}_{p,T} = (\dot{V}_{MeOH,0} + \dot{V}_{N_2})_{p,T} \quad (8.1.11)$$

mit: $(\dot{V}_{MeOH,0})_{p,T}$ Eingangsvolumenstrom MeOH bei RB, $[(\dot{V}_{MeOH,0})_{p,T}] = \text{m}^3/\text{s}$
 $(\dot{V}_{N_2})_{p,T}$ Volumenstrom von N₂ bei RB, $[(\dot{V}_{N_2})_{p,T}] = \text{m}^3/\text{s}$

Bei der Berechnung wurde für jeden Messpunkt einer Messreihe ein k_{eff} berechnet. Da die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung eine Vereinfachung darstellt, werden keine konstanten Geschwindigkeitskonstanten und somit jeweils auch Bereiche für die Weisz-Zahl (Tab. 8.3 und 8.4) erhalten.

Einschub: Annahme konstanter Volumenstrom – maximaler Fehler

Bei der MTO-Reaktion ist der Stoffmengenstrom und somit der Volumenstrom nicht konstant. Allerdings wurde bei den Messungen in dieser Arbeit die Volumenstromänderung durch die Verdünnung mit dem Trägergas N₂ abgeschwächt. Der Eingangs-

strom besteht nur zu ca. 20% aus Methanol. Die folgende Abschätzung zeigt, mit welchem maximalen Fehler durch die Vernachlässigung der Volumenstromänderung zu rechnen ist. Die Abschätzung ist für vollständigen Umsatz von Methanol und DME ($X_{\text{MeOH/DME}} = 1$), da hier der größte Fehler auftritt. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen Methanol und DME/Wasser ist volumenstabil und muss daher nicht berücksichtigt werden. Für den ein- bzw. austretenden Stoffmengenstrom lässt sich Gl. 8.1.12 bzw. Gl. 8.1.13 formulieren. In Gl. 8.1.13 ist berücksichtigt, dass pro mol Methanol ein mol Wasser entsteht.

$$\dot{n}_{\text{ges},0} = \dot{n}_{\text{MeOH},0} + \dot{n}_{\text{N}_2} \approx 5 \dot{n}_{\text{MeOH},0} \quad (8.1.12)$$

$$\dot{n}_{\text{ges},\text{aus}} = \dot{n}_{(-\text{CH}_2-)_n} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{N}_2} \approx 5 \dot{n}_{\text{MeOH},0} + \dot{n}_{(-\text{CH}_2-)_n} \quad (8.1.13)$$

Aus Gl. 8.1.13 lässt sich erkennen, dass die Änderung (Zunahme) des Volumen- bzw. Stoffmengenstroms gerade dem Strom an gebildeten Kohlenwasserstoffen, ausgedrückt als $(-\text{CH}_2-)$ -Einheiten, entspricht. Der „schlimmste“ Fall wäre demnach wenn bei der Reaktion nur C_1 -Einheiten, d.h. Methan, gebildet würden (Gl. 8.1.14).

$$\dot{n}_{(-\text{CH}_2-)_n} = \dot{n}_{\text{MeOH},0} \Rightarrow \dot{n}_{\text{ges},\text{aus}} = 6 \dot{n}_{\text{MeOH},0} \quad (8.1.14)$$

Somit beträgt die theoretisch maximale Zunahme des Volumenstroms 20%. Dies tritt in der Realität niemals auf, da die mittlere C-Zahl der Produkte höher ist. Die maximale C-Zahl der Produkte der in der MTO-Reaktion entstehenden Produkte ist 10; die mittlere C-Zahl bei vollständigem Umsatz hängt von der Temperatur ab. Sie liegt schätzungsweise im Bereich von 5-6. Mit einer mittleren C-Zahl von 5 ergibt sich somit:

$$\dot{n}_{(-\text{CH}_2-)_n} = \frac{1}{5} \dot{n}_{\text{MeOH},0} \Rightarrow \dot{n}_{\text{ges},\text{aus}} = \frac{26}{5} \dot{n}_{\text{MeOH},0} \quad (8.1.15)$$

Die Volumenstromzunahme beträgt in diesen Fall also 4% (aus Gl. 8.1.12 und Gl. 8.1.15). In diesem Bereich dürfte damit der in der Realität maximal auftretende Fehler liegen, wenn die Änderung des Volumenstroms vernachlässigt wird. Dies ist ausreichend für die Abschätzung von Stofftransportlimitierung.

Tab. 8.2: Rohdichte (bulk density) von ZEO50- und ZEO250-Kontakten sowie bei der jeweiligen Messung (320°C bzw. 425°C) verwendete Katalysatormasse

Kontakt	ρ / g/cm ³	$m_{\text{KAT},320^\circ\text{C}}$ / g	$m_{\text{KAT},425^\circ\text{C}}$ / g
AP250	1,1228	4,507	0,805
AP50	0,9755	0,538	0,316
AO250	1,1061	4,515	0,501
AO50	1,1609	0,650	0,378
SO250	0,7912	4,882	0,564
SO50	0,8080	1,032	-

Tab. 8.3: WHSV (in h⁻¹) und Umsatz von Messungen mit ZEO50- und ZEO250-Kontakten bei 320°C; berechnete Größen: Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen ($\dot{V}_{p,T}$ in ml/s), Verweilzeit (τ_{mod} in s), effektive Geschwindigkeitskonstante (k_{eff} in s⁻¹), Weisz-Modul (M_W)

320°C	WHSV	$X_{\text{MeOH/DME}}$	$\dot{V}_{p,T}$	τ_{mod}	k_{eff}	M_W
AP250	0,73	0,968	1,98	2,03	1,70	0,12
	0,90	0,744	2,46	1,63	0,83	0,06
	1,14	0,521	3,11	1,29	0,57	0,04
	1,46	0,229	3,96	1,01	0,26	0,02
	1,7	0,119	4,66	0,86	0,15	0,01
AP50	4,35	0,963	1,41	0,39	8,46	0,57
	7,03	0,797	2,27	0,24	6,56	0,44
	10,59	0,576	3,40	0,16	5,30	0,35
	14,78	0,372	4,81	0,12	4,06	0,27
	20,00	0,235	6,50	0,09	3,16	0,21
	25,95	0,141	8,47	0,07	2,34	0,16
AO250	1,05	0,907	2,84	1,44	1,65	1,00
	1,36	0,761	3,67	1,11	1,29	0,78
	1,73	0,598	4,66	0,88	1,04	0,63
	2,27	0,431	6,09	0,67	0,84	0,51
	3,13	0,251	8,47	0,48	0,6	0,36
AO50	3,62	0,912	1,41	0,40	6,11	3,99
	5,55	0,767	2,40	0,23	6,23	4,07
	8,64	0,568	3,67	0,15	5,50	3,59
	14,34	0,365	5,93	0,09	4,81	3,14
	25,09	0,197	10,43	0,05	4,09	2,67
SO250	0,56	0,984	1,69	3,65	1,13	0,24
	0,73	0,854	2,17	2,84	0,68	0,14
	0,96	0,598	2,83	2,18	0,42	0,09
	1,20	0,315	3,54	1,74	0,22	0,05
	1,45	0,178	4,25	1,45	0,14	0,03

Tab. 8.3 Fortsetzung

	WHSV	$X_{\text{MeOH/DME}}$	$\dot{V}_{p,T}$	τ_{mod}	k_{eff}	M_{W}
SO50	4,62	0,898	2,84	0,45	5,08	1,03
	6,83	0,708	4,25	0,30	4,09	0,83
	10,02	0,476	6,23	0,21	3,15	0,64
	13,58	0,314	8,48	0,15	2,50	0,51
	17,75	0,213	11,04	0,12	2,07	0,42

Tab. 8.4: s. Tab. 4.3; Reaktionstemperatur: 425°C

425°C	WHSV	$X_{\text{MeOH/DME}}$	$\dot{V}_{p,T}$	τ_{mod}	k_{eff}	M_{W}
AP250	3,40	0,992	1,99	0,36	13,37	0,75
	5,54	0,960	3,16	0,23	14,21	0,80
	8,71	0,836	4,99	0,14	12,59	0,71
	12,18	0,688	6,99	0,10	11,35	0,64
	16,84	0,511	9,65	0,07	9,63	0,54
	22,95	0,350	13,15	0,06	7,90	0,45
AP50	8,27	0,973	1,84	0,18	20,48	1,10
	15,79	0,859	3,51	0,09	21,21	1,14
	25,83	0,681	5,82	0,06	20,53	1,10
	40,79	0,493	9,16	0,04	19,20	1,03
	59,36	0,326	13,22	0,02	16,23	0,87
AO250	4,58	0,911	1,66	0,27	8,85	4,89
	6,52	0,844	2,33	0,19	9,55	5,27
	11,30	0,609	4,00	0,11	8,30	4,58
	15,89	0,446	5,66	0,08	7,38	4,07
	23,33	0,304	8,32	0,05	6,66	3,67
	32,86	0,189	11,44	0,04	5,40	2,98
AO50	8,24	0,918	2,20	0,15	16,91	10,04
	15,01	0,740	4,00	0,08	16,56	9,84
	22,25	0,587	5,99	0,05	16,27	9,66
	32,60	0,435	8,81	0,04	15,45	9,17
	49,57	0,283	13,32	0,02	13,61	8,08
SO250	4,15	0,971	1,66	0,43	8,27	1,55
	6,66	0,897	2,67	0,27	8,50	1,60
	10,00	0,689	4,00	0,18	6,55	1,23
	14,16	0,497	5,66	0,13	5,46	1,03
	18,28	0,341	7,33	0,10	4,29	0,81
	24,45	0,223	9,82	0,07	3,48	0,65
	31,50	0,139	12,65	0,06	2,66	0,50

8.2 Gleichgewicht Methanol – Dimethylether/Wasser

8.2.1 Gleichgewichtskonstante

Die Reaktion von Methanol zu DME und Wasser ist eine Gleichgewichtsreaktion (Gl. 8.2.1). Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante beschrieben. Zunächst wurden mit Gl. 8.2.2 und den Stoffdaten aus Tab. 8.5 die Freien Standardbildungsenthalpien für die entsprechenden Temperaturen berechnet [126].



$$\Delta_B G_i^\ominus = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 \quad (8.2.2)$$

Tab. 8.5: Koeffizienten zur Berechnung der Freien Bildungsenthalpien von Methanol, DME und Wasser für unterschiedliche Temperaturen nach Gl. 8.2.2 [126]

Stoff	A	B	C
Methanol	-201,860	$1,2542 \cdot 10^{-1}$	$2,0345 \cdot 10^{-5}$
DME	-185,257	$2,3378 \cdot 10^{-1}$	$2,7075 \cdot 10^{-5}$
Wasser	-241,740	$4,1740 \cdot 10^{-2}$	$7,4281 \cdot 10^{-6}$

Mit den Standardbildungsenthalpien wurden die Freien Standardreaktionsenthalpien bei den jeweiligen Temperaturen berechnet (Gl. 8.2.3).

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_B G_{\text{DME}}^\ominus + \Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus - 2 \cdot \Delta_B G_{\text{MeOH}}^\ominus \quad (8.2.3)$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K(T)$ wurde mit Gl. 8.2.4 aus der Freien Standardreaktionsenthalpie berechnet.

$$K(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_R G^\ominus}{R \cdot T}\right] \quad (8.2.4)$$

In Tab. 8.6 sind die berechneten Werte für die Standardbildungsenthalpien der beteiligten Substanzen, die Standardreaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante für Temperaturen im Bereich zwischen 25°C und 500°C aufgelistet.

Tab. 8.6: Freie Standardbildungsenthalpien für Methanol, DME und Wasser, Freie Standardreaktionsenthalpien für die Reaktion $2\text{MeOH} \leftrightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$ und Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion für verschiedene Temperaturen; Temperaturen in °C, Enthalpien in kJ/mol

Temperatur	$\Delta_B G_{\text{MeOH}}^\ominus$	$\Delta_B G_{\text{DME}}^\ominus$	$\Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus$	$\Delta_R G^\ominus$	K
25	-162,7	-113,2	-228,6	-16,5	767,96
100	-152,2	-94,3	-225,1	-14,9	123,00
200	-138,0	-68,6	-220,3	-13,0	27,14
300	-123,3	-42,4	-215,4	-11,2	10,41
320	-120,3	-37,1	-214,4	-10,8	8,96
400	-108,2	-15,6	-210,3	-9,5	5,43
425	-104,4	-8,9	-209,0	-9,1	4,76
500	-92,7	11,7	-205,0	-7,9	3,41

8.2.2 DME/Methanol-Verhältnis im Gleichgewicht ohne MTO-Reaktion

Abgeleitet aus der Reaktionsgleichung kann für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion Gl. 8.2.5 formuliert werden. Die Gleichgewichtskonstante ist unabhängig vom Druck und hängt nur von der Temperatur ab. Da es sich um eine Reaktion ohne Änderung der Stoffmenge handelt, ist auch die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung unabhängig vom Druck, d.h. $K_y(p,T) = K(T)$.

$$K(T) = \frac{p_{\text{DME}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{MeOH}}^2} = \frac{y_{\text{DME}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{MeOH}}^2} \quad (8.2.5)$$

$$\text{mit: } y_i = \frac{p_i}{p_{\text{ges}}} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{\text{ges}}} \quad (8.2.6)$$

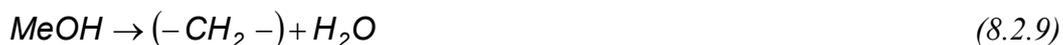
mit $y_{\text{DME}} = y_{\text{H}_2\text{O}}$ (Stöchiometrie) folgt aus Gl. 8.2.5:

$$K(T) = \frac{y_{\text{DME}}^2}{y_{\text{MeOH}}^2} \text{ bzw. } \sqrt{K(T)} = \frac{y_{\text{DME}}}{y_{\text{MeOH}}} \quad (8.2.7)$$

Das Stoffmengenverhältnis von DME und Methanol im Gleichgewicht entspricht also gerade der Wurzel der Gleichgewichtskonstante.

8.2.3 DME/Methanol-Verhältnis im Gleichgewicht mit MTO-Reaktion

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante gilt selbstverständlich auch im MTO-Reaktor. Allerdings ist die Gleichgewichtszusammensetzung von Methanol und DME eine andere als in einem Reaktor in dem nur die Reaktion von Methanol zu DME und Wasser abläuft (Gl. 8.2.8). Dies liegt daran, dass durch die Reaktion von Methanol und DME zu Kohlenwasserstoffen zusätzliches Wasser gebildet wird (Gl. 8.2.9/10). Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite (zum Methanol). Im MTO-Reaktor hängt also die Gleichgewichtszusammensetzung von Methanol und DME vom Umsatz $X_{\text{MeOH/DME}}$ zu Kohlenwasserstoffen ab. Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung beschrieben.



Ausgangspunkt für die Berechnung ist die Definition der Gleichgewichtskonstante K , formuliert mit den Stoffmengenanteilen y_i .

$$K = \frac{y_{\text{DME}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{MeOH}}^2} \quad (8.2.11)$$

mit Gl. 8.2.6 folgt:

$$K = \frac{\dot{n}_{\text{DME}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{MeOH}}^2} \quad (8.2.12)$$

Die Stoffmengenströme von DME und Wasser ergeben sich unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der beteiligten Reaktionen (8.2.8-10) aus einer Bilanz um den Reaktor:

$$\dot{n}_{\text{DME}} = \frac{1}{2} (\dot{n}_{\text{MeOH},0} - \dot{n}_{\text{MeOH}} - \dot{n}_{\text{MeOH},0} X_{\text{MeOH/DME}}) \quad (8.2.13)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{n}_{\text{DME}} + \dot{n}_{\text{MeOH},0} X_{\text{MeOH/DME}} \quad (8.2.14)$$

Es ist zweckmäßig diese Stoffmengenströme auf den Stoffmengenstrom von Methanol am Reaktoreingang zu normieren. Diese Größen sollen mit x_i bezeichnet werden.

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{\text{MeOH},0}} \quad (8.2.15)$$

Für die Gleichgewichtskonstante kann somit geschrieben werden:

$$K = \frac{x_{\text{DME}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{MeOH}}^2} \quad (8.2.16)$$

Aus Gl. 8.2.13 bzw. Gl. 8.2.14 folgt mit Gl. 8.2.15:

$$x_{\text{DME}} = \frac{1}{2}(1 - x_{\text{MeOH}} - X_{\text{MeOH}/\text{DME}}) \quad (8.2.17)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{DME}} + X_{\text{MeOH}/\text{DME}} \quad (8.2.18)$$

Um x_{DME} zu eliminieren, wird Gl. 8.2.17 in Gl. 8.2.18 eingesetzt.

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2}(1 - x_{\text{MeOH}} - X_{\text{MeOH}/\text{DME}}) + X_{\text{MeOH}/\text{DME}} \quad (8.2.19)$$

Das Einsetzen von Gl. 8.2.17 und Gl. 8.2.19 in Gl. 8.2.16 liefert eine quadratische Gleichung zur Bestimmung von x_{MeOH} im Gleichgewicht als Funktion des Umsatzes von Methanol und DME zu Kohlenwasserstoffen. Die Lösung der Gleichung ergibt:

$$x_{\text{MeOH},\text{GGW}} = \frac{1}{1-4K} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{1-4K}\right)^2 - \frac{1-X_{\text{MeOH}/\text{DME}}^2}{1-4K}} \quad (8.2.20)$$

Die negative Lösung entfällt. Mit Gl. 8.2.17 kann der dazugehörige GGW-Wert für DME berechnet werden. Beim Verhältnis $x_{\text{DME}}/x_{\text{MeOH}}$ kürzt sich der Bezug auf den Methanol-Eingangsstoffmengenstrom heraus. Diese Größe entspricht dann gerade dem Stoffmengenverhältnis von DME zu Methanol im Gleichgewicht. Dieses Verhältnis kann nun mit gemessenen Werten verglichen werden. In Abb. 8.1 sind die Kurven für die Gleichgewichtsverhältnisse von DME zu Methanol als Funktion des Umsatzes zu Kohlenwasserstoffen für unterschiedliche Werte für K dargestellt (K für 320°C, 425°C und 500°C; s. Tab. 8.6).

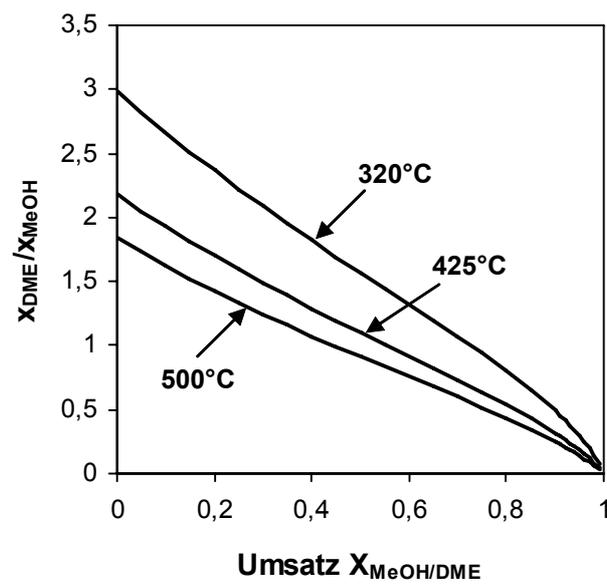


Abb. 8.1: Stoffmengenverhältnisse von DME zu Methanol im Gleichgewicht als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ für 320°C, 425°C und 500°C

8.3 Gasanalyse

8.3.1 Geräte und Bedingungen

Die Gasanalyse wurde mit einem Gaschromatographen von Hewlett Packard durchgeführt, der mit einer externen Probenschleife betrieben wurde. Die Steuerung und Datenerfassung erfolgte über einen Rechner mit der GC-Software „ChemStation“ von Hewlett Packard. In Tabelle 8.7 sind die Spezifikationen des Gaschromatographen und der Trennsäule sowie die Betriebsbedingungen aufgeführt. In Tab. 8.8 ist das bei den Analysen verwendete Temperaturprogramm des Säulenofens und in Tab. 8.9 das Durchflussprogramm der Trennsäule angegeben. Aufgrund der Alterung der Säule mussten diese Programme immer wieder leicht modifiziert werden.

Tab 8.7: *Gerätespezifikationen und Einstellungen des Gaschromatographen*

Gaschromatograph	Hewlett Packard GC 6890
Kapillarsäule	Varian PoraBond Q 7354 25 m x 530 µm x 10 µm
Trägergas	Wasserstoff
Detektor	FID
Splitverhältnis	10:1
Temperatur Probenschleife	150°C
Temperatur Injektor	220°C
Temperatur Detektor	320°C

Tab. 8.8: *Temperaturprogramm des Säulenofens bei den Analysen*

Heizrate / °C/min	Temperatur / °C	Haltezeit / min
-	100	4,90
80	200	1,00
50	300	2,35

Tab. 8.9: *Durchflussprogramm der Trennsäule bei den Analysen*

Änderung / ml/min ²	Durchfluss / ml/min	Haltezeit / min
-	6	1,75
10	2,5	2,70
10	6	-

8.3.2 Bestimmung der Korrekturfaktoren

Ethen und Propen

Die Korrekturfaktoren für Ethen und Propen wurden experimentell bestimmt. Dazu wurden definierte Stoffmengenströme von Ethen bzw. Propen und dem GC-Standard (Neopentan) mit Massendurchflussreglern dosiert. Aus den bekannten Stoffmengenströmen und den Flächen der GC-Messung wurden die Korrekturfaktoren mit Gl. 8.3.1 berechnet. Dies wurde jeweils für verschiedene Stoffmengenströme von Ethen und Propen durchgeführt, wobei jeweils nur minimale Abweichungen auftraten. Für Ethen ergab sich ein Mittelwert von 2,7 und für Propen 1,75.

$$f_i = \frac{\dot{n}_i \cdot F_{NP}}{\dot{n}_{NP} \cdot F_i} \quad (8.3.1)$$

Methanol

Der Korrekturfaktor für Methanol wurde ebenfalls experimentell bestimmt. Da Methanol nicht mit Massendurchflussreglern, sondern über einen Sättiger dosiert wurde (Abschnitt 3.3.1), musste zunächst der in die Anlage eintretende Methanolstoffmengenstrom ermittelt werden. Dieser wurde über den CO₂-Volumenanteil (IR-Spektrometer) des aus der KNV austretenden Gasstromes bestimmt. Der Kohlenstoff aus dem Standard wurde dabei herausgerechnet (Gl. 8.3.2 bzw. 8.3.3).

$$\dot{n}_{MeOH,0} = \dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{NP} \cdot z_{NP} \quad (8.3.2)$$

$$= \frac{\dot{V}_{N,KNV}}{V_M} \cdot x_{V,CO_2} - \dot{n}_{NP} \cdot z_{NP} \quad (8.3.3)$$

Der aus der KNV austretende Gesamtnormvolumenstrom setzt sich aus verschiedenen Einzelvolumenströmen zusammen (Gl. 8.3.4). Der Stickstoff-, der Druckluft- und der Neopentanvolumenstrom werden über MFCs eingestellt. Der Stickstoffvolumenstrom der Hinterdruckregelung (HDR) wird an einem Rotameter abgelesen. Für den Methanolvolumenstrom wird näherungsweise vollständige Sättigung des Stickstoffstroms angenommen, wodurch aufgrund des geringen Anteils am Gesamtvolumenstrom (großer Luftüberschuss) lediglich ein vernachlässigbar kleiner Fehler entsteht. Aus demselben Grund wurde die Volumenstromänderung durch die nicht volumenstabile Oxidation des Methanols vernachlässigt.

$$\dot{V}_{N,KNV} = \dot{V}_{N,N_2} + \dot{V}_{N,MeOH,0} + \dot{V}_{N,HDR} + \dot{V}_{N,NP} + \dot{V}_{N,Druckluft} \quad (8.3.4)$$

Mit dem Stoffmengestrom von Methanol (Gl. 8.3.3) und den Flächen der GC-Analyse wurde der Korrekturfaktor mit Gleichung 8.3.1 berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass er linear von der Fläche des Methanolpeaks abhängt. Folgende Bestimmungsgleichung wurde erhalten:

$$f_{MeOH} = 7,273 - 1,507 \cdot 10^{-5} \cdot F_{MeOH} \quad (8.3.5)$$

Dimethylether

Zur Bestimmung des Korrekturfaktors von DME wurde Methanol dosiert; bei Messungen im Bypassbetrieb wurde mit dem bereits ermittelten Korrekturfaktor von Methanol der Methanoleingangsstrom bestimmt. Danach wurde der Gasstrom durch den Reaktor geleitet, in dem sich eine Schüttung aus 5 g γ -Al₂O₃-Extrudaten (ohne Zeolith) befand. Am γ -Al₂O₃ reagiert das Methanol zu einem Gleichgewichtsgemisch aus Methanol, DME und Wasser. Die GC-Analyse ergab demnach drei Peaks (Methanol, DME und Neopentan). Der Stoffmengenstrom von Methanol wurde wiederum mit dem bereits bekannten Korrekturfaktor für Methanol bestimmt. Damit konnte der Stoffmengenstrom von DME mit Gl. 8.3.6 berechnet werden.

$$\dot{n}_{DME} = \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{MeOH,0} - \dot{n}_{MeOH}) \quad (8.3.6)$$

Mit dem Stoffmengenstrom von DME kann wiederum aus Gleichung 8.3.1 der Korrekturfaktor berechnet werden. Analog zum Methanol ergab sich auch für DME eine lineare Abhängigkeit von der Fläche des DME-Peaks (Gl. 8.3.7).

$$f_{DME} = 4,599 - 1,289 \cdot 10^{-5} \cdot F_{DME} \quad (8.3.7)$$

Methan

Der Korrekturfaktor für Methan wurde nach der Methode von Ackmann berechnet [127]. Für sauerstofffreie, organische Substanzen ergeben sich für einen Flammionisationsdetektor sehr genaue Werte.

$$f_i = \frac{RMR_{i,B}}{RMR_i} \quad (8.3.8)$$

mit: RMR_i relative molare Anzeigeempfindlichkeit der Substanz i
 $RMR_{i,B}$ relative molare Anzeigeempfindlichkeit der Bezugssubstanz i

In dieser Arbeit ist Neopentan die Bezugssubstanz. Die RMR-Werte für Methan und Neopentan wurden mit Gl. 8.3.9 berechnet.

$$RMR_i = z_{C,i} \cdot \frac{x_{C,i}}{x_{C,Heptane}} \cdot 100 \quad (8.3.9)$$

mit: $z_{C,i}$ Anzahl Kohlenstoffatome in Substanz i
 $x_{C,i}$ Gew.% Kohlenstoff in Substanz i
 $x_{C,Heptan}$ Gew.% Kohlenstoff in Heptan

Für die RMR-Werte ergibt sich nach Gl. 8.3.9:

$$RMR_{CH_4} = 89,3$$

$$RMR_{NP} = 497$$

Für den Korrekturfaktor von Methan wird somit mit Gl. 8.3.8 erhalten:

$$f_{CH_4} = \frac{RMR_{NP}}{RMR_{CH_4}} = 5,5$$

8.4 Weitere reaktionstechnische Messungen

8.4.1 Reproduzierbarkeit der Messungen

Um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu überprüfen, wurden mehrere Messungen mit dem gleichen Katalysator (SO₃) durchgeführt. Zwischen der ersten und der vierten Messung liegen ca. 10 Monate. Abb. 8.2 ist zu entnehmen, dass mit der verwendeten Versuchsanlage eine hervorragende Reproduzierbarkeit der Messergebnisse erreicht wird. Deshalb sind auch kleine Abweichungen „diskutierbar“ und nicht etwa auf Ungenauigkeiten der Anlage zurückzuführen.

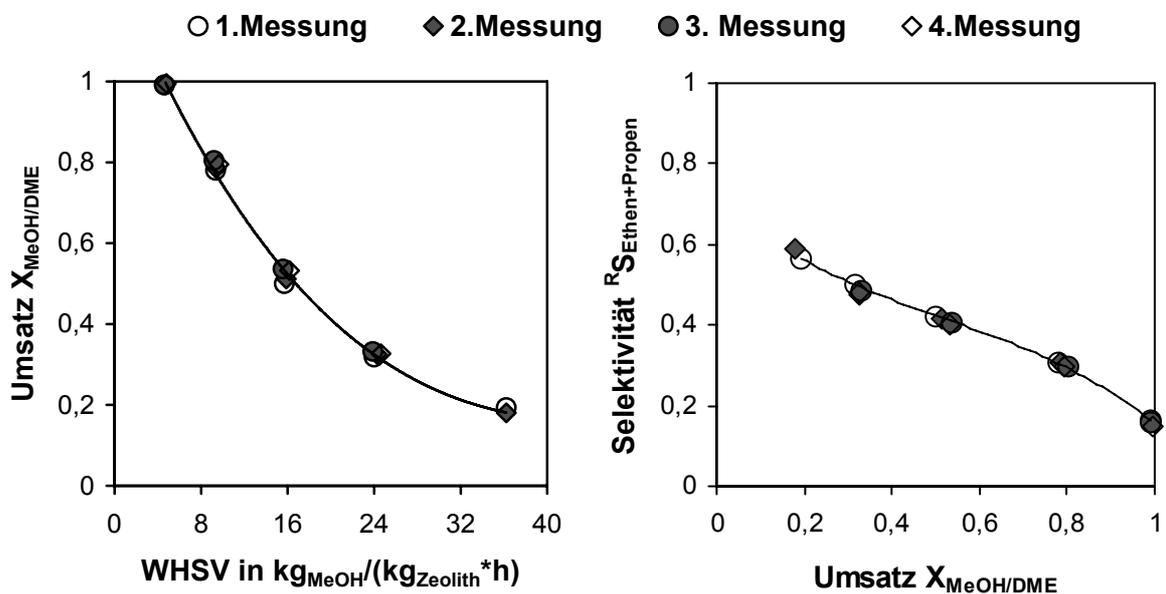


Abb. 8.2: Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bezüglich Aktivität (links) und Summen-selektivität zu Ethen und Propen (rechts); Messungen mit Kontakt SO₃ bei 320°C

8.4.2 Vergleich von AO450 mit AO250

Mit ZEO450 konnte nur mit γ -Al₂O₃ als Binder ein aktiver Katalysator (AO450) hergestellt werden (Abschnitt 5.6.1). Ursache ist die Bildung zusätzlicher saurer Zentren durch die Aluminierung des Zeolithen. Abb. 8.3 zeigt den Vergleich mit AO250. Die Kontakte besitzen vergleichbare katalytische Eigenschaften, was darauf hindeutet, dass durch die Aluminierung Zeolithe mit ähnlicher Azidität entstanden sind.

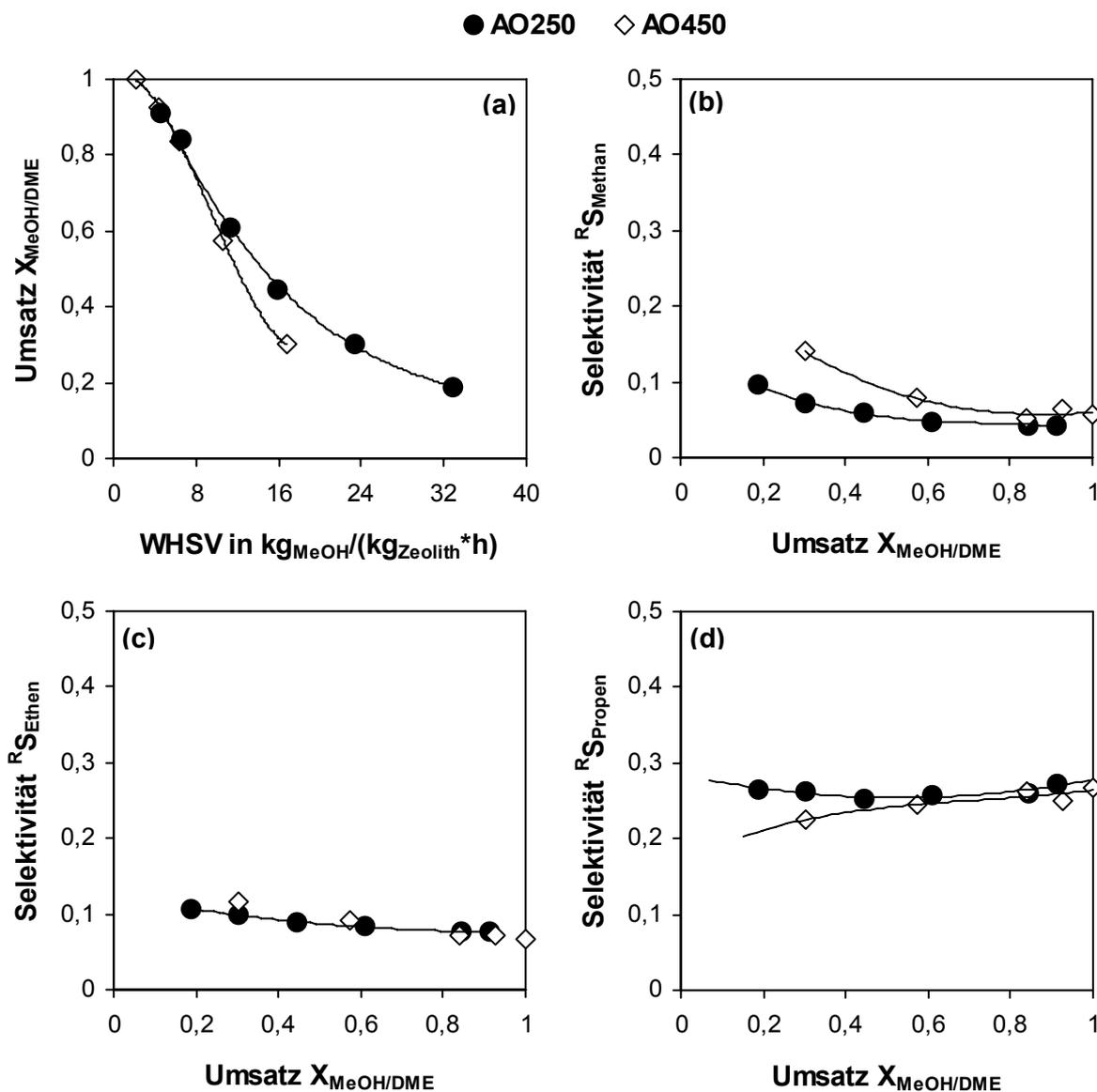


Abb. 8.3: Vergleich von AO450 und AO250 hinsichtlich Aktivität (a) und Selektivitäten als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (b: Methan, c: Ethen, d: Propen); Messung bei 425°C

8.4.3 Messungen mit ZEO30

Einfluss des Austauschgrades

In Abb. 8.4 ist der Einfluss des Austauschgrades bei AlPO_4 -gebundenem ZEO30 dargestellt. Die dazugehörigen NH_3 -TPD-Messungen sind in Abb. 4.13 (Abschnitt 4.5.1) zu finden. Bei AP30 ist der Einfluss des Austauschgrades auf die Olefinselektivitäten größer als bei den in Abschnitt 5.5.2 diskutierten Ergebnissen mit AP50.

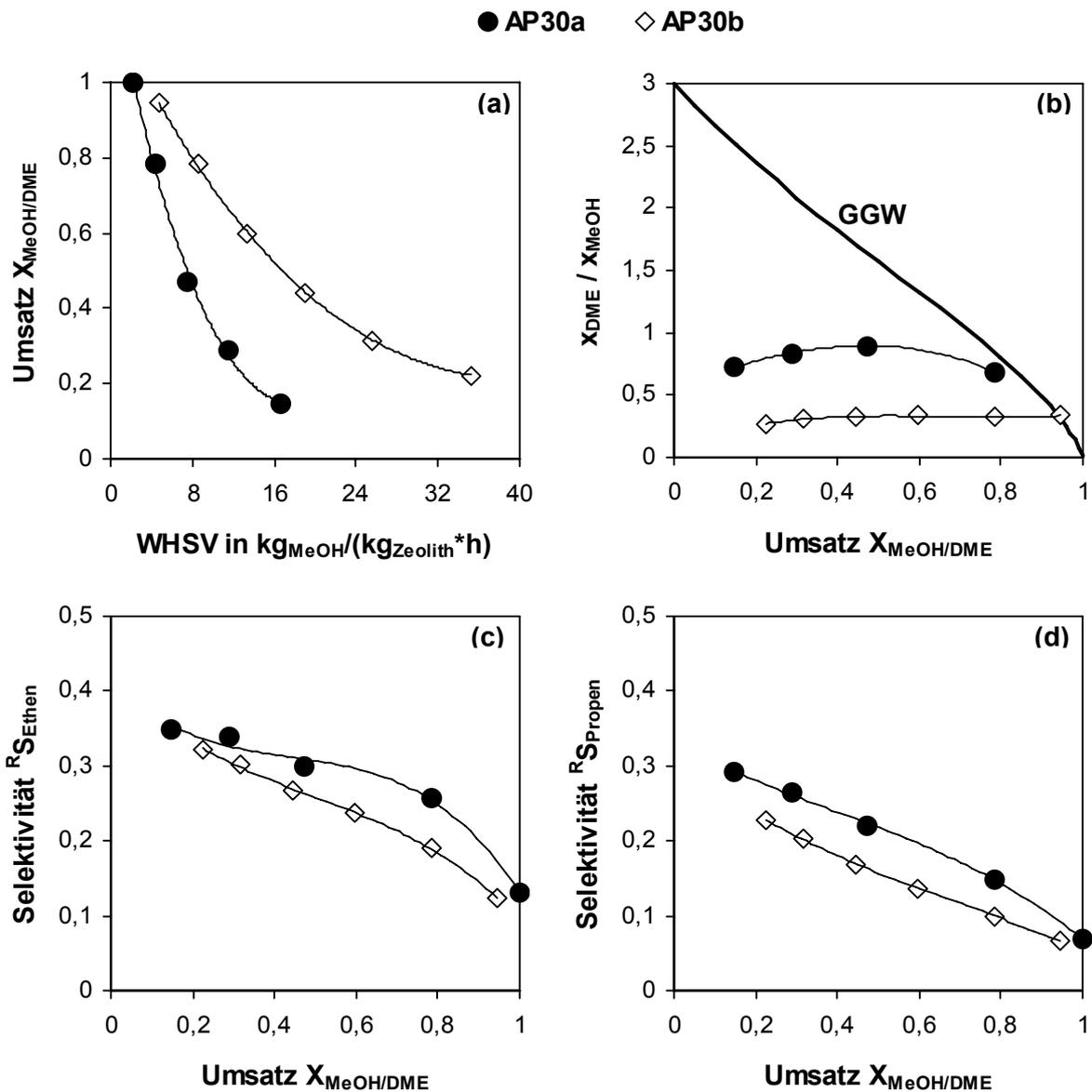


Abb. 8.4: Einfluss des Austauschgrades (NH_3 -TPD-Messungen: s. Abb. 4.13) auf Aktivität (a), DME/MeOH-Verhältnis am Reaktorausritt als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (b) und Olefinselektivität als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (c: Ethen, d: Propen); Messungen an AP30 bei 320°C

Vergleich von AO30, SO30 und AP30

Auch mit ZEO30 weist der γ - Al_2O_3 -gebundene Kontakt eine schlechtere Selektivität als die Kontakte mit AlPO_4 bzw. SiO_2 als Binder auf (Abb. 8.5). Der Unterschied ist nicht so groß wie die in Abschnitt 5.6.4 diskutierten Ergebnisse mit ZEO50.

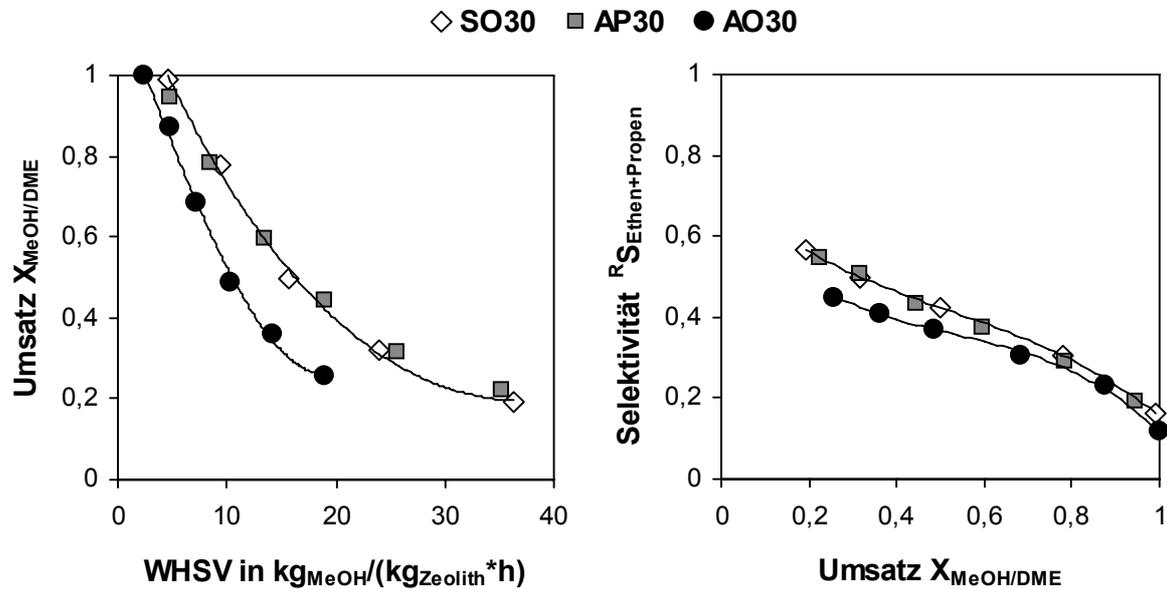


Abb. 8.5: Vergleich der Aktivität (links) und der Summenselektivität zu Ethen und Propen als Funktion des Umsatzes $X_{\text{MeOH/DME}}$ (rechts) von AO30, SO30 und AP30 bei 320°C

8.5 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Größen und Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m ²
C	Konzentration	mol/l
D _M	Binärer Diffusionskoeffizient	m ² /s
D _K	Knudsen-Diffusionskoeffizient	m ² /s
D _P	Porendiffusionskoeffizient	m ² /s
d _P	Porendurchmesser	m
F	Peakfläche GC-Messung	pAs
f	Korrekturfaktor	-
F _{Bruch}	Bruchkraft	N
Δ _B G ^θ	Standardbildungsenthalpie	kJ/mol
Δ _R G ^θ	Standardreaktionsenthalpie	kJ/mol
k	Geschwindigkeitskonstante	s ⁻¹ (1.Ordnung)
K	Gleichgewichtskonstante	-
L	charakteristische Länge	m
M	Molmasse	g/mol
M _W	Weisz-Modul	-
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	Pa, bar
p _i	Partialdruck Komponente i	Pa
R	allgemeine Gaskonstante	8,314 J/(mol*K)
R _S	Reaktorselectivität	-
S	Standardabweichung	-
T	Temperatur	°C bzw. K
t	Zeit	s
V	Volumen	m ³
V _M	molares Volumen bei Normbedingungen	22,4 l/mol
v	Diffusionsvolumen	10 ⁻⁶ m ³ /mol
WHSV	Raumgeschwindigkeit	kg _{MeOH} /(kg _{ZEO} *h)
X	Umsatz	-
x	Stoffmengenanteil bezogen auf n _{MeOH,0}	-
x _C	Kohlenstoffanteil	Gew.-%
x _V	Volumenanteil	-
y	Stoffmengenanteil bezogen auf n _{ges}	-
y _C	kohlenstoffnormierter Stoffmengenanteil	-

z	Anzahl C-Atome in einem Molekül	-
η	Porennutzungsgrad	-
ε	Porosität	-
τ_{mod}	modifizierte Verweilzeit	S
τ	Tortuositätsfaktor	-
ϕ	Thiele-Modul	-

Abkürzungen

a.u.	arbitrary unit
AO	Aluminiumoxid
AP	Aluminiumphosphat
BET	Brunauer-Emmet-Teller
eff	effektiv
DME	Dimethylether
FID	Flammenionisationsdetektor
FS	Feststoff
GC	Gaschromatograph
HDR	Hinterdruckregelung
HEC	Hydroxyethylcellulose
HEC/FS	Verhältnis von HEC-Lösung zu Feststoff (Zeolith+Binder) beim Kneten
IT	Ionenaustausch
KAT	Katalysator
KNV	Katalytischer Nachverbrenner
KW	Kohlenwasserstoff(e)
MeOH	Methanol
MFC	Mas Flow Controller
MTG	Methanol to Gasoline
MTO	Methanol to Olefins
MTP	Methanol to Propylene
NP	Neopentan
NTP	Normbedingungen
PBU	Primary Building Unit
PFR	Plug-Flow-Reactor
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RMR	Relative Molar Response
SBU	Secondary Building Unit

SO	Siliziumoxid
TPD	Temperatur-Programmierte Desorption
wf	wasserfrei
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZEO	Zeolith

Indizes

0	am Reaktoreingang
i, j	Komponente i, j
C	kohlenstoffbezogen
N	bei Normbedingungen
p, T	bei jeweiligem Druck und Temperatur
P	Poren
V	volumenbezogen

Ethen und Propen sind bedeutende Basischemikalien der chemischen Industrie, die heutzutage hauptsächlich aus Erdölbestandteilen hergestellt werden. Der MTO-Prozess (Methanol-to-Olefins) bietet die Möglichkeit, auch alternative Rohstoffquellen zu nutzen. Aus Erdgas, Kohle oder Biomasse lässt sich über Synthesegas Methanol herstellen, das dann im MTO-Prozess an sauren Zeolithkatalysatoren zu kurzkettigen Olefinen umgesetzt wird.

In dieser Arbeit wurden technische ZSM-5-Kontakte mittels Extrusion hergestellt und im Festbett-MTO-Prozess getestet. Das Ziel war die Optimierung von Reaktionsbedingungen und Katalysator, um möglichst hohe Selektivitäten zu Ethen und Propen sowie verbesserte Katalysatorstandzeiten zu erreichen.

ISBN: 978-3-86644-410-2

www.uvka.de

ISBN 978-3-86644-410-2

