

Untersuchungen zum DTG-Prozess an pelletierten Zeolithkatalysatoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Simon Wodarz
aus Weingarten

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2020

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer

KURZFASSUNG

Hierarchische H-ZSM-5-Zeolithe sind eine aussichtsreiche Klasse heterogener Katalysatoren, welche bereits vielversprechende Ergebnisse in Literaturstudien gezeigt haben. Ein Beispiel ist die Herstellung von Benzinkomponenten aus biomassestämmigem Synthesegas über Dimethylether (DTG-Prozess). Durch die Herstellung von Benzin auf Basis nicht essbarer Biomasse kann dieser Ansatz zur Erreichung der Nachhaltigkeitsziele und zur Emissionsminderung im Transportsektor beitragen. Jedoch sind bei der Verwendung hierarchischer Zeolithe in Form technischer Katalysatorextrudate für diesen Prozess einige Aspekte nicht abschließend geklärt. Dazu zählen die Einflüsse der Bildung einer zusätzlichen mesoporösen Struktur und der Formgebung auf Eigenschaften und Wirksamkeit der Katalysatoren.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe von H-ZSM-5-Zeolithen mit hierarchischem Porensystem durch die Behandlung kommerziell verfügbarer Zeolithpulver mit alkalischen Lösungen hergestellt. Außerdem wurden die pulverförmigen Zeolithe mittels Extrusion zu technischen Katalysatoren geformt, wobei Silika- sowie Aluminabinder verwendet wurden. Die pulverförmigen und extrudierten Materialien wurden durch Anwendung folgender Methoden ausführlich charakterisiert: XRD, REM, TEM, WD-RFA, ^{29}Si und ^{27}Al MAS NMR, Pyridin-DRIFTS, NH_3 -TPD sowie hochauflösende Ar-Physisorption bei 87 K.

Auf Basis dieser Untersuchungen wurde ein graphisch basiertes Modell für die Prozesse, die bei der alkalischen Behandlung beteiligt sind, entwickelt. Dieses Modell erweitert bereits publizierte Mechanismen aus der Literatur. Das Modell erklärt die Änderungen der Zeolithmorphologie, -porosität, -zusammensetzung und -azidität, welche durch die Behandlung hervorgerufen werden. Obwohl die Eigenschaften der pulverförmigen Zeolithe größtenteils in entsprechenden Extrudaten erhalten bleiben, werden die Einflüsse der jeweiligen keramischen Binder auf die katalytischen Charakteristika ebenfalls diskutiert. Insbesondere wurde festgestellt, dass sowohl der Silika- als auch der Aluminabinder den Gehalt an starken Säurezentren erhöhen, verursacht durch unterschiedliche Zeolith-Binder-Interaktion.

Aktivität, Selektivität und Deaktivierungsneigung der extrudierten hierarchischen Zeolithkatalysatoren in der DTG-Reaktion wurde bei variabler und bei konstanter Verweilzeit bzw. Katalysatorbelastung untersucht. Beide Methoden führten im Wesentlichen zu übereinstimmenden Resultaten. Dies beweist die Eignung der Testung bei variabler Katalysatorbelastung als Methode zur Beurteilung der Katalysatorleistung mit verkürzter Versuchsdauer.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass insbesondere eine moderate Azidität der Zeolithkomponente vorteilhaft hinsichtlich einer langsamen Katalysatordeaktivierung ist. Zwar haben weniger azide Katalysatoren geringere Aktivität, erreichen aber wesentlich höhere Umsatzkapazitäten. Darüber hinaus wird gezeigt, dass durch die bei der alkalischen Behandlung generierten Mesoporen ein effektiverer Abtransport der Koksvorläufer aus den Zeolithmikroporen erreicht wird. Gleiches gilt für die Verwendung eines mesoporösen Aluminabinders. Im Vergleich dazu führt ein Silikabinder mit breiter Meso- und Makroporosität zu einer schnelleren Deaktivierung. Hierbei spielt außerdem die unterschiedliche Aziditätsmodifikation der beiden Binder eine Rolle. Der Silikabinder bewirkt vermutlich die Heilung von Defekten im Zeolithgitter und den Abbau von Al-Spezies außerhalb des Gitters. Dies führt zu signifikant erhöhten Anteilen starker Säurezentren. Der Aluminabinder besitzt selbst eine mittelstarke Azidität. Auch er verursacht die Bildung zusätzlicher starker saurer Zentren, dies jedoch in geringerem Maße. Mögliche Ursache ist hier eine Migration von Al aus dem Binder in das Zeolithgitter.

Die Analyse der gebrauchten Extrudate nach der Reaktion weist darauf hin, dass bei den untersuchten Reaktionsbedingungen die interne Verkokung den Hauptgrund für die Deaktivierung darstellt, obwohl sich der überwiegende Teil des Koks auf der externen Oberfläche bildet. Entsprechend erzielt ein mild alkalisch behandelter H-ZSM-5 mit relativ niedriger Azidität und Aluminabinder die höchste Lebenszeitausbeute an Benzinkomponenten. Eine stärkere alkalische Behandlung desselben Ausgangszeolithen führt zwar zur Bildung gesteigerter Mesoporosität, welche aber keine erhöhte Umsatzkapazität zur Folge hat. Stattdessen verschiebt sich die Selektivität in diesem Fall von Benzinkomponenten vor allem zu den kurzkettigen Olefinen Ethen und Propen. Mögliche Gründe sind eine gesteigerte Diffusivität dieser leichten Produkte und eine verminderte Wasserstofftransfer-Aktivität des stärker behandelten hierarchischen Zeolithen.

ABSTRACT

Hierarchical H-ZSM-5 zeolites are a promising class of heterogeneous catalysts that have shown encouraging results in literature studies. One example is the production of gasoline fuel from biomass based synthesis gas *via* dimethyl ether (DTG process). Through the production of fuels based on non-edible biomass, this approach can contribute to achieving the sustainability and emission abatement targets in the transport sector. However, when using hierarchical zeolites as technical catalyst shapes for this process, several aspects are still under debate. This includes the impacts of mesopore formation and shaping on catalyst properties and performance.

In this work, a series of H-ZSM-5 zeolites with hierarchical pore structures was prepared by modifying commercially available zeolite powders through alkaline treatment (desilication). The powdered zeolites have then been shaped into technical catalyst bodies by wet extrusion using silica as well as alumina binders. The powdered and extruded materials have been extensively characterized using XRD, FESEM, TEM, WD-XRF, ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR, pyridine-DRIFTS, NH_3 -TPD, and high-resolution Ar physisorption at 87 K.

Based on these results, a graphical model of the processes involved in alkaline treatment is developed, expanding on other published mechanisms. This model explains the observed modifications in zeolite morphology, porosity, composition, and acidity induced by such treatment. Although zeolite properties are largely expressed also in their shaped catalyst equivalents, the impacts of both binders on catalyst characteristics are also discussed. Particularly, it is reported that both, silica and alumina binders, promote strong acid site content, caused by different mechanisms of binder-zeolite interaction.

The performance of extruded hierarchical zeolite catalysts in DTG conversion was investigated at variable and at constant residence time. Both methods largely led to the same results. Thus, testing at variable residence time with overlaying deactivation is a viable method for the assessment of catalyst performance at shortened experimental duration.

The results suggest that especially relatively moderate acidity of the zeolite component is advantageous with respect to slow catalyst deactivation. Less acidic catalysts have lower activity, but achieve significantly higher conversion capacities. In addition, it is shown that mesopores generated through alkaline treatment lead to a more effective transport of coke precursors out of the zeolite micropores. The same holds true for a mesoporous alumina binder. In comparison, use of a silica binder with broad meso- and macroporosity results in faster deactivation. Here, the two binders' different modification of acidity is important. The silica binder presumably causes the healing of defects in the zeolite framework and the degradation of extra-framework Al. This results in significantly higher contents of strong acid sites. In contrast, the alumina binder has intrinsic medium-strength acidity. It also induces the generation of additional strong acid sites, however, to a lower extent. In this case, a possible reason is the migration of Al from the binder into the zeolite framework.

The analysis of used extrudates after reaction indicates that internal coking is the main reason for deactivation under the applied reaction conditions. This is despite the finding that most of the coke is deposited on the external (non-micropore) surface. Accordingly, a mildly alkaline treated H-ZSM-5 with relatively low acidity and alumina binder achieves the highest life-time-yield of gasoline components. A more severe alkaline treatment of the same zeolite precursor leads to increased mesopore formation. However, this does not result in enhanced conversion capacity. Instead, in this case the selectivity shifts from gasoline components mainly to the short-chain olefins ethylene and propylene. Possible reasons are enhanced diffusivity of these light products and decreased hydrogen transfer activity of the more severely treated hierarchical zeolite.

VORWORT

„Die Zeolithen scheinen folglich ihrer Natur und Beschaffenheit nach so gut bekannt zu seyn, daß neue Beschreibungen für überflüssig gehalten werden könnten, da aber die Art, welche ich im folgenden zu beschreiben gedenke, in ihrer Zusammensetzung, Verhalten im Tiegel und Verhältniß der Bestandteile eine Abweichung von den vorherbekannten zeigt und ich zugleich Gelegenheit gehabt habe, verschiedene Versuche damit anzustellen, welche ich in andern Beschreibungen noch nicht aufgezeichnet finde, so könnte doch dieser Versuch einige Aufmerksamkeit verdienen.“

- Carl Rinman, Auscultant im königlichen Bergcollegio: Versuch mit Zeolith oder Gästen [sic] (Brausestein). *Neue Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltkunst und Mechanik der königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften* **1784**, 5, S. 52, aus dem Schwedischen übersetzt von Joachim Dietrich Brandis, Deutsche Fassung herausgegeben 1786 von Johann Samuel Heintius, Leipzig [1].

Dieses Zitat aus dem 18. Jahrhundert – veröffentlicht lediglich 28 Jahre nach der erstmaligen Verwendung des Begriffs „Zeolith“ durch Cronstedt im Jahre 1756 [2] – macht deutlich, dass schon sehr früh in der Geschichte der Zeolithforschung die Ansicht vertreten werden konnte, dass diese umfangreiche und vielseitige Materialfamilie bereits nahezu vollumfänglich beschrieben sei.

236 Jahre später, mittlerweile im 21. Jahrhundert angekommen, beschäftigt sich die Wissenschaft noch immer eingehend und auf vielfältige Art und Weise mit Zeolithen. Dabei bleiben viele Fragen weiterhin ungeklärt oder zumindest umstritten, wie sich auch in der vorliegenden Doktorarbeit zeigen wird. Inzwischen haben Zeolithe nämlich nicht mehr nur als natürlich vorkommende Minerale mit kuriosem „Verhalten im Tiegel“ [1] das wissenschaftliche Interesse geweckt. Im Gegenteil, synthetisch hergestellte Zeolithe haben weltweit aufgrund ihrer definierten porösen und sauren Eigenschaften eine eklatant wichtige technische Bedeutung gewonnen, unter anderem als Katalysatoren in der chemischen Industrie.

Dementsprechend ist auch die vorliegende Arbeit thematisch an der Schnittstelle zwischen Materialwissenschaft und chemischer Verfahrenstechnik angesiedelt. Der Fokus liegt dabei auf der Anwendung hierarchischer H-ZSM-5-Zeolithe in Form pelletierter, technischer Heterogenkatalysatoren und auf der Erzeugung eines verbesserten Verständnisses der Zusammenhänge zwischen Parametern der Zeolithmodifikation, Katalysatorformgebung und -leistung.

Wie im Folgenden noch ausgeführt werden wird, sind Zeolithe mit hierarchischem (mikro- und mesoporösen) Porensystem eine recht neuartige Klasse dieser Materialien, die in den 1990er Jahren erstmals näher untersucht wurde. Die sogenannten hierarchischen Zeolithe haben bereits sehr beachtliche Ergebnisse für katalytische Applikationen gezeigt. Ihre Anwendung für die Umwandlung biomassestämmigen Dimethylethers zu benzinegeeigneten Kohlenwasserstoffen als Möglichkeit einer nachhaltigeren Kraftstoffproduktion (DTG-Prozess) ist ein vielversprechendes Beispiel, das in Vorarbeiten am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) untersucht wurde. Diese aussichtsreichen Untersuchungen an pulverförmigen, hierarchischen Zeolithkatalysatoren vom Typ H-ZSM-5 motivierten das Scale-Up hin zu technischen Katalysatorformkörpern. Perspektivisch wird hierbei ein Einsatz im DTG-Prozess auf industriellem Maßstab angestrebt.

Die daraus resultierende Aufgabenstellung wurde im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit im Zeitraum Januar 2015 bis Juni 2019 am Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) des KIT, Campus Nord, in Eggenstein-Leopoldshafen untersucht.

DANKSAGUNG

Bei der Erstellung dieser Arbeit haben mich folgende Personen unterstützt, denen ich hiermit meinen ausdrücklichen Dank für die wissenschaftlich-fachlichen Diskussionen und Hilfe bei der Umsetzung ausspreche:

Herrn Professor Jörg Sauer für die Aufgabenstellung und wertvollen Impulse, die bei der Durchführung der Arbeit sehr förderlich waren.

Herrn Professor Roland Dittmeyer für die Tätigkeit als zweiter Gutachter.

Meinem Gruppenleiter und Mentor, Herrn Dr. Thomas N. Otto, für die hervorragende fachliche, technische und persönliche Unterstützung und den großen Einsatz.

Herrn Dr. Michael C. Zimmermann für die exzellente Vorarbeit sowie für die Anfertigung von Analysen und ausgezeichneten elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Frau Doreen Neumann-Walter für die fortwährend große praktische und organisatorische Unterstützung in allen Bereichen der Laborarbeit.

Herrn Dr. Stephan Pitter für die Unterstützung bei der Erstellung von Publikationen und bei der Organisation meines Auslandsaufenthaltes am National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, USA.

Herrn Dr. Thomas A. Zevaco für die große Hilfe bei der Erstellung von Publikationen und bei der Bilddokumentation im Labor.

Herrn Dipl.-Ing. Till Henrich für die tatkräftige Mithilfe beim Aufbau der Versuchsanlage sowie die unterstützende Berechnung von Stoffeigenschaften mittels ASPEN.

Meinen Student*innen, die alle ihm Rahmen ihrer Abschlussarbeiten, Praktika und Tätigkeiten als studentische Hilfskräfte zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. In ungeordneter Aufzählung waren dies: B. Sc. Nikolaj A. Slaby, M. Sc. Annabelle Maletzko, M. Sc. Philipp M. Vetter, Dipl.-Ing. Fourat Bahri, M. Sc. Joachim Haertlé, Simon Braunwarth, M. Eng. Daniel Smart, B. Sc. Ryan Summerhays und Dipl.-Lebensmittelchem. Mirjam-Anna Epp.

Den Kolleg*innen der mechanischen Werkstatt, Egbert Kehrwecker, Michael Raff, Bernd Eberle und Matthias Pagel, der elektrischen Werkstatt, Volker Meinzer und Holger Kahrau, der Glasbläserei des IKFT, Daniela Einhardt, Jasmin Kappler und Klaus Paris, für die hervorragende Beratung und sehr zügige und fachkundige Ausführung von Werkstücken und praktischen Arbeiten sowie Roland Fritz für Unterstützung im Bereich IT.

Dr. Joshua Schaidle, Dr. Calvin Mukarakate, Dr. Michael Griffin, Dr. Bryon Donohoe und Sheila Grady-McBride für die sehr hilfsbereite organisatorische, fachliche und praktische Unterstützung während und in Vorbereitung meines Auslandsaufenthaltes am NREL in den USA.

Dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die Förderung meines Auslandsaufenthaltes am NREL.

Herrn Dr. Thomas Bergfeldt vom Institut für Angewandte Materialien, Bereich Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), sowie Frau PD Dr. Silke Behrens, Herrn Dipl.-Ing. Wilhelm Habicht und Frau Marion Lenzner für die Anfertigung von Analysen.

Herrn Dr. Julian Holzinger und Herrn Prof. Dr. Jørgen Skibsted vom Interdisciplinary Nanoscience Center (*iNANO*), Laboratory for Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials, der Universität Aarhus, Dänemark, für die Anfertigung und Auswertung der ^{29}Si und ^{27}Al MAS NMR-Messungen.

Danksagung

Herrn Dr. Martin Wörner und Herrn M. Sc. Rui Li für die unterstützende strömungsmechanische Modellierung und Untersuchung des Versuchsreaktors mittels COMSOL.

Herrn Dr. Johannes Abeln für das Lektorat des Manuskripts.

Herrn Dr. Uwe Ohlogge (Zeolyst Int.) sowie den Firmen Evonik SE, ESK-SIC GmbH, Sasol, SE Tylose GmbH und Grace für die Zusammenarbeit und Bereitstellung von Materialmustern.

Meiner Familie, meiner Freundin Barbara und meinen Freunden für den unschätzbaren Rückhalt und wertvolle Begleitung.

Karlsruhe, im Juli 2020

gez. Simon Wodarz

*Meinen Großeltern und meinem Bruder
verbunden in Dankbarkeit*

INHALTSVERZEICHNIS

Kurzfassung	iii
Abstract	v
Vorwort	vii
Danksagung	ix
Inhaltsverzeichnis.....	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Aufgabenstellung.....	4
2 Grundlagen & Stand der Technik	5
2.1 Zeolithe allgemein	5
2.1.1 Aufbau und Struktur	5
2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften	7
2.1.3 Verwendung	8
2.2 Der Zeolith ZSM-5	8
2.2.1 Gefüge-, Poren- und Kristallstruktur	8
2.2.2 Azidität.....	10
2.2.3 Synthese von ZSM-5.....	11
2.2.4 Weitere Anwendungsmöglichkeiten von ZSM-5	13
2.3 Hierarchische Zeolithe.....	13
2.3.1 <i>Bottom-Up</i> -Methoden (Synthetische Methoden)	14
2.3.2 <i>Top-Down</i> -Methoden (Postsynthetische Modifikation)	15
2.3.3 Postsynthetische Modifikation durch alkalische Behandlung	16
2.4 Technische Zeolithkatalysatoren.....	18
2.4.1 Formgebungstechniken (Agglomeration).....	20
2.4.2 Bindersysteme für technische Zeolithextrudate	21
2.4.3 Einflüsse des Bindersystems auf katalytische Extrudateigenschaften	22
2.5 MTH- und DTH-Prozesse.....	24
2.5.1 Geschichtlicher Hintergrund und industriell realisierte Prozesse.....	24
2.5.2 Das bioliq [®] -Verfahren und ähnliche nicht-fossile Demonstrationsprojekte.....	29
2.6 Reaktionsschritte und mechanistische Aspekte.....	31
2.6.1 Das Methanol-DME-Gleichgewicht	31
2.6.2 Bildung der ersten C-C-Bindung, Induktionsphase und Autokatalyse	32
2.6.3 Der Kohlenwasserstoff-Pool und das Dual-Zyklus-Konzept.....	32
2.6.4 Katalysatordeaktivierung.....	35
3 Methoden.....	37
3.1 Katalysatormaterialien und -präparation	37
3.1.1 Materialien.....	37
3.1.2 Alkalische Behandlung und Aufbereitung der Zeolithpulver	39
3.1.3 Katalysatorformulierung, -formgebung und -nachbehandlung.....	39

3.2	Charakterisierung	43
3.2.1	Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD)	43
3.2.2	Elementaranalyse (RFA).....	43
3.2.3	²⁹ Si und ²⁷ Al MAS NMR.....	43
3.2.4	Mikro- und Mesoporenanalyse (Ar-Physisorption).....	45
3.2.5	Elektronenmikroskopie (REM, TEM und Tomographie)	45
3.2.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	45
3.2.7	NH ₃ -Chemisorption (NH ₃ -TPD).....	45
3.2.8	Pyridin-DRIFTS	46
3.3	Reaktionstechnische Untersuchungen.....	47
3.3.1	Beschreibung der Versuchsanordnung und Auslegungsparameter	47
3.3.2	Versuchsauswertung.....	51
3.3.3	Versuchsdurchführung.....	55
4	Ergebnisse & Diskussion I: Zeolitheigenschaften – Einfluss der alkalischen Behandlung.....	59
4.1	Partikelmorphologie.....	59
4.1.1	Analyse der äußeren Partikelmorphologie mittels REM	59
4.1.2	Analyse der inneren und äußeren Partikelstruktur mittels TEM	61
4.2	Präparative Ausbeute und Zusammensetzung	63
4.2.1	Präparative Ausbeute der alkalischen Behandlung	63
4.2.2	Analyse der Kristallinität mittels XRD.....	63
4.2.3	Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels WD-RFA und NMR.....	64
4.3	Zeolithazidität	66
4.3.1	Analyse der Lewis/Brønsted-Azidität mittels py-DRIFTS.....	66
4.3.2	Analyse der Azidität mittels NH ₃ -TPD	69
4.3.3	Fazit zur Zeolithazidität	70
4.4	Porosität	71
4.5	Fazit.....	73
5	Ergebnisse & Diskussion II: Katalysatoreigenschaften – Einfluss der Formgebung	77
5.1	Extrudierfähigkeit.....	78
5.2	Extrudatmorphologie	80
5.3	Extrudatporosität	84
5.4	Zeolithkristallinität	87
5.5	Katalysatorazidität	89
5.6	Fazit.....	91
6	Ergebnisse & Diskussion III: Reaktionstechnische Untersuchungen – Katalysatorschnelltestung. 93	
6.1	Katalysatoraktivität und Deaktivierungsstabilität.....	94
6.1.1	Vergleich der effektiven Katalysatoraktivität mit steigender <i>WHSV</i>	94
6.1.2	Vergleich der axialen Temperaturprofile	95
6.2	Analyse der (teilweise) deaktivierten Katalysatorextrudate	97
6.3	Selektivität	102
6.3.1	Kurzkettige Olefine: Ethen und Propen.....	102
6.3.2	Kurzkettige Alkane: Propan.....	104
6.3.3	Fraktionen C4, C5, C6-C9 und C10+	105
6.3.4	Fraktion C1: Methan und Methanol.....	110
6.3.5	Zusammenfassung zur Selektivität	110
6.4	Fazit.....	111

7 Ergebnisse & Diskussion IV: Reaktionstechnische Untersuchungen – Langzeitmessungen	113
7.1 Katalysatoraktivität, -standzeit und -umsatzkapazität	114
7.1.1 Umsatz-Standzeit-Kurven und deren Auswertung nach dem Janssens-Modell.....	114
7.1.2 Vergleich der axialen Temperaturprofile	116
7.2 Selektivität	119
7.2.1 Kurzkettige Olefine: Ethen und Propen.....	119
7.2.2 Kurzkettige Alkane: Propan	121
7.2.3 Fraktionen C4, C5, C6-C9 und C10+	122
7.2.4 Fraktion C1: Methan und Methanol.....	125
7.3 Fazit.....	126
8 Zusammenfassung & Ausblick	129
Literaturverzeichnis	133
Anhang	145
A.1 Auslegung des Rohrreaktors der Versuchsanlage	145
A.1.1 Axiale Dispersion in der Reaktoreinlaufzone	145
A.1.2 Axiale Dispersion in der Reaktionszone	148
A.1.3 Festlegung der Reaktordimensionen	149
A.1.4 Druckverlust im Reaktor.....	149
A.1.5 Berechnete Stoffeigenschaften von DME/Ar-Gemischen.....	151
A.1.6 Validierung der Simulationsergebnisse.....	153
A.2 Auslegung des katalytischen Nachverbrenners der Versuchsanlage	154
A.3 MSR-Konzept und Spannungsversorgung der Versuchsanlage	156
A.4 Bildanhang.....	157
A.5 Tabellenanhang.....	162
Abbildungsverzeichnis	167
Tabellenverzeichnis	171
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	173

1

EINLEITUNG

1.1 Motivation

Im Jahre 2016 war die Verbrennung von Kraftstoffen im Straßentransport für 19,9 % aller Treibhausgasemissionen der 28 EU-Mitgliedsstaaten (EU28) verantwortlich, das heißt für 883,2 von 4441 Mt CO₂ eq [3]. Es wird geschätzt, dass dabei Biokraftstoffe einen Anteil von 7,1 % des Energieverbrauchs im Transportsektor in den EU28 ausmachten [4]. Nach Angaben der europäischen Umweltagentur entspricht dies einer kalkulierten Reduktion an Treibhausgasemissionen von 42 Mt CO₂ eq bzw. einer vermiedenen Nachfrage nach fossilen Kraftstoffen von 13,6 Mt Öl eq [5]. Verglichen damit trug der Verbrauch erneuerbarer Elektrizität im Strassentransport im gleichen Zeitraum lediglich 0,04 Mt Öl eq zu dieser verminderten Nachfrage bei [5]. Um eine signifikante Emissionsminderung im Transportwesen zu erreichen, werden also neben der Elektromobilität auch Biokraftstoffe weiterhin eine wichtige Rolle spielen [6]. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich die prognostizierte Entwicklung des PKW-Marktes vergegenwärtigt. Eine kürzlich veröffentlichte Metaanalyse ergab zwei Hauptszenarien (Abbildung 1.1). Danach werden im Jahre 2030 zwischen 47 % und 80 % der *neu registrierten* PKWs in den EU28 immer noch mit Otto- oder Dieselmotoren ausgestattet sein [7]. Im PKW-Bestand wird der Anteil an Verbrennungsmotoren entsprechend größer sein – insbesondere, wenn man die Langlebigkeit der Fahrzeugflotten aufgrund konservativen Konsumverhaltens berücksichtigt. Beispielsweise wurden 2016 in den EU28 insgesamt 14,7 Mio. PKW neu registriert. Dies entspricht 5,6 % einer Flotte von insgesamt 259,5 Mio. Fahrzeugen [8] bzw. einer durchschnittlichen Betriebsdauer von 17,7 Jahren. Aus diesen Gründen bleibt langfristig eine hohe Nachfrage nach flüssigen Kraftstoffen realistisch.

In diesem Zusammenhang haben thermochemische Verfahren für die Produktion fortschrittlicher Biokraftstoffe (engl. *advanced biofuels*) das Potenzial, einen substanziellen Beitrag zur Erreichung der Nachhaltigkeits-, Umwelt- und Emissionsziele im Transportwesen und Mobilitätssektor zu leisten. Der Verband der europäischen Mineralölwirtschaft hat bspw. kürzlich einen Plan vorgestellt, bis zum Jahre 2035 die Emissionen im Verkehrssektor durch den Einsatz derartiger Kraftstoffe um bis zu 100 Mt CO₂ eq zu senken [9]. Der Begriff „fortschrittliche Biokraftstoffe“ umfasst dabei Biokraftstoffe der sogenannten 2. und 3. Generation, welche sich nach [6] auszeichnen durch:

1. Hohe chemische Beständigkeit und langfristige Lagerstabilität,
2. Volle Kompatibilität und Mischbarkeit mit konventionellen (fossilen) Flüssigkraftstoffsystemen (sog. *drop-in* Qualität),
3. Deutliche Minderung der Treibhausgasemissionen und
4. Nachhaltige Produzierbarkeit auf Basis nicht-essbarer Biomasseressourcen bei minimaler Auswirkung auf den direkten und indirekten Landverbrauch, bspw. in Übereinstimmung mit der EU-Direktive zu erneuerbaren Energien von 2018 [10].

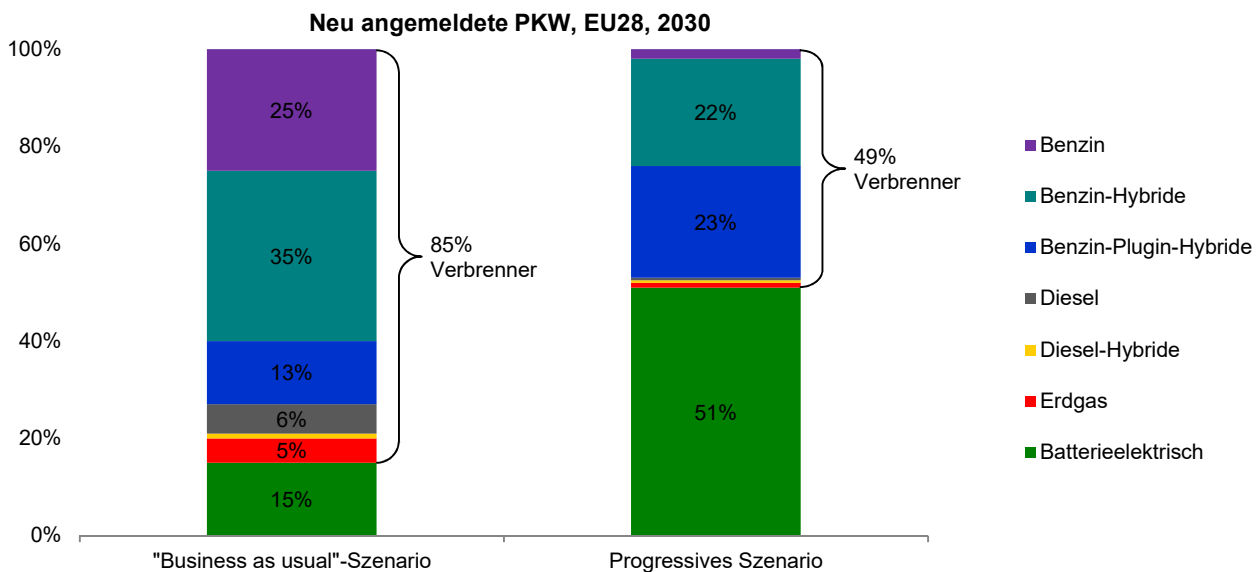


Abbildung 1.1: Prognosen für die Anteile verschiedener Antriebstechnologien an den in den EU28 neu angemeldeten PKW im Jahre 2030, modifiziert nach [7]. Die beiden Szenarien „Business as usual“ und „Progressiv“ der BMW mobil Strukturstudie 2019 basieren auf einer Metaanalyse von 74 Fahrzeugszenarien aus 21 seit 2010 publizierten Studien.

Bezüglich der genannten Kompatibilität mit konventionellen Kraftstoffsystemen ist im Bereich von Ottokraftstoff in den EU28 insbesondere die EN 228 maßgeblich [11]. Darin sind Vorgaben festgeschrieben, die ein Benzin erfüllen muss, um als unverbleiter Ottokraftstoff vertrieben werden zu können. Dabei gibt es je nach Land regionale und je nach Jahreszeit saisonale Unterschiede („Sommer-“ oder „Winterbenzin“). Zu den festgelegten Parametern gehören Klopfestigkeit („Oktananzahl“), Dichte, Flüchtigkeit (Dampfdruck und Siedeverlauf) und Zusammensetzung (Gehalt an Schwefel, Mangan, Benzol, Olefinen, Aromaten und Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen) [11]. Zu Letzteren zählt speziell meist fermentativ aus Zucker gewonnenes Ethanol. Dieses soll gemäß EU-Richtlinie 2009/30/EG als Biokraftstoff der 1. Generation in Beimischung von 5 bzw. 10 % vol/vol („E5“ bzw. „E10“) zur Verringerung von Treibhausgasemissionen von Ottokraftstoff Super beitragen [12]. In der Praxis werden von Kraftstoffherstellern, also meist von Raffinerien, im sog. „Blending“ verschiedene Benzinkomponenten so abgemischt, dass sich die Eigenschaften der Mischung in den von der Norm vorgegebenen Grenzwerten bewegen. So bringen bspw. Isoparaffine (bzw. Isomerisatbenzin aus der Isomerisierung oder Alkylatbenzin) und Aromaten (bzw. Reformatbenzin aus der katalytischen Reformierung) eine im Vergleich mit Paraffinen (bzw. Leichtbenzin aus der atmosphärischen Rohöldestillation) gute Oktanzahl [13]. Gerade aber Aromaten mit acht oder mehr C-Atomen senken den Dampfdruck und können die Rußbildung verstärken [14-17]. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Ethanolgehalt, wie z. B. bei E10, gleichzeitig ebenfalls erhöht ist [18, 19].

Vorteile gegenüber E10 ergeben sich also für Biokraftstoffe der 2. und 3. Generation, wenn diese die Vorgaben der EN 228 direkt oder zumindest in Mischung von mindestens 10 % mit fossilem Ottokraftstoff erfüllen. Im Falle des bioliq[®]-Prozesses, welcher am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) seit 2014 auf der Pilotskala betrieben und erforscht wird [20-22], konnte Letzteres bereits in Motortests gezeigt werden [23]. In diesem Verfahren werden landwirtschaftliche Reststoffe, die nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen, wie etwa Weizenstroh, zunächst in dezentralen Anlagen einer Schnellpyrolyse unterzogen und so in das sog. „bioSyncrude“ umgewandelt (Abbildung 1.2). Dabei handelt es sich um einen dickflüssigen Brennstoff aus Pyrolyseöl und -koks mit im Vergleich zum Ausgangsstoff hoher Energiedichte. Dieses pumpbare Medium lässt sich, vergleichbar mit Rohöl, wirtschaftlich über weite Strecken zu einer zentralen Großanlage (bspw. Bioraffinerie) für nachfolgende Umwandlungsschritte transportieren. Diese umfassen im bioliq[®]-Konzept, erstens, die Erzeugung von Synthesegas (CO + H₂) mittels Flugstrom-Vergasung, zweitens, die einstufige Synthese von Dimethylether (DME) und, drittens, die Umsetzung von DME zu Benzinkomponenten (engl. *Dimethyl Ether To Gasoline*, DTG). Der DTG-Prozessschritt hat dabei Ähnlichkeit mit der einschlägig bekannten Umwandlung von Methanol zu Benzin (engl. *Methanol To Gasoline*, MTG) [24-28].

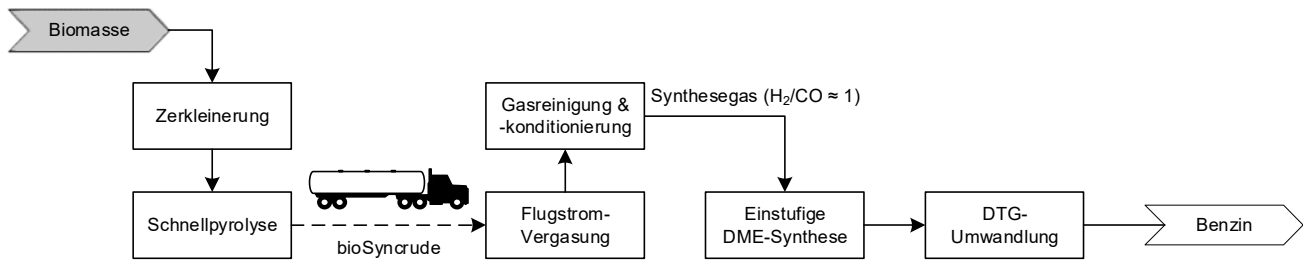


Abbildung 1.2: Blockfließbild des KIT bioliq®-Verfahrens

Prinzipielle Vorteile des bioliq®-Ansatzes bezüglich einer industriellen Anwendung sind:

1. Synthesegas, welches aus Biomasse gewonnen wird, ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit einem molaren Verhältnis von H_2/CO nahe 1 ideal für die einstufige DME-Synthese [29-31]. Der Prozess ist im Vergleich zum zweistufigen Verfahren bestehend aus Methanolsynthese und -dehydratisierung stark vereinfacht [32, 33]. Außerdem können höhere Gleichgewichtsumsätze schon bei niedrigeren Betriebsdrücken [34] erreicht werden. Dadurch wird die direkte DME-Synthese insgesamt wirtschaftlich attraktiver [31].
2. Die Verwendung von DME statt Methanol als Einsatzstoff für die Synthese von Kohlenwasserstoffen hat mehrere Vorteile (engl. *Dimethyl ether To Hydrocarbons*, DTH [35-39], bzw. *Methanol To Hydrocarbons*, MTH). So wurde gezeigt, dass DME im Vergleich zu Methanol eine geringere Wärmeentwicklung und adiabate Temperaturerhöhung, höhere Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute an Kohlenwasserstoffprodukten [40], etwas erhöhte Methylierungsaktivität [41, 42], sowie gesteigerte Reaktivität [43] und Umsatzkapazität besitzt [44, 45]. Andererseits wurde in einigen Publikationen auch schon von nachteiligen Effekten hinsichtlich des Deaktivierungsverhaltens von DME relativ zu Methanol berichtet [46-48].

Für MTH- und DTH-Prozesse werden üblicherweise mikroporöse Zeolithe als Heterogenkatalysatoren verwendet. Grund ist deren hohe katalytische Aktivität und Formselektivität. Jedoch unterliegen diese Materialien häufig Limitierungen in Bezug auf Stofftransport und Zugänglichkeit der aktiven Zentren sowie einer schnellen Deaktivierung. Hierarchisch strukturierte Zeolithe bieten hierfür einen vielversprechenden Lösungsansatz. Die Entwicklung dieser Materialien strebt an, die Limitierungen konventioneller Zeolithe durch die Einbringung eines zusätzlichen Meso- und/oder Makroporensystems zu mildern [49-57]. In MTH-Anwendungen zeigen derartige hierarchische H-ZSM-5-Katalysatoren üblicherweise reduzierte Stofftransportlimitierungen, verbesserte volumenbezogene Umsätze [58], erhöhte Katalysatorstandzeit und gesteigerte Selektivität zu Benzinkomponenten [59-66]. Bei einem großtechnischen Einsatz derartiger Katalysatoren ergibt sich somit das Potenzial verringerter Betriebskosten und gesteigerter Produktausbeuten, das heißt einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des DTG-Verfahrens für die Kraftstoffproduktion.

1.2 Aufgabenstellung

In einer DTG-Anwendung, die in Vorarbeiten am IKFT untersucht wurde, hatte die Verwendung pulverförmiger hierarchischer H-ZSM-5 aufgrund einer wesentlich langsameren Deaktivierung eine bis zu 6-fach gesteigerte DME-Umsatzkapazität verglichen mit entsprechenden rein mikroporösen H-ZSM-5 zur Folge [67-69]. Um dies zu erreichen, wurden in mehreren Beispielen konventionelle mikroporöse H-ZSM-5-Pulver mittels alkalischer Behandlung mit wässrigen NaOH-Lösungen modifiziert. Durch diese Behandlung wird Silizium aus der Zeolith-Gefügestruktur entfernt (Desilizierung), wodurch zusätzliche Mesoporen entstehen [58, 70]. Im Vergleich zu anderen Methoden der Erzeugung hierarchischer Zeolithmaterialien, etwa der Verwendung sogenannter weicher oder harter Template, ist dieser Ansatz technisch vergleichsweise einfach umzusetzen [53, 54]. Das Verfahren kann mit verhältnismäßig geringen Investitions- und Materialkosten für die industrielle Produktion skaliert werden [71-73].

Diese Ergebnisse waren die Begründung einen weiteren Schritt für das Scale-Up hierarchischer H-ZSM-5-Katalysatoren für die DTG-Umwandlung hin zu technischen Katalysatorextrudaten zu gehen. Zwar gibt es eine Vielzahl wissenschaftlicher Studien an H-ZSM-5-Zeolithen, in denen Katalysatorformkörper hergestellt und deren Anwendungseigenschaften in MTH- [74-80] oder DTH-Prozessen [46, 47, 81-84] untersucht wurden, allerdings bleiben die Auswirkungen der alkalischen Behandlung und Formgebung auf wichtige physikochemische Eigenschaften der Zeolithkatalysatoren, wie z. B. Zeolithkristallinität, Partikelmorphologie, Porosität und Azidität, umstritten. Auch ist der Einfluss der für die Formgebung eingesetzten keramischen Binder auf die genannten Eigenschaften und die katalytische Wirkung noch nicht abschließend geklärt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung technischer Katalysatorformkörper unter Verwendung hierarchischer H-ZSM-5-Zeolithpulver kombiniert mit der katalytischen Anwendung im DTG-Prozess auf der Laborskala. Dabei wurde Extrusion (Strangpressen) unter Einsatz unterschiedlicher keramischer Binder, jeweils hochreines SiO_2 oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, für die Katalysatorformgebung angewendet. Die hierarchischen Zeolithe wurden hierfür mittels alkalischer Behandlung kommerziell verfügbarer, konventioneller H-ZSM-5-Pulver hergestellt. Alle Materialien wurden detailliert hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften charakterisiert. Eine potenzielle Übertragung der beteiligten Synthesen und Verfahren auf den industriellen Maßstab wurde dabei ebenfalls berücksichtigt, insbesondere in Bezug auf eine möglichst hohe Ausbeute bezogen auf die in der alkalischen Modifikation eingesetzte Zeolithmenge.

Ziel der Untersuchungen war es, weitere Erkenntnisse zum Einfluss der alkalischen Modifikation und der Formgebung auf die Eigenschaften der verformten Katalysatoren und die bei den Herstellprozessen ablaufenden Vorgänge zu gewinnen. Außerdem wurde die katalytische Wirkung der so erzeugten hierarchischen Zeolithkatalysatoren mit nicht behandelten H-ZSM-5-Formkörpern verglichen. Dazu kam eine Versuchsanlage mit integral betriebenen Festbettreaktor zum Einsatz. Auf diese Weise sollte das Verständnis der Interaktion zwischen Eigenschaften, Modifikationsparametern und Katalysatorleistung im DTG-Prozess mit speziellem Fokus auf Katalysatoraktivität, Selektivität und Deaktivierungsverhalten verbessert werden. Insbesondere die Benzinausbeute sowie die Langzeitstabilität der Katalysatorformkörper, das heißt deren Widerstand gegen reversible Deaktivierung durch Verkokung, stand dabei im Fokus.

2

GRUNDLAGEN & STAND DER TECHNIK

2.1 Zeolithe allgemein

Wie im Vorwort erwähnt, wurde die Bezeichnung Zeolith für einen „siedenden Stein“ oder „Brausestein“ (altgriech. ζέω *zéō*, sieden, und λίθος *lithos*, Stein) erstmals 1756 vom schwedischen Mineralogen und Chemiker A. F. von Cronstedt verwendet. Er beschrieb so das Mineral Stilbit, bei dessen Erhitzen er das Entweichen von Wasserdampf beobachtete [2]. Heute umfasst die Familie der Zeolithe eine ganze Reihe synthetischer und natürlich vorkommender Minerale.

2.1.1 Aufbau und Struktur

Allgemein zeichnen sich die Zeolithe durch eine dreidimensionale, mikroporöse und anorganisch-oxidische Gerüststruktur aus, welche aus miteinander verknüpften Tetraedern (TO_4 , Abbildung 2.1a-d) besteht. Diese Tetraeder teilen sich gemeinsame O-Atome an den Eckpositionen und sind jeweils mit einem zentralen T-Atom besetzt (T = tetraedrisch koordiniert). Dabei wird zwischen Tekto- bzw. Gerüstsilikaten und Ino- bzw. Kettensilikaten unterschieden. Bei den Tektosilikaten sind alle vier O-Atome der Tetraeder mit jeweils benachbarten Tetraedern verknüpft. So bewegen sich die Gitterdichten der Tektosilikate zwischen 12,1 und 20,6 T-Atomen pro nm^3 [85]. Im Gegensatz dazu ist bei den Inosilikaten eine Ecke des Tetraeders bspw. als unverknüpfte OH-Gruppe ausgebildet. Dadurch entsteht eine unterbrochene Gerüststruktur. In einem solchen Fall wird den dreistelligen Strukturcodes, die von der *International Zeolite Association* (IZA) für Zeolithe vergeben werden, jeweils ein Bindestich vorangestellt (z. B. **-RON**, **-ITV**).

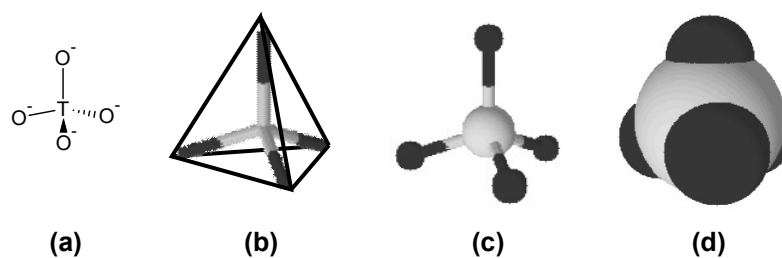


Abbildung 2.1: Darstellung eines TO_4 -Tetraeders (T = Si, Al, B, P *etc.*) als Strukturformel (a), Stabmodell (b), Kugel-Stab-Modell (c) und mit ionischen Radien der beteiligten Atome (d). In Teilabbildung (b) ist die Tetraederform mit schwarzen Linien hervorgehoben.

Im Mai 2019 waren von der IZA insgesamt 248 Strukturcodes vergeben [86]. Durch die Vernetzung der Tetraeder als den primären Baueinheiten der Gerüststruktur (engl. *Primary Building Unit*, PBU) lassen sich sog. sekundäre Baueinheiten (engl. *Secondary Building Unit*, SBU) definieren. Diese setzen sich aus drei bis 16 PBUs zusammen und sind achiral (Abbildung 2.2). Sie basieren auf der Idee, dass sich die unterschiedlichen Gerüststrukturtypen jeweils aus einer einzelnen SBU aufbauen lassen. Hierzu mussten mit der zunehmenden Anzahl bekannter Gerüststrukturen immer weitere SBUs definiert werden, die letzten Endes vermehrt aus Kombinationen bereits bekannter SBUs bestanden. Deshalb ging man ab 2007 dazu über, keine weiteren SBUs in die Liste aufzunehmen und stattdessen die sog. zusammengesetzten Baueinheiten (engl. *Composite Building Unit*, CBU) zur Beschreibung der Gerüststrukturen zu verwenden.¹ Diese haben zusätzlichen Nutzen bei der Identifizierung von Zusammenhängen zwischen den Strukturtypen [88].

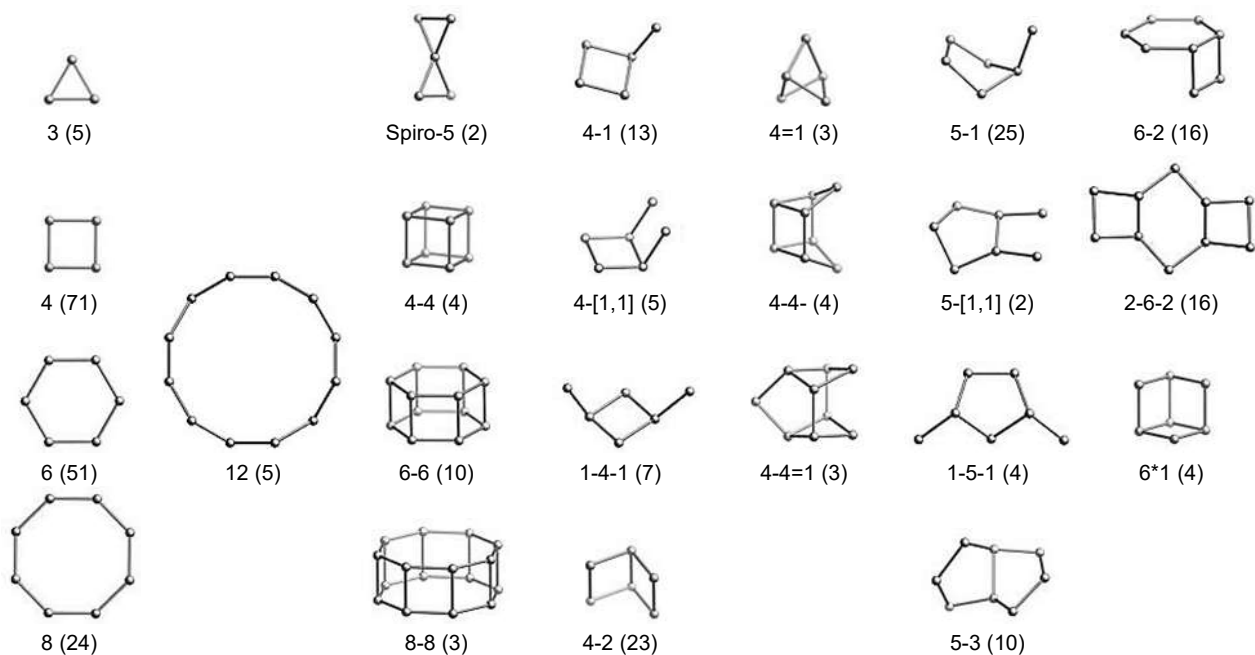


Abbildung 2.2: Die 23 bis zum Jahr 2007 durch die IZA definierten sekundären Baueinheiten (SBUs) von Zeolithen (Abbildung modifiziert nach [89]). Die zentralen T-Atome der TO_4 -Tetraeder werden durch Kugeln symbolisiert, die verknüpfenden O-Atome durch Stege dazwischen. Die Zahlenkombinationen unter den Strukturen dienen zur Beschreibung derselben und geben meist die Anzahl an PBUs in den jeweiligen Ringgliedern und deren Beziehung zueinander wieder. In runden Klammern ist die Anzahl der bis 2007 erfassten Zeolithgerüststrukturen angegeben, welche sich mit der jeweiligen SBU aufbauen lassen. Die Summe dieser Zahlen (310) ist größer als die Anzahl der bekannten Gerüststrukturtypen, da sich einige Strukturtypen aus mehreren SBUs zusammensetzen lassen.

Nach der klassischen Definition handelt es sich bei Zeolithen in erster Linie um Alumosilikate [90]. Generell beschreiben die von der IZA anerkannten Strukturtypen aber die jeweiligen Topologien der Gerüststrukturen unabhängig von deren chemischen Zusammensetzung. Die Position des T-Atoms ist dabei nicht auf Si und Al beschränkt, sondern kann ebenso von Elementen wie B, Ga, Ge, Sn, Ti und P besetzt werden [85, 90]. Da es hierbei teilweise nicht zu einer Einhaltung der Bindungswinkel kommt,² wird auch von Zeotypen oder Molekularsieben im weiteren Sinn gesprochen.

Die sehr bildhafte Bezeichnung der Zeolithe als Molekularsiebe hängt hier eng mit ihren definierten porösen Eigenschaften zusammen. Alle Zeolithtypen verfügen nämlich über eine charakteristische Porenstruktur aus regelmäßigen Kanälen und/oder Hohlräumen. Die Porenweiten bewegen sich dabei zwischen 0,2 und 1,9 nm, was in vielen Fällen die Trennung von Molekülen auf Basis ihrer Größe (kinetischer Durchmesser) analog eines makroskopischen Siebs ermöglicht (Formselektivität).³

¹ SBUs und CBUs stellen nur theoretische topologische Baueinheiten dar. Sie sollten nicht mit Spezies gleichgesetzt werden, welche notwendigerweise im Synthesegel oder bei der Kristallisation der Zeolithe isoliert auftreten (vgl. Abschnitt 2.2.3) [87].

² Der Ge-O-Ge-Winkel bewegt sich bspw. zwischen 115° und 140° , während der Si-O-Si-Winkel $140^\circ - 180^\circ$ beträgt.

³ Die unterschiedlich starke Wechselwirkung von Molekülen mit der Zeolithoberfläche (Sorptionseigenschaften) kann die Stofftrennung zudem beeinflussen.

Dabei wird die Größe der Kanäle der Gerüststrukturen bzw. deren Eingänge anhand der Anzahl der beteiligten TO_4 -Einheiten klassiert. Es wird zwischen kleinporigen (8-PBU-Poren, Weite 0,30 – 0,45 nm), mittelporigen (10-PBU-Poren, Weite 0,45 – 0,60 nm), großporigen (12-PBU-Poren, Weite 0,6 – 0,8 nm) und extragroßporigen Zeolithen (14- bis 30-PBU-Poren, Weite 0,8 – 1,9 nm, z. B. **ITT**, **-ITV**) unterschieden [91]. Außerdem ist in Abhängigkeit der möglichen Diffusionsrichtungen eines Gastmoleküls im Zeolithgitter eine Unterscheidung von ein-, zwei- und dreidimensionalen Porensystemen möglich. Hier gibt es eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten. So besteht **FAU** (Zeolith Y)⁴ aus großen Hohlräumen mit einem Durchmesser von ca. 1,2 nm (Kavernen, engl. *super cages*, genannt), welche über 12-Ring-Poren (Durchmesser 0,74 nm) dreidimensional miteinander verbunden sind. Beim Typ **LTA** (Zeolith A) erfolgt die Verbindung ähnlicher Kavernen, über kleinere 8-Ring-Poren (Durchmesser 0,42 nm). Das eingangs erwähnte Stilbit (Typ **STI**) weist ein zweidimensionales Netzwerk aus 10- und 8-Ring-Poren auf. **MOR** (Mordenit) hat ein eindimensionales Porensystem aus 12-Ring-Kanälen und **TON** (ZSM-22) eines aus 10-Ring-Kanälen. Diese haben eine ähnliche Größe wie die Kanäle des **MFI**-Typs (ZSM-5), bei dem die Poren allerdings dreidimensional vernetzt sind (Abschnitt 2.2.1).

2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Aus der porösen Struktur resultieren die üblicherweise großen spezifischen BET-Oberflächen⁵ der Zeolithe von 300 bis 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Dies bewirkt, dass manche Zeolithe bis zu 40 % ihres Trockengewichts an Wasser aufnehmen können. Aufgrund ihrer anorganisch-oxidischen Zusammensetzung sind Zeolithe außerdem thermisch sehr stabil. Im Gegensatz zu anderen Gerüststrukturen mit großen inneren Oberflächen und definierter Porosität ähnlicher Größenordnung, wie insbesondere den sog. zeolithischen Imidazolat-, metallorganischen oder kovalent-organischen Gerüstverbindungen (engl. *Zeolitic Imidazolate Frameworks*, ZIFs, *Metal-Organic Frameworks*, MOFs, bzw. *Covalent Organic Frameworks*, COFs), widerstehen Zeolithe in technischen Applikationen teilweise Temperaturen von weit über 600 °C [92].

Diese Eigenschaften prädestinieren Zeolithe für die Verwendung in der heterogenen Katalyse thermochemischer Umwandlungsprozesse. Hier spielt außerdem ihr azider Charakter eine wesentliche Rolle. Dieser hängt damit zusammen, dass sich durch die Koordination von dreiwertigen T-Atomen (insbesondere Al, PBU AlO_4) in Kombination mit elektrisch neutralen PBUs (insbesondere SiO_4) ein negativer Ladungsüberschuss im Zeolithgitter ergibt. Dessen Ausgleich erfolgt durch frei bewegliche Kationen („Gegenionen“), wie z. B. Na^+ , K^+ und Mg^{2+} oder auch La^{3+} und Ce^{3+} . Für katalytische Anwendungen in säurekatalysierten Reaktionen ist insbesondere die sog. H-Form⁶ relevant, bei der jeweils ein Proton (H^+) als Gegenion fungiert und ein Brønsted-azides Zentrum in der Gerüststruktur bildet.

Aus diesem Grund ist der Al-Gehalt bei alumosilikatischen Zeolithen, wie z. B. ZSM-5, eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung des Gehalts Brønsted-azider Zentren (Abschnitt 2.2.2). Dieser kommt auch in der Summenformel für klassische Zeolithe (Tektosilikate) zum Ausdruck, die sich nach Gleichung (2.1) aufstellen lässt [93].⁷



Dabei werden die Gastspezies zwischen $||$ und die Gitterzusammensetzung zwischen $[]$ angegeben. M^{n+} repräsentiert ein n -wertiges Kation, i die Anzahl der AlO_4 -Tetraeder, t die Gesamtanzahl der T-Atome und x die Anzahl der H_2O -Moleküle, jeweils pro Einheitszelle. Der Al-Gehalt wird bei Zeolithen häufig durch das atomare Si/Al-Verhältnis $((t - i)/i)$, in dieser Arbeit des einfacheren Verständnisses halber als „Si/Al“ abgekürzt) bzw. das molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis $(2 \cdot \text{Si}/\text{Al})$ angegeben. Letzteres wird auch als „Modul“ bezeichnet. Weil die Verbindung zweier benachbarter AlO_4 -Tetraeder instabil ist, kann das atomare Si/Al-Verhältnis gemäß der Löwenstein-Regel Werte zwischen eins und unendlich annehmen [94].

⁴ Da teilweise mehrere Zeolithe unterschiedlicher Zusammensetzung dieselbe Gerüststruktur aufweisen können, wird gemäß den Empfehlungen der IZA der Strukturcode fettgedruckt, der Zeolithname jedoch nicht. Beispielsweise haben sowohl Zeolith X als auch Zeolith Y die Gerüststruktur **FAU**, sie unterscheiden sich aber im Al-Gehalt.

⁵ Innere Oberfläche berechnet nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller.

⁶ Hinsichtlich der Nomenklatur sei angemerkt, dass Namen wie „ZSM-5“ oder „Zeolith Y“ keine Aussage über das jeweilige Gegenion beinhalten bzw. diese Frage offenlassen. Demgegenüber sind bei Bezeichnungen wie „H-Form“ im Allgemeinen oder „H-ZSM-5“, „ NH_4 -ZSM-5“ und „ Na-Y “ im Speziellen die Gegenionen eindeutig als H^+ , NH_4^+ bzw. Na^+ spezifiziert.

⁷ Si und Al können in Gleichung (2.1) gemäß der erweiterten IZA-Definition ganz oder teilweise durch andere Elemente substituiert werden.

Die ersten synthetisch hergestellten Zeolithe wie auch die natürlich vorkommenden waren sehr Al-reich ($\text{Si}/\text{Al} \leq 5$). Später wurden dann Al-arme und gänzlich Al-freie Zeolithe synthetisch zugänglich, wie z. B. die als Silikalith-1 bezeichnete, Al-freie Variante des **MFI**-Typs. Hierbei geht allgemein ein geringer Al-Gehalt bzw. ein gesteigertes Si/Al-Verhältnis mit einer höheren thermischen und hydrothermalen Stabilität (Hydrophobizität) des jeweiligen Zeolithen einher. Grund ist die geringere Dichte an OH-Gruppen (Abschnitt 2.3.3.2), die für Dehydroxylierung und somit Ausbildung von Gitterdefekten anfällig sind [95].

Die Vielfalt geometrischer Formen, in denen makroskopische Zeolithkristalle auftreten, d. h. der möglichen Morphologien, ist groß. Sie umfassen Nadeln, Kugeln, Würfel, Quader *etc.* Durch neuartige Template sind bei der Zeolithsynthese auch annähernd zweidimensionale, planare Kristalle mit der sehr geringen Dicke einzelner Einheitszellen (< 2 nm) möglich [96]. Ebenso wurden in jüngerer Zeit nanopartikuläre Zeolithkristalle kommerzialisiert [97], die den typischen (technischen) Partikelgrößenbereich von 100 nm bis 15 μm nach unten erweitern (Abschnitt 2.3.1) [92].

2.1.3 Verwendung

Die sehr große Variabilität der Zeolithe hinsichtlich Zusammensetzung, Porosität, Azidität und makroskopischer Form haben gepaart mit ihrer hohen thermischen Stabilität zu zahlreichen technischen Anwendungen geführt. So erschließt sich durch die hohe Adsorptionskapazität ihre Verwendung in Adsorbentien und in Kühl-, Heiz- und Trocknungssystemen [98] sowie durch die Fähigkeit zum Ionentausch der Einsatz für die Enthärtung und Aufreinigung von Wasser [92]. Dementsprechend ist die mengenmäßig größte Anwendung synthetischer Zeolithe der Einsatz als Wasserenthärter in Waschmitteln. Die Nutzung als Heterogenkatalysatoren folgt an zweiter Stelle, wobei das FCC-Verfahren (katalytisches Cracken, engl. *Fluid Catalytic Cracking*) als petrochemischer Veredelungsprozess den größten Anteil hieran hat [92].

2.2 Der Zeolith ZSM-5

2.2.1 Gefüge-, Poren- und Kristallstruktur

Der Zeolith ZSM-5 wurde erstmals von R. J. Argauer und G. J. Landolt synthetisiert und im Jahre 1972 durch die *Mobil Oil Corporation* patentiert [99]. Dies begründet auch dessen Namen „Zeolite Socony Mobil No. 5“. Das entsprechende natürliche Mineral ($\text{Si}/\text{Al} = 7,6$) wurde 1997 beschrieben und nach der italienischen Stadt Modena „Mutinait“ genannt [100]. ZSM-5 liegt in der **MFI**-Gerüststruktur vor (von „Mordenite Framework Inverted“ oder auch **ZSM-five**). Damit gehört er zur Zeolithgruppe der Pentasil, da sich seine Gerüststruktur aus der SBU 5-1 (vgl. Abbildung 2.2) bzw. u. a. aus der CBU *mfi* (der sog. „Pentasileneinheit“ *t-pen*) aufbauen lässt (Abbildung 2.3a) [101].

ZSM-5 ist ein mittelporiger Zeolith mit dreidimensionalem Porensystem. Dieses besteht aus röhrenartigen, elliptischen Kanälen aus aufeinanderfolgenden 10-Ring-Einheiten (Abbildung 2.3a-c, Abbildung 2.4c). Die Kanäle verlaufen mit einem Querschnitt von $0,53 \times 0,56$ nm entlang der *b*-Achse ([010]-Richtung, Abbildung 2.3b, schwarzer Pfeil). Sie werden von entsprechenden, entlang der *a*-Achse ([100]-Richtung) sinusförmig verlaufenden Kanälen mit einer Querschnitt von $0,51 \times 0,55$ nm auf verschiedenen Ebenen geschnitten (Abbildung 2.3a, grüner Pfeil). Dadurch entstehen an den Kreuzungspunkten der beiden Kanalsysteme Kavernen mit einem Durchmesser von ca. 0,94 nm, woraus sich die Dreidimensionalität des **MFI**-Porensystems ergibt. Gastmolekülen wird durch den Übergang von den geraden auf die sinusförmigen Kanäle eine helixartige Trajektorie entlang der *c*-Achse ([001]-Richtung) ermöglicht (Abbildung 2.3c, roter Pfeil).

MFI-Gitter liegen in Abhängigkeit der Temperatur und des Si/Al-Verhältnisses in zwei unterschiedlichen Raumgruppen vor [102, 103]. Unterhalb des Gefrierpunktes von Wasser und für sehr hohe Si/Al-Verhältnisse ($\text{Si}/\text{Al} > 3000$) nehmen **MFI**-Zeolithe die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ an. Bei höheren Temperaturen und bei Si/Al-Verhältnissen zwischen 20 und 50 liegt die orthorhombische Raumgruppe $Pnma$ vor. Die orthorhombische Elementarzelle enthält 96 T-Atome und 192 O-Atome und hat ein Volumen von $5,211 \text{ nm}^3$ (Dichte 18,4 T-Atome pro nm^3 , $a = 2,009$ nm, $b = 1,974$ nm, $c = 1,314$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$) [101].

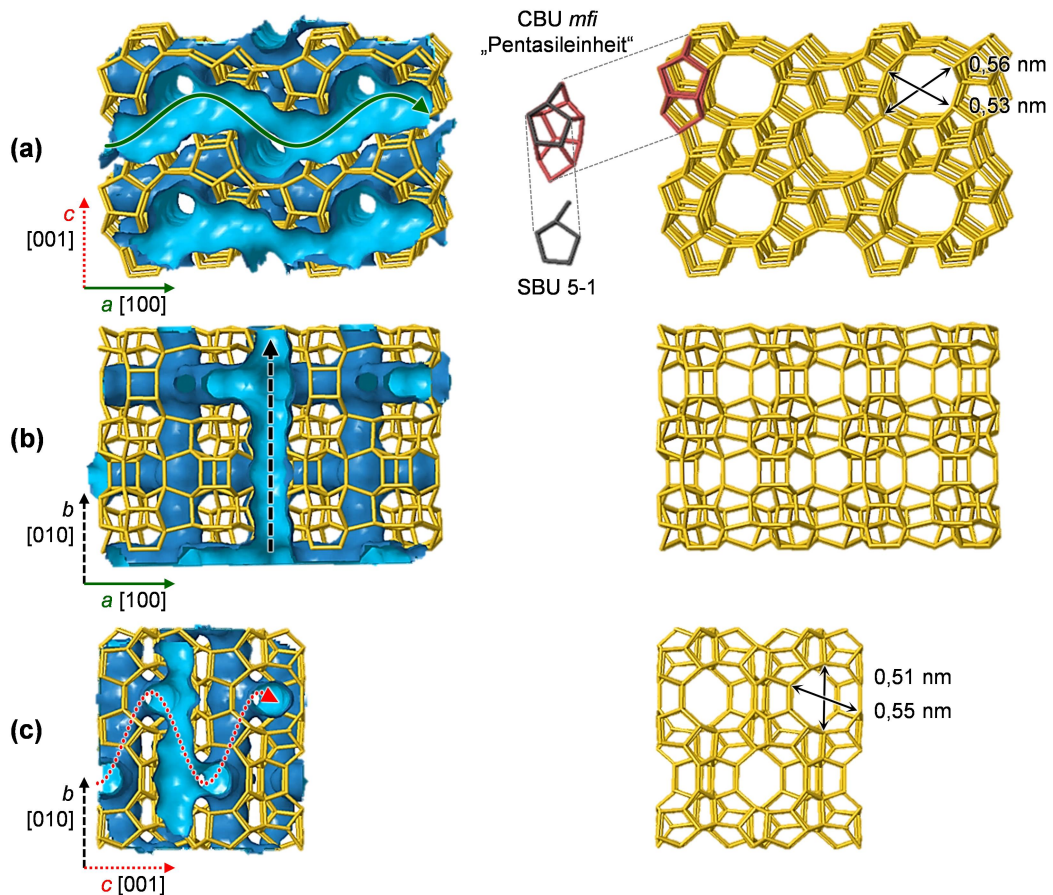


Abbildung 2.3: MFI-Gerüststruktur und Porensystem des ZSM-5 in Blickrichtung der b -Achse (a), der c -Achse (b) und der a -Achse (c) (Abbildung modifiziert nach [68], erstellt mit JSmol [104]). Das Porensystem ist jeweils auf der linken Seite mit blauer Farbe hervorgehoben (Poreninnenseite hell, Porenaußenseite dunkel). Zusätzlich sind mögliche Diffusionsrichtungen von Gastmolekülen mit entsprechend der jeweiligen Kristallachsen eingefärbten Pfeilen und die Öffnungsweite der Kanäle in a und b -Richtung dargestellt. Teilabbildung (a) enthält des Weiteren eine Hervorhebung und Detaildarstellung der CBU mfi und der SBU 5-1, aus welchen die MFI-Gerüststruktur topologisch aufgebaut ist.

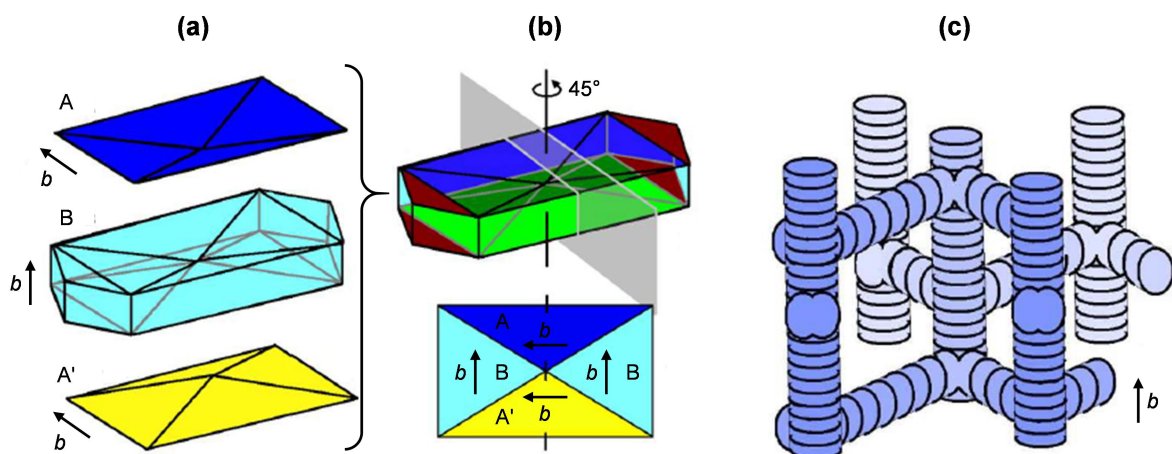


Abbildung 2.4: Zweikomponentenmodell eines ZSM-5-Kristalls (a,b) und vereinfachte Darstellung des dreidimensionalen MFI-Porensystems des ZSM-5 (c) (Erläuterungen s. Text, Abbildung modifiziert nach [68]).

Die klassische makroskopische Kristallstruktur (Morphologie) des ZSM-5 ist die sog. Boot- oder Sargform. Hierbei besteht der Kristall aus mehreren Komponenten, die miteinander verwachsen sind. Abbildung 2.4a,b zeigt das Zweikomponentenmodell, welches auf Grundlage optischer Mikroskopiestudien vorgeschlagen [105, 106] und durch hochauflösende Röntgendiffraktometrie bestätigt wurde [107]. Die Gitter sind bei den zwei Komponenten („pyramidaler oberer und unterer Deckel“ A und A' sowie „kombinierter Korpus und Spitzen“ B, Abbildung 2.4a) um 90° zueinander verdreht ausgerichtet. Als Konsequenz sind die entlang der *b*-Achse verlaufenden, geraden 10-Ring-Kanäle (Abbildung 2.4c) nur an vier kleinen Bereichen an den oberen und unteren Flanken der Spitzen von Komponente B zur externen Oberfläche geöffnet (Abbildung 2.4b, rotbraune Flächen). Der Zugang zum Porensystem ist deshalb beinahe über den gesamten Kristall nur über die etwas kleineren, sinusförmigen 10-Ring-Kanäle entlang der *a*-Achse möglich.

2.2.2 Azidität

Der Begriff „Azidität“ wird im Zusammenhang mit Zeolithen für verschiedene Aspekte ihrer sauren Eigenschaften verwendet. Zunächst muss zwischen Lewisazidität (Elektronenakzeptor) und Brønstedazidität (Protonendonator) unterschieden werden. Des Weiteren bezeichnet der Begriff Azidität allgemein, aber insbesondere hinsichtlich Brønsted-azider Zentren (BAZ), Gehalt bzw. Dichte von sauren Zentren und deren Säurestärke. Dies wird in der vorliegenden Arbeit im Sinne einer einfacheren Lesbarkeit ebenfalls so gehandhabt.⁸ Begriffe wie „stark azide“ oder „schwach azide“ werden hier jedoch ausschließlich für die Beschreibung und den Vergleich der jeweiligen Säurestärke verwendet.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, entstehen bei alumosilikatischen Zeolithen wie ZSM-5 die BAZ durch Kompensation der negativen Gitterladung durch Protonen (H^+). Das Proton bildet hier zusammen mit dem gemeinsamen O-Atom benachbarter AlO_4^- und SiO_4 -Tetraeder eine „verbrückte“ (engl. *bridging*) Hydroxylgruppe $Si(OH)Al$ (Abbildung 2.5a,b). Bei einem idealen, rein Brønsted-aziden H-ZSM-5 entspricht die Dichte Brønsted-azider Zentren also dem Al-Gehalt des Gitters.

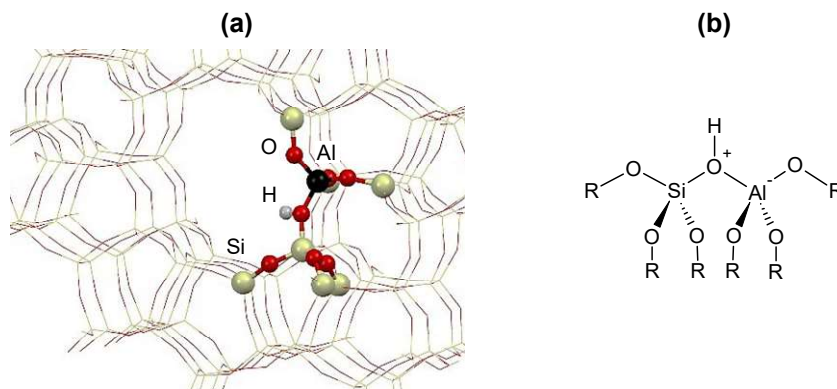


Abbildung 2.5: Brønsted-azides Zentrum (verbrückte $Si(OH)Al$ -Gruppe) innerhalb der **MFI**-Gerüststruktur als beispielhaftes 3D-Modell (a) und Strukturformel (b) (Abbildung modifiziert nach [68], erstellt mit Mercury 3.5)

Darüber hinaus enthalten Zeolithe mit den sog. Silanolgruppen ($Si-OH$) weitere Hydroxylgruppen. Die sind vorwiegend auf der äußeren Oberfläche und an den Kanten der Kristalle lokalisiert (terminale Silanolgruppen). Außerdem befinden sich an intrakristallinen Defekten (Fehlstellen) der Gitter sog. Silanolnester, hervorgerufen etwa durch eine unsaubere Synthese oder durch hohe Temperaturen in Verbindung mit Wasserdampf. Silanolgruppen haben generell einen sehr schwach-aziden Charakter und spielen deshalb für die katalytische Wirkung der Zeolithe eine untergeordnete Rolle.

⁸ Grund ist, dass viele der in dieser Arbeit beobachteten Effekte der Aziditätsmodifikation sowohl die Dichte als auch die Säurestärke der aziden Zentren betreffen (vgl. Abschnitte 4.3 oder 5.5).

Die verbrückten Si(OH)Al-Gruppen sind für säurekatalysierte Reaktionen, wie die MTH- und DTH-Umwandlung, die vorrangig relevanten Aktivzentren. Deren Brønsted-Säurestärke beschreibt wie leicht das Proton an eine adsorbierte Base abgegeben wird. Bei Zeolithen unterschiedlicher Gerüststruktur ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung der PBUs und der damit verbundenen Ladungsverteilung im Gitter unterschiedliche Säurestärken der BAZ [108]. Bei Zeolithen desselben Gerüststrukturtyps sind zum einen die Verteilung der BAZ auf unterschiedliche Gitterpositionen [108] und zum anderen deren mögliche Wechselwirkung sowohl untereinander als auch mit eventuell vorhandenen Lewis-aziden Zentren mögliche Einflussfaktoren [109].

Für Al-reiche Zeolithe wie X oder Y ($\text{Si/Al} \lesssim 10$) nimmt die BAZ-Säurestärke tatsächlich mit steigendem Al-Gehalt ab [110, 111]. Für Al-ärmere Zeolithe wie ZSM-5 ($\text{Si/Al} \gtrsim 10$) ist dies aufgrund der zunehmenden räumlichen Distanz der BAZ [108] eine in der Literatur kontrovers diskutierte Frage. So wurde mittels Testreaktionen [112] und IR-Spektroskopie [113, 114] an H-ZSM-5 festgestellt, dass dessen BAZ eine vom Si/Al-Verhältnis unabhängige, einheitliche Säurestärke haben. Allerdings gibt es auch IR-spektroskopische Studien, welche zum gegenteiligen Ergebnis kommen [115, 116]. Jedoch wird die Aussagekraft derartiger Analysen hinsichtlich der BAZ-Säurestärke innerhalb einer Serie desselben Zeolithtyps teilweise kritisch gesehen [117]. Auch mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Messungen wurden schon widersprüchliche Ergebnisse zu dieser Fragestellung berichtet [118-121], obwohl insbesondere die Methode der ^1H -NMR hier allgemein als aussagekräftig gilt [122]. Letztlich kann bei ZSM-5 auf Basis dieser Datenlage ein Einfluss einer ungleichmäßigen Al-Verteilung im Gitter auf die BAZ-Säurestärke nicht definitiv ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere der mögliche Einfluss der Al-Zonierung (vgl. Abschnitt 2.3.3.3) eine offene Frage der aktuellen Forschung.

Darüber hinaus ist der bereits erwähnte, mögliche Einfluss Lewis-azider Zentren (LAZ) von Interesse. Diese können entweder durch Ionentausch in das Gitter eingebracht oder durch die gezielte Behandlung des Zeolithen mit Wasserdampf (engl. *Steaming*) erzeugt werden (Abschnitt 2.3.2.1). Letzteres führt ebenso wie die alkalische Behandlung (Abschnitt 2.3.3.2) zur Bildung von Gitterdefekten und zu einer Ablagerung des sog. *Extra-Framework Al* (EFAl) auf den Mikro- und Mesoporen. EFAl-Spezies werden durch die Zersetzung von Al-Zentren im Gitter ohne deren Solvatisierung im wässrigen alkalischen Medium gebildet [70]. Dies umfasst ionische Al^{3+} -, neutrale, polymerisierte und hydroxylierte (AlOOH) Spezies, denen meist ein Lewis-azider Charakter zugeschrieben wird [123-125]. In der Literatur wurde die Hypothese aufgestellt, dass derartige EFAl-Spezies, die sich in der Nähe von BAZ befinden, deren Brønsted-Säurestärke steigern [126]. Die LAZ hätten somit zumindest indirekt Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften von Zeolithen. Aber auch eine direkte katalytische Wirkung der LAZ ist denkbar, wie für die Spaltung bzw. Hydratisierung von DME oder das Cracking höherer Kohlenwasserstoffe ähnlich der Vorgänge beim FCC-Verfahren.

2.2.3 Synthese von ZSM-5

Die Synthese alumosilikatischer Zeolithe wie ZSM-5 ist ein hochkomplexer (Um-)Kristallisationsprozess, bei dem feste Si- und Al-Quellen (Präkursoren) aufgelöst werden und zu weniger löslichen (metastabilen) Alumosilikaten, den Zeolithen, reagieren. Dabei finden folgende, teilweise parallel ablaufende Vorgänge statt [92, 127]:

- Herauslösung von Silikat- und Aluminationen aus den festen Präkursoren („Mineralisierung“),
- Bildung eines reaktiven Synthesegels,
- Übersättigung der Lösung,
- Polymerisation und Depolymerisation der amorphen Gelstrukturen mit fortwährendem Auf- und Abbau von T-O-T-Bindungen, Bildung von ersten Strukturen mit lokaler Ordnung (sekundäre amorphe Phase),
- Keimbildung (Nukleation): Bildung periodisch geordneter Strukturen (kristalline Bereiche, Kristallkeime, protozeolithische Einheiten), ggf. unter Einwirkung von Templaten aus der Lösung,
- Kristallisation bzw. Kristallwachstum.

Dafür werden folgende funktionale Komponenten eingesetzt [92]:

- Lösungsmittel: H₂O (klassische Hydrothermalsynthese), organische Lösungsmittel (Solvothermalsynthese) [128, 129], ionische Flüssigkeiten (Ionothermalynthese) [130] oder lösungsmittelfrei (Trockengelsynthese) [131]
- Quelle für Si-Atome: bspw. Natriumsilikat („Wasserglas“), gefälltes und pyrogenes SiO₂ („Kieselsäuren“), kolloidales SiO₂ („Silikasil“) oder Tetraalkylorthosilikate (insbesondere Tetraethylorthosilikat)
- Quelle für Al-Atome: z. B. Natriumaluminat (NaAlO₂), Aluminiumsulfat (Al(SO₄)₃ · 9 H₂O), -nitrat ((Al(NO₃)₃ · 18 H₂O) oder Aluminiumhydroxide (Pseudoböhmit, AlOOH). Auch die Verwendung von Tonerden (Kaolinit) oder anderen Alumosilikaten als kombinierte Si- und Al-Quelle ist verbreitet.
- Mineralisierer: bewirken den kontinuierlichen Ab- und Aufbau der T-O-T-Bindungen und die Auflösung der Präkursoren. Meist werden OH⁻-Ionen (NaOH) für die Synthese bei hohem pH verwendet. Dabei sind diese oft entweder schon in den T-Atom-Quellen enthalten oder werden als Bestandteil der Template zugesetzt. Daneben ist auch der Einsatz von F⁻-Ionen für die Synthese unter sauren Bedingungen (niedriger pH) möglich [132].
- Template (auch strukturdirigierendes Agens genannt, SDA) haben durch ihre Geometrie und Ladungsverteilung eine strukturbildende Wirkung und sind somit entscheidend für die Bildung der gewünschten Zeolithgerüststruktur. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um H₂O, oft werden aber auch Alkali- und Erdalkalitionen eingesetzt. Für ZSM-5 dienen häufig Tetrapropylammonium-Kationen (TPAOH oder TPABr) als Template, aber auch die Verwendung diverser organischer Moleküle, wie Amine, Alkohole oder Ether, ist möglich [133].

Es ist offensichtlich, dass all diese Stoffe sowie ihre Gestalt und Zusammensetzung, also auch Reinheit und Darreichungsform der T-Atom-Quellen, Einfluss auf das Ergebnis der Zeolithsynthese haben [134]. Darüber hinaus sind folgende Parameter zu beachten [92]:

- Abfolge und Dauer der Zugabe der Rohmaterialien;
- Durchmischung der üblicherweise heterogenen Reaktionsmischung (Rührintensität, räumliche Konzentrations- und Temperaturgradienten, Scherkräfte);
- pH-Wert;
- Alterung des Synthesegels (engl. *ageing*): Dauer, Temperatur;
- Kristallisation: Dauer, Temperatur, Temperaturprofil während der Aufheizung und Abkühlung, Zugabe von Kristallisationskeimen, Konzentration der Komponenten (Verdünnung);
- Art des Reaktors: Material und Form.

Dabei werden folgende Faktoren beeinflusst:

- Zeolithtyp;
- Si/Al-Verhältnis und Homogenität der Zusammensetzung (Al-Zonierung, Abschnitt 2.3.3.3);
- Reinheit und Kristallinität des Zeolithen, Gehalt an Kristalldefekten und amorphen sowie anderen Fremdphasen;
- Form, Größe, Verwachsungsstruktur und Agglomeration der Kristalle (Partikelmorphologie).

In Anschluss an die Kristallisation wird der entstandene Feststoff abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Danach folgt eine Kalzinierung, um das ggf. in der Gerüststruktur vorhandene Templat und Lösungsmittel zu entfernen. Um die katalytisch aktive Form zu erhalten, folgen nun (teilweise wiederholt) Ionenaustausch- und Kalzinierungsschritte. Hierbei wird der Zeolith bspw. zunächst mit einer wässrigen NH₄NO₃- oder NH₄Cl-Lösung behandelt, wodurch aus der zwischenezeitlichen NH₄-Form während der anschließenden Kalzinierung die H-Form entsteht. Alternativ bzw. ergänzend sind weitere postsynthetische Modifikationen möglich, wie z. B. alkalische Laugung (Abschnitt 2.3.3), Dampfbehandlung, Säurewaschung (Abschnitt 2.3.2.1), und Metallbeladung. In aller Regel erfolgt bei technischen Zeolithkatalysatoren außerdem eine Formgebung (Abschnitt 2.4), da Zeolithe in ihrer Pulverform in den wenigsten Fällen für die direkte technische Applikation geeignet sind.

ZSM-5 wird üblicherweise bei 120 – 180 °C in Druckbehältern hergestellt [92], aber auch die mikrowellengestützte Synthese [135] oder die druckfreie Synthese [136, 137] sind bekannt. Ohne Templat sind hierbei Si/Al-Verhältnisse im Bereich ca. 13 – 50 zugänglich, mit Templat können Werte von ca. 15 bis unendlich (Silikalith-1) erreicht werden [92, 138]. Auch die Größe und Gestalt der synthetisierbaren ZSM-5-Kristalle weist eine große Vielfalt auf [134]. In Abschnitt 2.1 wurden bereits nanoskalige, annähernd planare [96] und nanopartikuläre Kristalle erwähnt [97]. Daneben gelang bspw. durch die Verwendung einer amorphen Quarzglasröhre als Si-Quelle in Verbindung mit einer verdünnten HF-Lösung als Mineralisierer und sehr langen Kristallisationszeiten von 25 Tagen die Synthese von **MFI**-Kristallen mit einer Kantenlänge von > 3 nm [139].

2.2.4 Weitere Anwendungsmöglichkeiten von ZSM-5

Die mengenmäßig wohl bedeutendste technische Anwendung von ZSM-5-Katalysatoren ist ihr Einsatz in petrochemischen Prozessen. Hier werden den im klassischen FCC-Verfahren verwendeten Y-Zeolithen bis zu 3 % ZSM-5-Granulate beigemischt, um die Oktanzahl des Crackbenzins zu erhöhen. Durch die Beimengung von bis zu 20 % ZSM-5 wird die Propenausbeute erhöht. Weitere Einsatzgebiete von ZSM-5-Katalysatoren umfassen die Isomerisierung von C5/C6-*n*-Alkanen (Leichtbenzin) zu hochoktanigen Benzinkomponenten, die Aromatisierung von C3/C4-*n*-Alkanen zu Benzol, Toluol und Xylolisomeren an Ga-modifiziertem ZSM-5, ebenso wie die (hydrierende) Entparaffinierung (engl. *dewaxing* bzw. *hydrodewaxing*) von Schmierölen (C18-C38). Einen Überblick geben Gläser *et al.* [138]. Darüber hinaus ist der Einsatz diverser **MFI**-Membranen zur Gas- und Flüssigkeitsreinigung sowie in reaktiven Trennprozessen verbreitet [140]. Im Kontext der stofflichen Nutzung von Biomasse für die Erzeugung von Flüssigkraftstoffen und Wertchemikalien sind außerdem ZSM-5-Zeolithe neben dem in dieser Arbeit untersuchten DTG-Prozess (bioliq[®]) eine häufig verwendete Aktivkomponente für die katalytische Umwandlung (engl. *upgrading*) von Biomassepyrolyseprodukten [141-143].

2.3 Hierarchische Zeolithe

Der Erfolg der Zeolithe als Heterogenkatalysatoren in der technischen Chemie basiert zu großen Teilen auf ihrer Formselektivität, die eng mit ihrer wohldefinierten Mikroporosität verknüpft ist. Dies ist oft ein gewünschter Effekt, um die Selektivität zum jeweiligen Zielprodukt zu erhöhen. Jedoch unterliegen von Zeolithen katalysierte Reaktionen häufig nachteiligen Diffusionslimitierungen. In einem solchen Fall ist die Porendiffusion der Edukt- bzw. Produktmoleküle zu/von den intrakristallinen Aktivzentren wesentlich langsamer als sowohl die Reaktion an sich (intrinsische Reaktionsrate) als auch der Transport der Reaktanden zwischen Fluid und Poren (Filmdiffusion). Mögliche Folgen sind eine unvollständige Nutzung des Kristallvolumens (geringer Porennutzungsgrad) oder auch eine schnelle Deaktivierung, etwa durch Koksbildung (Akkumulation höhermolekularer Reaktionsnebenprodukte, vgl. Abschnitt 2.6.4).

Um dem entgegenzuwirken, wird versucht, den Stofftransport in den Mikroporen zu beschleunigen. Ein Weg ist die Verwendung groß- und multiporiger Zeolithe (schnellere Diffusion), welche allerdings offensichtlich nicht mehr zwingend den Vorteil der Formselektivität haben. Daneben ist, wie in dieser Arbeit auch, ein häufiger Ansatz die Verkürzung der effektiven, intrakristallinen Diffusionswege (Verringerung der charakteristischen Länge). Hierfür wird bei den sog. hierarchischen Zeolithen das Porennetzwerk zu einem hierarchischen, multiskaligen System aus Mikro-, Meso- und/oder Makroporen erweitert.⁹ Dies kann durch die Bildung sowohl intra- als auch interkristalliner Meso- und Makroporen erreicht werden. Interkristalline Poren entstehen bspw. durch die Aggregation nanoskaliger Zeolithkristalle.

Die Hierarchie des Porensystems meint dabei nicht die bloße Überlagerung der Mikro- mit Meso- und/oder Makroporen, sondern deren dreidimensionale Anordnung bzw. Verknüpfung mit dem Ziel, den Stofftransport zu den aktiven Zentren zu beschleunigen [54]. So verbessert bspw. eine im Kristallinneren eingeschlossene (okkludierte) Mesopore den Transport von Reaktanten hin zur äußeren Kristalloberfläche nicht, während dies bei zur externen Oberfläche geöffneten Mesoporen der Fall ist. Hier dienen in der Natur vorkommende oder vom Menschen geschaffene Transportstrukturen als Vorbilder für hierarchische Netzwerke. Einige Beispiele sind in Abbildung 2.6a-e dargestellt.

⁹ Nach der Definition der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) haben Mikroporen einen Durchmesser < 2 nm. Die Durchmesser von Mesoporen liegen im Bereich zwischen 2 und 50 nm und die von Makroporen über 50 nm [144].

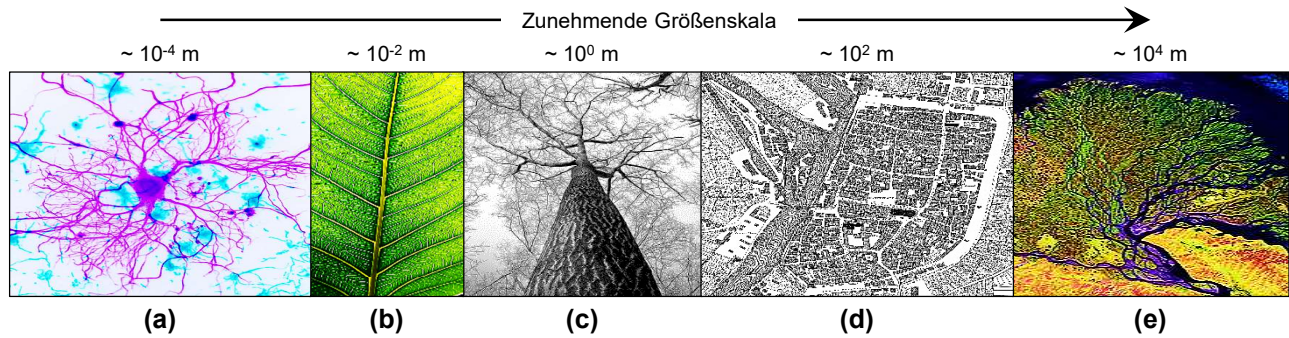


Abbildung 2.6: Beispiele für hierarchische Transportsysteme in Natur und menschlicher Infrastruktur auf verschiedenen Größenskalen: (a) Falschfarben-Aufnahme eines Neurons [145], (b) Adernetzwerk eines Blattes [146], (c) Geäst eines Baumes [147], (d) Ausschnitt aus dem Stadtplan der Stadt Heilbronn im Jahre 1834 mit hierarchischem Wege- und Kanalsystem [148], (e) Delta des Flusses Lena in Russland (Falschfarben-Satellitenaufnahme) [149].

Für die Erzeugung hierarchischer Porensysteme bei Zeolithen ist eine Reihe von Vorgehensweisen bekannt, die auch kombiniert werden können. Ein Ansatz ist die direkte Erzeugung hierarchischer Zeolithe durch die Anwendung spezieller Additive bei der Synthese („*Bottom-Up*“-Methoden, Abschnitt 2.3.1). Eine Alternative ist die Ausstattung bereits bestehender Zeolithpartikel mit Meso- und Makroporen (postsynthetische Modifikation, „*Top-Down*“-Methoden, Abschnitt 2.3.2). Zu diesen zählt auch die in dieser Arbeit angewandte alkalische Behandlung (Abschnitt 2.3.3). Der Fokus liegt in diesem Abschnitt auf diesen Ansätzen der Pulversynthese.

Auch ist die Bildung hierarchischer Porenstrukturen durch die Verbindung von Zeolithen mit anderen Materialien zu sog. Kompositen möglich. Beispiele sind die Formgebung mit keramischen Bindern (Abschnitt 2.4) oder Beschichtung von Trägermaterialien. Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die sog. (partielle) Zeolithisierung vorgeformter (alumo-)silikatischer Materialien, wie z. B. geordnete mesoporöse Silikate, poröse Gläser (Kugeln, Plättchen, Monolithe, Schwämme). Ein Überblick über derartige Methoden findet sich in [54].

2.3.1 *Bottom-Up*-Methoden (Synthetische Methoden)

Bei den *Bottom-Up*-Methoden wird die hierarchische Porenstruktur direkt bei der Zeolithsynthese erzeugt. Dies kann durch die Zugabe spezieller Additive, Tenside und Template erreicht werden. Dabei handelt es sich um Stoffe (Meso- und/oder Makroporenogene¹⁰), welche die inter- und intrakristalline Porenbildung steuern. Hier wird zwischen sog. harten und weichen Templaten (engl. *hard* bzw. *soft templates*) unterschieden. Bei *Hard Templates* handelt es sich üblicherweise um Feststoffpartikel, bei *Soft Templates* um funktionale Moleküle. Beide Sorten werden der Synthesemischung beigemischt und nach der Kristallisation durch Kalzinierung oder durch Säurebehandlung entfernt.

Typische *Hard Templates* umfassen kohlenstoffhaltige Materialien (Kohlenstoffnanoröhrchen, -fasern oder Ruß), synthetische Polymere (Polystyrol, Polyurethan), Aerogele mit geordneter Mesoporosität, biologische Materialien (Stärke, Mikroorganismen, Holzstaub, Pflanzenteile) oder anorganische Partikel (CaCO_3). Hierbei können wichtige Eigenschaften der hierarchischen Zeolithe, wie die makroskopische Morphologie, die Meso- und Makroporengröße und deren Größenverteilung sehr genau eingestellt werden [54]. Allerdings treten bei der thermischen Zersetzung der Template (Kalzinierung) lokal hohe Temperaturen auf, welche die Zeolithstruktur verändern können [150]. Ein Ansatz, der dieses Problem umgeht, ist die Verwendung mesoporöser Silikapartikel als kombinierte Si-Quelle und Makroporen, da diese bei der Synthese durch Umkristallisation aufgelöst werden [151]. Insbesondere Aerogele und Kohlenstoffnanopartikel sind als Template jedoch oft mit hohen Kosten und möglichen gesundheitlichen Risiken verbunden [54].

¹⁰ Als Porenogene wird eine Substanz bezeichnet, durch deren Zusatz die Fertigung poröser Materialien möglich ist. Während der Fertigung des Materials wird das Porenogene entfernt, wodurch der gewünschte Hohlraum entsteht.

Die Gruppe der *Soft Templates* umfasst eine ganze Reihe unterschiedlicher supramolekularer Substanzen wie spezielle Tenside, Organosilane, silylierte Polymere und emulsionsbildende Wirkstoffe. In diesem Bereich gibt es im Wesentlichen drei unterschiedliche Ansätze. Bei der direkten Templatierung, die auch als Dualtemplatierung bezeichnet wird [53], werden alle Komponenten (Si- und Al-Quelle, Lösungsmittel, Mineralisierer, SDA *etc.*, vgl. Abschnitt 2.2.3) inklusive des supramolekularen Templats zu Beginn einer einstufigen Synthese vermischt. Bei der indirekten Templatierung erfolgt die Zugabe des Templats in einem zweistufigen Prozess erst nach einer anfänglichen Gelalterung (Bildung protozeolithischer Einheiten bzw. zeolithischer Kristallkeime mit einer Größe von 2 – 5 nm). Der dritte Ansatz umfasst die Bildung zweiphasiger Mikroemulsionen aus wässrigem, anorganischem Synthesegel und organischem Lösungsmittel mit Tensiden. Dabei wirkt z. B. das organische Lösungsmittel als Porogen und die emulgierten Geltröpfchen gewissermaßen als Mikroreaktoren (Kristallisation in begrenztem Raum).

In allen Fällen wirken die organischen Komponenten (Template bzw. Lösungsmittel) sozusagen als Abstandhalter zwischen den alumosilikatischen Domänen während der Kristallisation. Dies führt zur Bildung mesoporöser Zeolithkristalle oder mesoporöser Anordnungen nanoskaliger Zeolithkristalle. Deren Porosität und Zusammensetzung lässt sich durch die Wahl des jeweiligen Verfahrens kontrollieren. In einigen Fällen konnten derartige Strukturen auch gänzlich ohne die poren dirigierende Wirkung spezieller Meso- und Makroporogene erzielt werden [54]. Im Vergleich mit harten Templaten ist bei der Verwendung weicher Template neben den hohen Kosten oft die geringe Verfügbarkeit der Additive nachteilig. Außerdem gestaltet sich häufig die Synthese phasenreiner Zeolithe schwierig. Hinzu kommt bei mesoporösen Aggregaten nanopartikulärer Zeolithkristalle eine meist geringe mechanische Stabilität.

2.3.2 Top-Down-Methoden (Postsynthetische Modifikation)

2.3.2.1 Dealuminierung

Neben der in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten alkalischen Behandlung existiert eine Reihe weiterer *Top-Down*-Methoden für die Erzeugung hierarchischer Zeolithe. So handelt es sich bei der Dealuminierung um einen sehr gut beschriebenen und großtechnisch umgesetzten Ansatz zur selektiven Entfernung von Gitter-Atomen (Demetallierung), in diesem Fall spezifisch Al. Diese Methode wurde ursprünglich entwickelt, um das Si/Al-Verhältnis sehr Al-reicher Zeolithe zu erhöhen, insbesondere der FAU-Zeolithe X und Y ($\text{Si/Al} \leq 2,5$) [152]. Ziel ist deren hydrothermale Stabilität (Hydrophobizität) zu steigern sowie die Konzentration und Säurestärke der aziden Zentren anzupassen, wie z. B. bei ultrastabilen Y-Katalysatoren (USY) für FCC-Anwendungen.

Hierfür gibt es verschiedene Ansätze. Bei der hydrothermalen Dampfbehandlung (engl. *Steaming*) werden Zeolithe in ihrer NH_4 - oder H-Form mit Wasserdampf bei Temperaturen über 500 °C in Kontakt gebracht. Dabei kommt es zur Hydrolyse der Al-O-Si-Bindungen im Gitter, was die Bildung von Gitterfehlstellen (Silanolnester) und eine partielle Amorphisierung der Gerüststruktur bewirkt. Durch die Migration mobiler Si-Spezies werden die Gitterdefekte teilweise geheilt, was mit der Entstehung von Mesoporen einhergeht. Weitere Ansätze sind die Behandlung der Zeolithe mit konzentrierten Säuren (z. B. HCl) oder mit speziellen Chemikalien (z. B. SiCl_4) [153]. Hierbei kommt es zu ähnlichen Vorgängen wie den eben beschriebenen. Bei der Dealuminierung durch *Steaming* werden außerdem EFAl-Spezies gebildet, deren Lewis-Azidität für katalytische Anwendungen vorteilhaft sein kann (vgl. Abschnitt 2.2.2).

Wesentliche Nachteile der Dealuminierungs-Methoden sind, dass die Mesoporenbildung sehr schwer zu kontrollieren ist und dass die gebildeten Mesoporen nur wenig untereinander bzw. mit der äußeren Kristalloberfläche verbunden sind. Außerdem kommt es ggf. zur partiellen Blockierung der mikroporösen Domänen durch die Ablagerung amorphen Materials (EFAl und andere). Durch eine anschließende milde Säurewaschung, z. B. in verdünnter HCl-Lösung, können derartige Spezies allerdings entfernt werden.

2.3.2.2 Bestrahlung

Ein weiterer *Top-Down*-Ansatz ist die Bestrahlung von Zeolithen nach Valtchev *et al.* [154]. In dieser zweistufigen Methode werden ZSM-5-Kristalle zunächst einem ^{238}U -Ionenstrahl ausgesetzt, danach mit verdünnter HF behandelt und abschließend mit Wasser gewaschen. Dadurch entstehen gerade, parallel verlaufende Kanäle mit Porenweiten von ca. 50 nm und Abständen von 230 bis 1400 nm. Trotz dieser bemerkenswerten Regelmäßigkeit der erzeugten hierarchischen Struktur liegen die Probleme bei der Skalierung auf technische Produktionsmaßstäbe auf der Hand.

2.3.2.3 Lamellare Zeolithe

Auch die Erzeugung schichtförmiger Zeolithe [155] zählt zu den *Top-Down*-Methoden [54]. Die Methode hat starke Ähnlichkeit bzw. große Überschneidung mit einigen *Bottom-Up*-Ansätzen (Abschnitt 2.3.1). Hier wird bei der Zeolithsynthese u. a. durch die Verwendung spezieller (supramolekularer) Template, Trennmittel und Schwellmittel die Bildung annähernd zweidimensionaler Nanokristalle (Schichten bzw. Lamellen) hervorgerufen [96]. Diese können parallel angeordnet und dabei durch säulenartige Strukturen (die sog. *Pillars*) voneinander getrennt sein (multilamellare Struktur) [156]. Alternativ kommt es durch die sog. Delaminierung, also durch die Entfernung der *Pillars*, zu einer ungeordneten Anordnung der Schichten wie in einem Kartenhaus (unilamellare Struktur). Beide Varianten zeichnen sich durch einen großen Anteil offener, interkristalliner (interlamellarer) Mesoporen aus. Obwohl dieser Umstand eine signifikant verbesserte Zugänglichkeit der zeolithischen Säurezentren und in der Folge gesteigerte katalytische Wirksamkeit mit sich bringt, u. a. in MTH-Reaktionen [96], verhindern die hohen Kosten der bei der Synthese benötigten Additive ihre kommerzielle Herstellung.

2.3.3 Postsynthetische Modifikation durch alkalische Behandlung

2.3.3.1 Definition und Historie

Bei der postsynthetischen alkalischen Behandlung handelt es sich um eine *Top-Down*-Methode zur Herstellung hierarchischer Zeolithe durch deren Laugung mit wässrigen, basischen Lösungen. Ziel ist die Erzeugung vernetzter und zur Oberfläche geöffneter Mesoporen bei gleichzeitiger Erhaltung und Zugänglichmachung der intrinsischen Brønsted-Azidität. Dies geschieht durch das selektive Herauslösen von Si-Gitteratomen aus der Zeolithstruktur („Desilizierung“) durch den Angriff einer Base. Im Vergleich zu den bereits diskutierten Methoden der Erzeugung hierarchischer Zeolithmaterialien, ist dieser Ansatz technisch einfach und relativ kostengünstig auf technische Größenskalen skalierbar (vgl. Abschnitt 2.3.3.4). Neben ZSM-5 wurde dieser Ansatz bereits auf eine große Bandbreite anderer Zeolithe angewandt, wie u. a. Mordenit, Zeolith Beta und Y, Ferrierit, ZSM-12 oder ZSM-22 [51, 53, 153].

In der Patentliteratur findet sich ein entsprechender Ansatz zur Verbesserung der katalytischen Wirkung von ZSM-5 schon 1984 [157]. Dieser basiert auf früheren Arbeiten an Pd-MOR sowie Zeolith X, Y und A aus den 1960er- und 70er-Jahren [158-160]. Im Jahre 1992 veröffentlichte Dessau *et al.* die erste wissenschaftliche Studie, die sich mit der Desilizierung von ZSM-5 beschäftigte, wobei der Fokus hier noch auf dem Nachweis der ungleichmäßigen Verteilung des Gitter-Al lag (vgl. Abschnitt 2.3.3.3) [161]. Es folgten Arbeiten, die sich mit dem Verständnis des Auflösungsprozesses in alkalischen Medien beschäftigten und dabei die Kinetik und Rolle des Gitter-Al im Fokus hatten [162-165]. Schon früh nach der Arbeit von Dessau *et al.* [161] wurde sowohl von der verbesserten katalytischen Wirkung alkalisch behandelte ZSM-5 in MTH-Reaktionen [166] als auch von deren gesteigerten Sorptionskapazität [165] berichtet. Allerdings dauerte es bis ins Jahr 2000, dass Ogura *et al.* die Schlüsselrolle der bei der Behandlung generierten Mesoporen für die gesteigerte katalytische Leistungsfähigkeit von hierarchischem ZSM-5 erkannten [55, 167, 168]. Daraufhin untersuchte insbesondere die Gruppe um Groen und Pérez-Ramírez systematisch die Desilizierung von Zeolithen in Hinblick auf die Einflüsse von Parametern der Ausgangsmaterialien (Zeolithtyp, Si/Al-Verhältnis, Kristallgröße *etc.*) und der alkalischen Behandlung (Temperatur, Konzentration, Flüssig/Fest-Verhältnis, alkalisches Medium, Dauer, Rührintensität) auf die Mesoporosität und katalytische Wirkung der hierarchischen Zeolithe [51, 71, 169-171].

2.3.3.2 Mechanismus und Einflussfaktoren

Hinsichtlich der kontrollierten Ausbildung intrakristalliner Mesoporen im Bereich zwischen 4 und 20 nm wurden für ZSM-5 folgende vorteilhafte Synthesebedingungen gefunden [71]: 65 °C, 30 mL g_{Zeolith}^{-1} 0,2 M NaOH, 30 min bei einem optimalen Si/Al-Verhältnis zwischen ca. 25 und 50. Der Grund für Letzteres liegt in der hemmenden Wirkung des Gitter-Al auf die Auflösung der Zeolithstruktur durch die Extraktion von Gitter-Si [169, 172]. Insbesondere bei Al-reichem ZSM-5 ($\text{Si/Al} \leq 15$) ist die Bildung von Mesoporen durch diesen Effekt stark limitiert (Abbildung 2.7a). Bei Al-armem ZSM-5 ($\text{Si/Al} \geq 200$) kommt es hingegen bei der reinen Behandlung mit NaOH zum gleichmäßigen Abbau des Zeolithgitters, was mit der Bildung interkristalliner Meso- und Makroporen einhergeht (Abbildung 2.7c) [169]. Si/Al-Verhältnisse im Bereich von ca. 25 bis 50 sind hingegen optimal, weil es hier zur Wiederanlagerung des herausgelösten Gitter-Al in die Mesoporenstruktur kommt (Realuminierung, Abbildung 2.7b) [58]. Dieses Phänomen beschreibt den teilweisen Wiedereinbau von Al-Atomen nach deren gleichzeitigen Extraktion mit Si-Atomen aus dem ZSM-5-Gefüge in

tetragonal koordinierte Gitterpositionen, die vornehmlich auf der Mesoporenoberfläche lokalisiert sind [173]. Das realuminierte Al wirkt dann als sog. porenirrigierendes Agens (PDA), was zu einer relativ engen Porenweitenverteilung führt.

Darüber hinaus kann ein zusätzliches PDA, wie $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ oder Tetraalkylammoniumionen, bei der alkalischen Behandlung hinzugegeben werden, um die Mesoporenbildung gezielt zu beeinflussen [174, 175]. Hier ist die Affinität des gewählten PDA zur Zeolithoberfläche entscheidend. Ist die Affinität zu hoch, wird das Zeolithgitter vor dem alkalischen Angriff geschützt und es kommt zur keiner Auflösung des Kristalls. Ist die Affinität hingegen zu gering, wird das Gitter gleichmäßig abgebaut, wie im Falle eines hohen Si/Al-Verhältnisses (vgl. Abbildung 2.7c). Bei der richtigen Kombination von PDA-Affinität und Zeolith, wie z. B. Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) an ZSM-5, kann jedoch eine deutlich engere Porenweitenverteilung der generierten Mesoporen erreicht werden [176]. Auch ist durch den Einsatz spezieller PDAs die kontrollierte Mesoporenbildung bei **MFI**-Zeolithen oberhalb des optimalen Si/Al-Bereichs ($\text{Si}/\text{Al} \geq 100$) möglich. Bei Al-reichem ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} \leq 20$) gelang dies durch die Kombination der alkalischen Laugung mit einer vorhergehenden kontrollierten Behandlung mit Salzsäure (Dealuminierung, Abschnitt 2.3.2.1) [173].

In der aktuellen Literatur ist mittlerweile Konsens, dass die Auflösung von Zeolithpartikeln durch den alkalischen Angriff an amorphen Bereichen und Defekten mit niedriger kristalliner Stabilität beginnt. Dabei handelt es sich z. B. um intrakristalline Silanolnester oder um Korngrenzen verwachsener Kristallite [55, 123, 150, 168, 176-178]. Dadurch bleibt der überwiegend Brønsted-azide Charakter der Zeolithe zunächst erhalten. Im weiteren Verlauf kommt es zur Desilizierung des eigentlichen Zeolithgitters (vgl. Abbildung 2.7b). Dieser Prozess geht durch die bereits erwähnten Realuminierungseffekte [70, 170, 174] mit einer Verringerung des Si/Al-Verhältnisses einher. Es wurde berichtet, dass realuminierte Al-Atome protonische Zentren bilden können, welche einen deutlichen, wenn auch verhältnismäßig schwachen, Brønsted-aziden Charakter aufweisen, der in der Stärke vergleichbar mit amorphen oder mesoporösen Alumosilikaten ist [179, 180]. Verglichen mit verbrückten $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ -Gruppen scheinen diese Zentren jedoch anfälliger für die Dehydroxylierung, d. h. die Bildung starker LAZ zu sein [172]. Zusätzlich kommt es bei der Desilizierung des Gitters zur Bildung von EFAl-Spezies (vgl. Abschnitt 2.2.2), die sich auf der externen und Mesoporenoberfläche von alkalisch behandelten Zeolithen ablagern [123-125]. Durch eine an die alkalische Modifikation anschließende milde Behandlung mit mineralischen oder organischen Säure, wie z. B. verdünnter Salzsäure oder speziell auch Weinsäure [181], lassen sich derartige Spezies jedoch auch wieder entfernen.

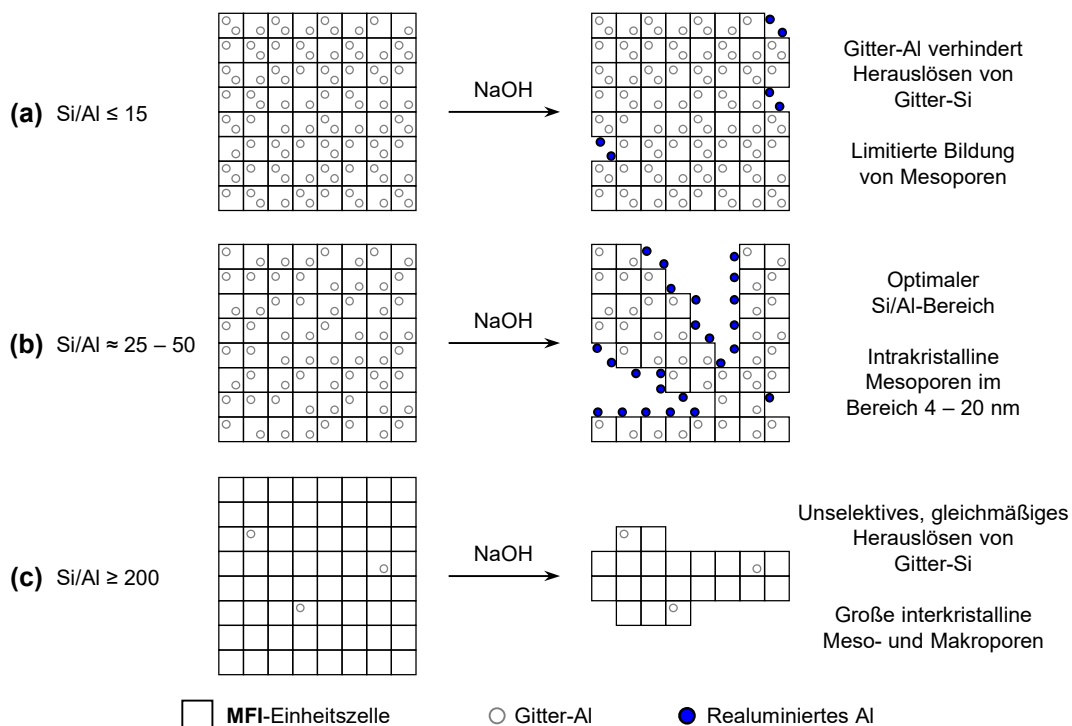


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Einflusses des Gitter-Al-Gehalts auf den Mechanismus der Mesoporenbildung bei der alkalischen Behandlung von **MFI**-Zeolithen mit NaOH (Abbildung modifiziert nach [58, 169]).

2.3.3.3 Al-Zonierung

Die Al-Zonierung ist ein Phänomen, welches häufig bei ZSM-5-Zeolithen beobachtet wird [107, 113]. Es beschreibt die uneinheitliche Verteilung der Al-Atome in Zeolithkristallen, d. h. erhöhte Al-Anteile nahe der äußeren Kristalloberfläche [182-185]. Althoff *et al.* zufolge wird dies durch die quaternären TPA⁺-Templationen, welche bei der Synthese von ZSM-5 eingesetzt werden, verursacht [183]. Diese induzieren die Strukturbildung mit dem vorrangigen Einbau silikatischer Spezies, da alumosilikatische Spezies an Alkaliionen im Synthesegel gebunden sind und sich somit mit Voranschreiten des Kristallisationsprozesses dort anreichern. Bereits aus sehr frühen Berichten über die alkalische Behandlung von ZSM-5 ist bekannt, dass dieser Effekt die Desilizierung derartiger Zeolithe stark beeinflussen kann [161]. Wie bereits erwähnt, haben tetragonal koordinierte Al-Spezies in Gitterpositionen, d. h. Si(OH)Al-Gruppen, eine höhere Beständigkeit gegen den alkalischen Angriff im Vergleich zu Si-O-Si- und Silanolgruppen. Dadurch wird die Auflösung von Al-reichen Domänen während der alkalischen Behandlung gehemmt [169, 176]. Darüber hinaus entwickelten Groen *et al.* die Hypothese, dass die Anwesenheit negativ geladener AlO₄-Tetraeder eine stabilisierende Wirkung auf benachbarte Si-Atome hat [169, 172]. In Folgearbeiten von Pérez-Ramírez *et al.* wurde dieser hemmende Effekt in Bezug auf die alkalische Auflösung nicht nur für Gitter-Al, sondern auch für EFAl-Spezies gefunden. Daher können auch Letztere als PDA wirken [171, 174].

2.3.3.4 Katalytische Anwendung und technische Umsetzung

Die verbesserten Diffusionseigenschaften und vorteilhafte katalytische Wirkung alkalisch behandelter, hierarchischer Zeolithe gegenüber konventionellen, rein mikroporösen Zeolithen ist bekannt [51, 79]. Speziell in MTH-Prozessen zeigen derartige hierarchische H-ZSM-5-Katalysatoren geminderte Stofftransportlimitierungen, verbesserte Ausnutzung des Kristallvolumens [58], erhöhte Katalysatorstandzeit und gesteigerte Selektivität zu Benzinkomponente [59-66]. In Vorarbeiten am IKFT wurde dabei in einer DTG-Anwendung insbesondere die milde und mittelstarke alkalische Behandlung von ZSM-5-Pulvern (Si/Al von ca. 28 und 40) mit 0,05 M bzw. 0,3 M NaOH als vorteilhaft bezüglich einer gesteigerten DME-Umsatzkapazität identifiziert [67-69]. Ein Zusatz von TPAOH als PDA zeigte hier keine wesentlichen Vorteile in Hinblick auf eine erhöhte katalytische Leistungsfähigkeit.

Ein weiterer Vorteil der alkalischen Behandlung konventioneller ZSM-5-Zeolithe mit NaOH ohne weitere Zusätze ist ihre einfache und kostengünstige Skalierbarkeit auf technische Produktionsmaßstäbe [53, 54]. Die Verwendung kostenintensiver Template und Stofftrennungsschritte, wie z. B. die aufwendige Abtrennung nanoskaliger Partikel aus wässrigen Suspensionen, wird hier vermieden [73]. Pérez-Ramírez *et al.* berichten von der Produktion desilizierter hierarchischer Zeolithe auf halbtechnischem Maßstab mit Chargen von 35 kg [71, 72]. Auch die Formgebung hierarchischer Zeolithpulver hin zu technischen Katalysatorformkörpern für MTH-Anwendungen wurde bereits wissenschaftlich untersucht [80, 186].

Im Bereich der FCC-Katalysatoren wurden im Jahre 2011 erste hierarchische (mesostrukturierte), postsynthetisch modifizierte USY-Zeolithe, welche durch gekoppelte templatgestützte alkalische Behandlung und Rekristallisation erzeugt wurden, erfolgreich in einer Raffinerie eingesetzt (Katalysatormenge ca. 30 Tonnen) [187, 188]. Dieser Ansatz zeichnet sich vor allem durch die fast vollständigen Zeolith-Ausbeuten der Modifikation und die Verwendung geringer Anteile eines kostengünstigen Templates aus. Letzteres wird bei der Synthese zudem nicht verbraucht, sondern kann rezykliert werden. Außerdem waren hier keine wesentliche Änderungen der Betriebsbedingungen des FCC-Verfahrens nötig [73].

2.4 Technische Zeolithkatalysatoren

In der akademischen Forschung der technischen Chemie werden katalytische Aktivkomponenten in der Regel in reiner Form isoliert eingesetzt, um wichtige Kenntnisse über ihre Wirkung unter idealisierten Bedingungen zu erlangen. Technische Heterogenkatalysatoren setzen sich allerdings gemäß der Katalysatorformulierung aus diversen Komponenten zusammen. An diese werden eine ganze Reihe von Anforderungen gestellt, um thermochemische Verfahren unter realen und ökonomischen Randbedingungen zu realisieren. Dazu zählen zunächst vorrangig chemische Aspekte wie Aktivität, Selektivität, geringe Deaktivierungsneigung, Regenerierbarkeit über möglichst viele Zyklen sowie chemische und ther-

mische Beständigkeit gegen Katalysatorgifte bzw. teils harsche Reaktionsbedingungen. Außerdem muss die makroskopische Katalysatorform¹¹ den anwendungsspezifischen, strömungsmechanischen Anforderungen (Druckverlust, Rieselfähigkeit, minimale Stofftransportlimitierungen) genügen und teilweise hohen mechanischen Belastungen (Abrieb- und Druckfestigkeit) in chemischen Reaktoren widerstehen. Darüber hinaus ist maßgeblich, dass Katalysatoren auf technischen Größenskalen reproduzierbar und mit möglichst wirtschaftlichem Material- und Personalaufwand unter Beachtung aller Arbeits- und Umweltschutzregularien hergestellt werden können

Dieses komplexe Anforderungsprofil erklärt den hohen Anspruch der Gestaltung effizienter Katalysatorkontakte für technische Applikationen. In letzter Zeit rückt dieses Thema vermehrt in den Fokus der chemisch-technischen Wissenschaft [186, 189]. Der Fokus liegt hierbei oft auf der Interaktion zwischen Aktivkomponente und Binder bzw. Trägermaterial (vgl. Abschnitt 2.4.3). Jedoch enthalten Katalysatorformulierungen oft eine Vielzahl von Additiven, die sich teilweise untereinander stark beeinflussen [189]. Für gewisse katalytische Prozesse macht der Anteil der Additive sogar den Großteil des jeweiligen technischen Katalysators aus. Für FCC-Verfahren beträgt der Anteil der Aktivkomponente in Zeolith Y-Granulaten in einigen Fällen bspw. lediglich 5 % bzw. in ZSM-5-Granulaten 25 % (vgl. Abschnitt 2.2.4) [92]. Daher ist es wichtig, dass die Additive die katalytischen Eigenschaften der Formkörper nicht nachteilig beeinflussen.

Welche Additive eingesetzt werden, hängt auch von den jeweils anderen Komponenten der Formulierung und vom angewendeten Formgebungsverfahren ab (Abschnitt 2.4.1). In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Arten von Additiven mit ihrer jeweiligen primären Funktion und Beispielsubstanzen aufgelistet. Es wird deutlich, dass für einige Arten von Additiven dieselben Materialien verwendet werden. Die funktionale Abgrenzung ist also nicht immer eindeutig; oft kommen einzelnen Komponenten mehrere Aufgaben zu. So kann SiO₂ sowohl als Binder als auch als Füllstoff dienen, oder Stärke wirkt zunächst als Plastifizierhilfe und bei der Kalzinierung als Porogen.

Tabelle 2.1: Bei der Herstellung technischer Katalysatorkontakte neben der Aktivkomponente eingesetzte Additive, modifiziert nach [186]

Additivart	Funktion	Materialtyp	Beispielmaterialien
Binder	Mechanische Festigkeit des Katalysatorkontaktes verbessern bzw. gewährleisten	Feuerfestes, anorganisches Oxid	Al ₂ O ₃ , Aluminiumphosphat, SiO ₂ , natürliche Tonerden (Attapulgit, Bentonit, Kaolinit, Montmorillonit <i>etc.</i>), TiO ₂ , Zirkonia
Füllstoff	Aktivkomponente verdünnen, Wärmekapazität der Formkörper erhöhen	Kostengünstiges, feuerfestes, optimalerweise inertes, anorganisches Oxid	Natürliche Tonerden (Kaolinit), Al ₂ O ₃ , SiO ₂
Schmierstoff	Reibung während Pastenerzeugung und Formgebung verringern	Öl oder andere viskose Flüssigkeit bzw. reibungsverringemde Substanz	Ethylenglykol, Glycerin, Graphit, Mineralöl, Propylenglykol, Aluminiumstearat
Modifikationsmittel	Katalytische Wirksamkeit erhöhen	Promotor, Co-Katalysator, Koks- oder Metallfallen, Passivatoren	Metall- oder Metalloxidvorläufer, Tonerden, Zeolithe
Peptisiermittel	Partikel dispergieren, Materialmischung homogenisieren	Mineralische oder organische Säure oder seltener Base	Essig-, Zitronen-, Ameisen-, Salz-, Salpeter-, Schwefel-, oder Phosphorsäure
Plastifizierhilfe	Rheologische Eigenschaften für die Umformung verbessern (bspw. Viskosität verringern), Grünkörper vor der Kalzinierung stabilisieren	Materialabhängig, üblicherweise mit polarer oder unpolarer Funktionalität	Wasser, Hydroxyethylcellulose (Kleister), Polyethylenglykol, Stärke, Zucker, Silikonöl
Porogen	Intrapartikuläre Porosität erhöhen	Kostengünstiges Material, das üblicherweise bei der Kalzinierung aufoxidiert und entfernt wird	Ruß, Pflanzenfasern, Sägemehl, Reis-, Mais- oder Kartoffelstärke, Kunststoffe, Cellulose

¹¹ Hier gibt es eine Vielzahl möglicher Formen und Größen der Kontakte: Mikrometergroße Granulate für Wirbelschicht- und Flugstromanwendungen (z. B. FCC), Schüttungen von millimeter- bis zentimetergroßen Extrudaten, Tabletten oder Pellets (Festbetten), dezimeter- bis metergroße strukturierte Packungen mit katalytischaktiver Beschichtung, keramische Monolithe (z. B. in Abgaskatalysatoren), Schwämme und Membranen.

2.4.1 Formgebungstechniken (Agglomeration)

Die Umformung bzw. Formgebung pulverförmigen Materials wie Zeolithen hin zu makroskopischen Formkörpern (hier Schüttgütern) bezeichnet man als Agglomeration. Die Wahl eines geeigneten Formgebungsverfahrens ist dabei abhängig von der für die jeweilige technische Anwendung optimalen Katalysatorgestalt. Einen Überblick geben Schüth und Hesse [190]. Ein Großteil der nachfolgenden Diskussion basiert auf deren Ausführungen.

Die wichtigsten Methoden sind die Sprühtrocknung (Katalysatorkontakte für Wirbelschicht- und Flugstromreaktoren) sowie Aufbauagglomeration, Pressagglomeration und Extrusion (Katalysatorschüttungen in Festbettreaktoren). Grundsätzlich handelt es sich also größtenteils um ähnliche Verfahren, wie sie in Pharmazie, Metallurgie, Kunststoff-, Lebensmittel- und Baustoffindustrie sowie speziell bei Keramiken etabliert sind. Im Unterschied zu Letzterem ist aber die Dichte bei technischen Zeolithkatalysatoren, die letzten Endes oft Spezialkeramiken sind,¹² meist geringer.

Die mechanische Stabilität der erzeugten Formkörper basiert bei allen Agglomerationsmethoden auf denselben Prinzipien. Dies umfasst van-der-Waals- bzw. elektrostatische Kräfte, Formschluss und Materialbrücken. Letztere entstehen durch Sintern oder durch chemische Bindungen, wie z. B. verbrückende O-Atome, die durch Vernetzung terminaler OH-Gruppen unter Wasserabspaltung entstehen.

2.4.1.1 Sprühtrocknung

Für Wirbelschicht- und Flugstromanwendungen werden kugelförmige, sehr abriebfeste Katalysatorkontakte benötigt. Diese Granulate werden durch Sprühtrocknung hergestellt. Dazu wird eine Lösung oder Suspension versprüht und in einem heißen Gasstrom (häufig Luft) getrocknet. Dabei entstehen durch die Verdunstung der Flüssigkeit kleine Feststoffkügelchen (Durchmesser 10 – 100 μm). Die Flüssigkeit kann sowohl von unten nach oben als auch (häufiger) von oben nach unten versprüht, das Trocknungsgas sowohl im Gegen- als auch im Gleichstrom geführt werden. Daher gibt es eine große Anzahl möglicher Bauarten von Sprühtrocknern, die sich auch in der Art des Versprühens unterscheiden. Oft wird die Lösung bzw. Dispersion mit Druck durch eine Düse mit kleinen Öffnungen versprüht, häufig besteht die Düse aber auch aus einer rotierenden Scheibe.

2.4.1.2 Pressagglomeration

Bei der Pressagglomeration, Tablettierung oder Pelletierung¹³ wird das Ausgangsmaterial durch Aufwendung mechanischer Flächenkräfte zu üblicherweise kompakten zylinderförmigen Formkörpern verpresst, den sog. Tabletten (Durchmesser 3 – 10 mm). Dies erfolgt generell diskontinuierlich in Vorrichtungen, sog. Tablettenpressen, die Matrizen bzw. Hohlformen und Stempel umfassen. Der Anpressdruck (ca. 980 – 9800 bar) entsteht dabei durch die relative Bewegung von Matrize und Stempel. Er bestimmt u. a. die Porosität und den Porendurchmesser der Tabletten, muss aber auf deren mechanische Stabilität abgestimmt sein. Auf technischem Maßstab kommen bspw. Rotationstablettiermaschinen mit Matrizen mit mehreren Bohrungen und Stempeln zum Einsatz. So sind große Durchsätze von mehreren tausend Tabletten pro Minute möglich. Dafür ist eine schnelle und gleichmäßige Befüllung der Matrizen mit dem zu verpressenden Pulver wichtig. Dieses muss gute Fließeigenschaften (Rieselfähigkeit) und einen minimalen Staubanteil aufweisen.

2.4.1.3 Aufbauagglomeration

Die Aufbauagglomeration, Nass-Granulation oder Pelletisierung wird verwendet, wenn millimeter- bis zentimetergroße kugelförmige Katalysatorkontakte (Granulate bzw. Pellets genannt) gewünscht oder Extrusion und Tablettierung nicht geeignet sind. Hierbei bilden sich Agglomerate durch eine rollende Bewegung von Partikeln und die Zugabe eines Plastifiziermittels (häufig wässrige Lösung oder Dispersion der Primärpartikel). Es erfolgt eine Benetzung der Partikel unter Bildung von Flüssigkeitsbrücken. Infolgedessen findet kontinuierlich ein Zerschneiden der Agglomerate und das erneute Anlagern weiteren Materials durch Kapillarkräfte statt (Schneeballprinzip, engl. *snowballing*). Durch Verdunstung der Flüssigkeit entstehen aus den flüssigen feste Materialbrücken. Die rollende Bewegung der angefeuchteten Pulverpartikel (Größe der Primärpartikel optimalerweise < 50 μm) wird durch rotierende Teller, Kegel oder Trommeln

¹² Es gibt auch rein metallische Katalysatorkontakte. So werden z. B. im Ostwald-Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak Platin-Rhodium-Drähte als Katalysatorkontakte eingesetzt [191].

¹³ Nicht zu verwechseln mit der Pelletisierung, was eine alternative Bezeichnung für die Aufbauagglomeration ist (Abschnitt 2.4.1.3).

oder einfach auf einer schrägen Oberfläche erzeugt. Die Verweilzeit der Agglomerate in diesen Pelletisiermaschinen bestimmt entscheidend den finalen Partikeldurchmesser (1 – 30 mm). Dabei ist jedoch die resultierende Partikelgrößenverteilung in aller Regel recht breit, was häufig eine anschließende Klassierung der Granulate voraussetzt. Eine weitere Verfahrensform der Nass-Granulation ist die Wirbelschichtgranulierung. Bei dieser werden im Unterschied zur Sprühtrocknung, die im Wesentlichen ein Flugstromverfahren darstellt (vgl. Abschnitt 2.4.1.1), Partikel in einer Wirbelschicht fluidisiert und mit einer Suspension besprüht.

2.4.1.4 Strangpressen bzw. Extrusion

Bei der Extrusion oder Strangpressung wird eine viskose Masse kontinuierlich durch eine stationäre, formgebende Düse bzw. Matrize gepresst. Im Endeffekt handelt es sich hierbei also um einen Sonderfall der Pressagglomeration. Durch die Verwendung von Düsen mit geraden, kreisrunden Bohrungen erhält man typischerweise zylindrische Formkörper (Stränge). Allerdings ist durch den Einsatz spezieller Düsen eine große Vielfalt geometrischer Formen möglich, wie sie z. B. aus dem Lebensmittelbereich von Nudeln bekannt sind. Mittels Extrusion lassen sich auch dezimeter- bis metergroße Formkörper mit regelmäßigen, durchgängigen Kanälen (Strömungsporen), die sog. Monolithe, herstellen, welche bspw. in Automobilabgaskatalysatoren verwendet werden.

Für die Extrusion muss das pulverförmige Ausgangsmaterial zunächst zu einer bildsamen Paste verarbeitet werden. Unter Bildsamkeit versteht man, wenn eine strukturviskose Dispersion mit hohem Feststoffanteil (Paste) auf von außen einwirkende, mechanische Kräfte mit einer bleibenden Formänderung durch Fließeffekte reagiert. Dieses Verhalten ist bei Tonerden oft bereits durch den Zusatz von Wasser erreichbar. Bei vielen anderen Stoffen müssen aber bspw. Plastifizierhilfen oder Peptisiermittel zugesetzt werden (vgl. Tabelle 2.1, Kapitel 2.4), um eine homogene bildsame Paste zu erhalten.

Extruder werden nach ihrer Funktionsweise in zwei grundlegende Klassen unterteilt: Bei Kolbenextrudern presst ein Kolben mit einem Stempel, ähnlich wie bei Spritzen, die zu extrudierende Paste durch eine Düse. Bei Schneckenextrudern transportiert das Drehen von einer Förderschnecke oder zwei Förderschnecken das Material in Richtung der Düse. Doppelschneckenextruder gibt es in gleich- und gegenläufiger Ausführung. Oft wird dabei durch den ergänzenden Einsatz spezieller Knetelemente auf der Schnecke eine intensive Durchmischung der Masse erreicht. Die durch die Düse austretenden Grünkörper¹⁴ werden in industriellen Anwendungen durch rotierende Messer auf die gewünschte Länge zugeschnitten (einige Millimeter bis mehrere Zentimeter). Härte und Stabilität der Presskörper hängen vom aufgewendeten Druck (Maximalbetrag und Dauer), vom Partikelabstand, vom Material und dessen Feuchtigkeit, von der Partikelgröße, -form und -oberflächenrauheit ab [192]. Häufig werden unregelmäßige Extrudate außerdem in Granulierern bzw. Pelletisiermaschinen (s. Abschnitt 2.4.1.3) weiter behandelt. Dabei werden die Extrudate einer rotierenden Bewegung unterworfen, was je nach Intensität zu einer Zerkleinerung, Glättung oder Sphäronisierung¹⁵ der Formkörper führt.

2.4.2 Bindersysteme für technische Zeolithextrudate

Grundlegend sollte ein Binder die mechanische Festigkeit eines technischen Katalysators gewährleisten, ohne dabei die Aktivkomponente negativ zu beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.4.3.2). Weitere Kriterien für die Auswahl des Bindermaterials umfassen die Frage, ob der Binder eine geeignete Porosität und Azidität besitzt, um auch als Koksfaller, Metallfaller oder Passivator zu fungieren (vgl. Tabelle 2.1, Abschnitt 2.4). Außerdem muss der Binder über das richtige Maß an Eigenaktivität verfügen, d. h. möglichst wenig aktiv sein bzw. nur gewünschte Reaktionen katalysieren (vgl. Abschnitt 2.4.3.1). Darüber hinaus sind die Verarbeitbarkeit und Materialkosten des Binders wichtige Faktoren.

Als Binder für extrudierte Zeolithkatalysatoren werden unterschiedliche Materialien, wie z. B. Tonerden, amorphes Siliziumoxid, Aluminiumoxid oder -phosphat, entweder in reiner oder gemischter Form (unäres bzw. binäres Bindersystem) eingesetzt. Die Binder sind in ihrer Ausgangsform (Präkursoren) selbst partikelförmig (Pulver oder Suspensionen), wobei die Binderpartikel üblicherweise deutlich kleiner sind als die Zeolithkristalle. Binder und Zeolith bilden im Extrudat eine feste, meso- und/oder makroporöse Dispersion, die man als Matrix bezeichnet.

¹⁴ Ungehärteter Rohling, der noch leicht zu bearbeiten ist.

¹⁵ Überführung der zylindrischen Extrudate in eine zunehmend kugelförmige Gestalt (Pellets).

2.4.2.1 Tonerden

Die als Binder für Zeolithe eingesetzten Tonerden, wie bspw. Kaolinit und Montmorillonit, sind kostengünstige, natürlich vorkommende Minerale. Diese gehören zur Gruppe der Schichtsilikate. Dabei handelt es sich um wasser- und hydroxidhaltige Alumosilikate, bei denen die SiO_4 -Tetraeder nur über drei der vier Ecken mit den jeweils benachbarten Tetraedern verknüpft sind. Dadurch bilden sich die namensgebenden, parallel angeordneten Schichten. Diese werden durch hydratisierte Kationen voneinander getrennt, welche die negative Gitterladung ausgleichen. Je nach Größe der eingelagerten Ionen entsteht so eine mikroporöse Struktur. Derartige natürliche Tonerden besitzen selbst eine hohe Azidität und Ionenauschkapazität, was bei katalytischen Anwendungen nachteilig sein kann.

2.4.2.2 Aluminiumphosphat

Ein alternatives Bindermaterial ist Aluminiumphosphat (AlPO). Als Präkursoren werden dafür in der Literatur Aluminiumphosphat-Hydrate eingesetzt [74, 75]. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von konventionellen Böhmiten, die durch eine Vorbehandlung mit ortho-Phosphorsäure (H_3PO_4) in AlPO umgewandelt werden [76, 193]. Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und SiO_2 -Bindern basiert die mechanische Festigkeit auf van-der-Waals- und elektrostatischen Kräften und bei der thermischen Behandlung gebildeten Wasserstoff- und Sauerstoffbrückenbindungen zwischen den Binderpartikeln. Im Gegensatz dazu bildet AlPO bei der Kalzinierung durch viskoses Sintern des Binderausgangsmaterials eine zusammenhängende, teilkristalline Sintermatrix mit sehr geringer spezifischer Oberfläche und hoher mechanischer Stabilität [74]. Darüber hinaus sind AlPO-Binder chemisch inert und bei ihrer Verwendung treten keine Aluminiumeffekte auf [75]. Jedoch kann die Azidität der Zeolithe partiell durch mobile P-Spezies reversibel herabgesetzt werden [76, 193, 194].

2.4.2.3 Aluminiumoxid

Aluminiumoxid wird in der Industrie und in wissenschaftlichen Publikationen sehr häufig als Bindermaterial für extrudierte Zeolithkontakte verwendet. In der Regel wird es in Form von Böhmit bzw. Pseudoböhmit, AlOOH , eingesetzt. Bei der Kalzinierung werden diese Materialien dehydratisiert und oberhalb einer Temperatur von etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ in Al_2O_3 mit kubischer Kristallmodifikation ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) umgewandelt. Die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bindermatrix zeichnet sich durch eine relativ hohe mechanische Stabilität und auch eine gewisse Oberflächenazidität aus. Zudem kann es bei der Verwendung von Aluminiumoxid-Bindern für Zeolithkatalysatoren zu Aluminiumeffekten kommen, d. h. zu einer Migration von Al-Spezies aus dem Binder in das Zeolithgitter und umgekehrt. Dieses Phänomen beeinflusst die Azidität und katalytische Aktivität der Zeolithkontakte (vgl. Abschnitt 2.4.3.2) [193-198].

2.4.2.4 Siliziumoxid

Amorphe Siliziumoxide sind häufig eingesetzte Bindermaterialien. Bei der Verwendung dieser Stoffe wird die Azidität und demzufolge Aktivität des Zeolithaktivmaterials ebenfalls beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.4.3.2). Als Präkursoren dienen kolloidale SiO_2 -Suspensionen („Silikasole“), gefällte oder pyrogene amorphe SiO_2 -Pulver („Kieselsäuren“). Allerdings bedingt die Verwendung von Silikabindern oftmals eine geringe mechanische Stabilität der Extrudate, was wiederum häufig durch ihren Einsatz in binären Bindersystemen kompensiert wird.

2.4.3 Einflüsse des Bindersystems auf katalytische Extrudateigenschaften

Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 erwähnt, haben die verwendeten Binder vielfältige Einflüsse auf die Eigenschaften von technischen Katalysatorkontakten. In diesem Abschnitt liegt der Fokus auf dem Einfluss von Alumina- und Silikabindern auf die katalytischen Eigenschaften von Zeolithextrudaten, da diese Bindertypen auch in dieser Arbeit experimentell untersucht wurden (vgl. Abschnitt 3.1.1.2).

2.4.3.1 Eigenaktivität der Matrix

Zunächst ist festzuhalten, dass Binder eine eigene katalytische Aktivität aufweisen können. Dies ist für die hier untersuchten Binder insbesondere für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Fall. Dieser hat eine gewisse, wenn auch schwache, intrinsische Azidität. Die Azidität des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Binders wurde dabei als vorrangig Lewis-azide beschrieben [199, 200]. Meist ist eine derartige Eigenaktivität der Bindermatrix nachteilig, da Nebenreaktionen katalysiert werden können, welche die Ausbeute des gewünschten Wertprodukts verringern. In MTO-Prozessen wird bspw. die Methan-Bildung bei Temperaturen oberhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Bindern beschleunigt [201]. In einigen Fällen ist eine Eigenaktivität der Bindermatrix aber auch

gewünscht, muss aber auf die jeweilige Zeolithkomponente abgestimmt werden [202]. So werden bspw. bei FCC-Verfahren oder beim Upgrading von Pyrolyseprodukten (Abschnitt 2.2.4) große Kohlenwasserstoffmoleküle, welche nicht in die Zeolithporen diffundieren können, an der sauren Bindermatrix gespalten bzw. zerkleinert („vor-gecrackt“) [202, 203]. Bei zu geringer Aktivität der Matrix, wird der gewünschte Umsatz höherer Kohlenwasserstoffe nicht erreicht. Im gegenteiligen Fall entstehen vermehrt Nebenprodukte wie Methan, Ethan und Koks (vgl. Abschnitt 2.6.4).

2.4.3.2 Beeinflussung der Zeolithazidität

Neben einer gewissen Eigenaktivität der Binderphase beeinflussen Silika- und Aluminabinder die katalytische Aktivität bzw. Azidität der Zeolithkomponente auch direkt. So hat eine Vielzahl von Studien für Aluminabinder gezeigt, dass eine Migration von Al-Spezies aus der Binderphase in das Kristallgefüge des Zeolithen während der Kalzinierung geformter Katalysatoren möglich ist [46, 77, 189, 195, 196, 198, 204-208]. Dadurch werden zusätzliche Säurezentren gebildet. Jedoch ist der exakte Mechanismus der Al-Migration mit möglichem Einbau in das Zeolithgitter und die Art, Stärke und vorrangige Position derart gebildeter Al-Säurezentren umstritten.

Chang *et al.* waren die ersten Autoren, die von dem Phänomen der Al-Migration zwischen Aluminabindern und Zeolithgittern berichteten [204]. In einer Folgestudie schlossen Shihabi *et al.* auf die Bildung echter intrazeolithischer Azidität in hoch-silikatischen ZSM-5-Zeolithen bei Anwesenheit eines α -Al₂O₃-Binders [195]. Übereinstimmende Ergebnisse wurden von Lee *et al.* und Pérez-Uriarte *et al.* vorgestellt, die jeweils erhöhte Anteile von stark aziden Zentren, StAZ, in Alumina-gebundenem ZSM-5 ermittelten, insbesondere für hoch-silikatischen ZSM-5 (Si/Al = 140) [46, 77]. Wu *et al.*, die den Einfluss sowohl eines Alumina- als auch eines Silikabinders auf ZSM-5- und Y-Zeolithformkörper verglichen, legten Hinweise vor, dass die Gehalte an LAZ, BAZ (aber nicht die BAZ-Stärke) und StAZ in Zeolith-Y bei der Verwendung eines Aluminabinders zunahm. Im Falle von ZSM-5, wurde der Gehalt zeolithischer BAZ durch den Aluminabinder nur für Proben mit hohem Si/Al-Verhältnis, d. h. geringem initialem Al-Gehalt, beeinflusst [206]. Diese Beobachtungen deuten auf einen einfacheren Einbau des Al in das Zeolithgitter, d. h. Bildung von BAZ, des insgesamt weniger stark aziden Zeoliths Y verglichen mit ZSM-5 hin.

Demgegenüber berichteten Choudhary *et al.* von der Bildung externer, interkristalliner BAZ bestehend aus tetragonal koordiniertem Al bei Verwendung eines Aluminabinders mit H-[Ga]-MFI-Zeolith [205]. Auch Kasture *et al.* beobachteten die Entstehung zusätzlicher tetragonal und oktagonale koordinierter Al-Zentren in BEA-Zeolith nach der Formgebung mit Alumina. Dadurch wurde den Autoren zufolge die intra- und interkristalline Azidität verstärkt [209]. Für NaSnPt-ZSM-5 zeigten Zhang *et al.* das Auftreten signifikanter Al-Migration bei Aluminabinder-Gehalten von $\geq 10\%$. Die Autoren vermuteten die Bildung mittelstarker Säurezentren auf der Zeolithoberfläche [207]. Ebenso fanden Michels *et al.* Indizien für eine verringerte BAZ-Dichte und einen überproportional erhöhten LAZ-Gehalt bei Alumina-gebundenen Extrudaten basierend sowohl auf konventionellen als auch auf hierarchischen H-ZSM-5-Zeolithen [80]. Ähnliche Effekte wurden von Whiting *et al.* für konventionelle H-ZSM-5 beobachtet [198, 208].

In Bezug auf Silikabinder berichten Martin *et al.*, dass ein ähnlicher Aerosil[®]-Binder, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde (vgl. Abschnitt 3.1.1.2), das NH₃-TPD-Verhalten geformter H-ZSM-5-Katalysatoren nicht beeinflusste [196]. Whiting *et al.* stellten vergleichbare Effekte für die Interaktion einer Kombination aus Aerosil[®]- und Silikasolbindern mit (partiell ionengetauschtem) Na-ZSM-5 fest [198]. Devadas *et al.* hingegen zeigten, dass ein Silikagelbinder die inter- und intrakristalline Azidität eines Ga-ausgetauschten H-MFI-Zeolithen reduzierte [210].

Andererseits berichteten Corma *et al.*, dass die in USY-Zeolithen vorhandenen EFAl-Spezies in der Gegenwart eines Silikabinders depolymerisierten, was zu einem Al-Transfer während der hydrothermalen Behandlung der Zeolithe führte [211]. Ebenso stellten Wu *et al.* fest, dass der Silikabinder bei Silika-gebundenen ZSM-5-Zeolithen mit EFAl-Spezies reagiert und so LAZ abbaut aber BAZ generiert [206]. Allerdings stellten die Autoren die Hypothese auf, dass dieser Effekt durch den Na-Gehalt des verwendeten kolloidalen Silikapräkursors (Ludox[®] HS40) aufgehoben wird. Dieses Konzept wurde durch Arbeiten von Lee *et al.* untermauert, wo die Verwendung desselben kolloidalen Silikapräkursors zur Neutralisation starker Säurezentren und Bildung zusätzlicher mittelstarker Säurezentren führte [77]. In der Tat kann eine mögliche Interaktion zwischen Silikabinder und EFAl-Spezies bzw. Gitterdefekten den Gehalt stark azider Zentren erhöhen. Gélín *et al.* wiesen nach, dass Si-Migration aus einem Silikabinder in das Zeolithgefüge während der Kalzinierung Gitterdefekte heilen kann [212]. Dies ist in Übereinstimmung mit einer späteren Studie von Noronha *et al.*, die die Bildung zusätzlicher Si(OH)Al-Gruppen im Gitter auf Kosten von Al-OH-Spezies beobachteten [213].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sowohl Silika- als auch Aluminabinder einen gewissen aziditätserhöhenden Effekt auf die Zeolithkomponenten haben, sei es durch die Bildung zusätzlicher Zentren oder die Heilung von Defekten. Jedoch herrscht letztlich Unklarheit über die Lokalisierung und katalytische Wirkung der zusätzlichen Säurezentren, da auf Effekte wie Kristallgröße (Anteil der äußeren Oberfläche), ursprünglichen Al-Gehalt und das mögliche Vorliegen von Stofftransportlimitierungen bei Testreaktionen nicht immer näher eingegangen wurde.

2.5 MTH- und DTH-Prozesse

In diesem Abschnitt sollen technisch umgesetzte Verfahren für die Umwandlung von Methanol bzw. DME zu Kohlenwasserstoffen (sog. MTH- bzw. DTH-Verfahren, vgl. Abschnitt 1.1) vorgestellt werden. Die primären Zielprodukte sind hierbei meist Olefine (engl. *Methanol To Olefins*, MTO, bzw. *Dimethyl ether To Olefins*, DTO) und/oder synthetische Benzinkomponenten (MTG bzw. DTG). Abschnitt 2.5.1 gibt dabei einen Überblick über die Historie derartiger Prozesse und stellt die industriell bzw. auf Demonstrationsskala umgesetzten Verfahren vor. Als Rohstoffe dienen hier jeweils die fossilen Energieträger Erdgas und Kohle, welche in einer Vorstufe über Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) zu Methanol oder DME als Edukte der hier betrachteten Synthesen umgewandelt werden. In Abschnitt 2.5.2 werden dann Ansätze, derartige Prozesse auf Basis erneuerbarer Energien und nachwachsender Rohstoffe umzusetzen, aufgezeigt. Auch hier liegt der Fokus auf Projekten, die erfolgreich auf der Pilot- oder Demonstrationsskala realisiert wurden.

2.5.1 Geschichtlicher Hintergrund und industriell realisierte Prozesse

Nach der Entwicklung des Zeolithen ZSM-5 (Abschnitt 2.2.1) forschten innerhalb der *Mobil Oil Corporation* Ende der 1960er-Jahre zwei Forschungsgruppen an dessen katalytischer Anwendung: Erstens für die Herstellung von Ethylenoxid und zweitens für die Alkylierung von *i*-Butan, jeweils mittels Methanol. Dabei wurde unabhängig voneinander festgestellt, dass statt der eigentlichen Zielprodukte jeweils ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch aus Paraffinen und Aromaten aus Methanol gebildet wurde [27]. Diese zufällige Entdeckung der MTH-Technologie (engl. *Methanol To Hydrocarbons*) zog insbesondere im Zuge der Ölkrisen in den 1970er-Jahren eine intensive technologische Entwicklung nach sich. Da Verfahren für die Erzeugung von Methanol über Synthesegas aus Erdgas (Dampfreformierung, engl. *Steam Reforming*) und Kohle (Vergasung) bereits vorhanden waren, wurden derartige Ansätze als vielversprechende Alternativen zu erdölbasierten Raffinerieprozessen und zu den auf Kohle basierten Fischer-Tropsch- und Bergius-Verfahren für die Herstellung synthetischer Kraftstoffe und Chemikalien gesehen [24].

2.5.1.1 Das (Exxon-)Mobil Festbett-MTG-Verfahren

In der Folge kommerzialisierte *Mobil* das MTG-Verfahren im Jahre 1979 mit dem Bau einer entsprechenden Anlage in Motunui, Neuseeland (Abbildung 2.8). Diese ging zwischen 1985 und 1986 in Betrieb und erzeugte aus lokal verfügbarem Erdgas, welches mittels des ICI Niederdruckprozesses zu Methanol umgewandelt wurde, Benzin mit einer Kapazität von ca. 570 kt a^{-1} (14500 barrel pro Tag) [214]. Dies deckte ca. ein Drittel der lokalen Benzinnachfrage. Ende der 1990er-Jahre wurde der MTG-Teil der Anlage jedoch stillgelegt, da dieser infolge des sinkenden Erdölpreises bei gleichzeitig steigendem Methanolpreis nicht mehr rentabel war [27]. Der Methanolteil der Anlage ist nach einer zwischenzeitlichen Unterbrechung zwischen 2004 und 2006 noch heute in Betrieb [215].

Der Prozess ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt [26]. Zunächst wird das eingesetzte Rohmethanol (17 % Wasser) in einem adiabatisch betriebenen Festbettreaktor an einem schwach-sauren Aluminiumoxid-Katalysator bei $310 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Gleichgewichtsmischung aus DME, Methanol und Wasser umgesetzt. Dieses Gemisch wird anschließend mit Kreislaufgas vermengt. Es folgt die vollständige Umsetzung des Methanols und DME an vier parallel betriebenen ZSM-5-Festbettreaktoren (28 t Katalysator pro MTG-Reaktor [216]) mit einer adiabatischen Temperaturerhöhung von ca. $360 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $410 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Druck von ca. 21 bar. Da der ZSM-5-Katalysator hier über einen Zeitraum von mehreren Wochen reversibel deaktiviert, wird ein fünfter Reaktor immer im Wechsel regeneriert.¹⁶

¹⁶ In Berichten über den Betrieb der neuseeländischen MTG-Anlage finden sich Angaben von bis zu 9 Regenerationszyklen pro Reaktor und Jahr [214]. Es wird berichtet, dass die Gesamtlebensdauer des ZSM-5-Katalysators dabei größer als die ursprünglich geplanten zwei Jahre war [25, 214].

In der anschließenden Produktseparation wird das Rohbenzin von Prozesswasser und Kreislaufgas getrennt. Bei Letzterem handelt es sich um leichte Kohlenwasserstoffe, H_2 , CO und CO_2 . Über die Kreislaufführung erfolgt die Temperaturkontrolle in den MTG-Reaktoren.¹⁷ Zuvor wurde in einer Demonstrationsanlage ein relativ hohes Kreislaufverhältnis von ca. 9 als optimal identifiziert. Dies ist vermutlich wichtig für die Verschiebung der Prozessselektivität zu teilweise unter 30 % Aromaten in der finalen Benzinfraktion [24]. In den nachfolgenden Destillationsstufen erfolgt eine Auftrennung von Ethan, LPG (Propan und Butan, engl. *Liquified Petroleum Gas*), Leicht- und Schwerbenzin. Das Schwerbenzin (Siedeschnitt $\geq 177\text{ °C}$) wird zusätzlich einer abschließenden chemischen Behandlung unterworfen, um insbesondere den darin enthaltenen Anteil von Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol, ca. 5,5 % im Rohbenzin) zu verringern [27]. In Fahrzeugstudien wurde festgestellt, dass Durol mit seinem Schmelzpunkt von 79 °C ab einem Anteil von 4 % im fertig abgemischten Kraftstoff bei kalten klimatischen Bedingungen unter Umständen Probleme in den Einspritzsystemen von Ottomotoren verursachen kann. Anteile von unter 2 % waren unproblematisch [27]. Insgesamt werden so auf wasserfreier Basis¹⁸ typischerweise Ausbeuten von 87 % Benzin, 11 % LPG und 2 % Gas (Ethan) erzielt [217].

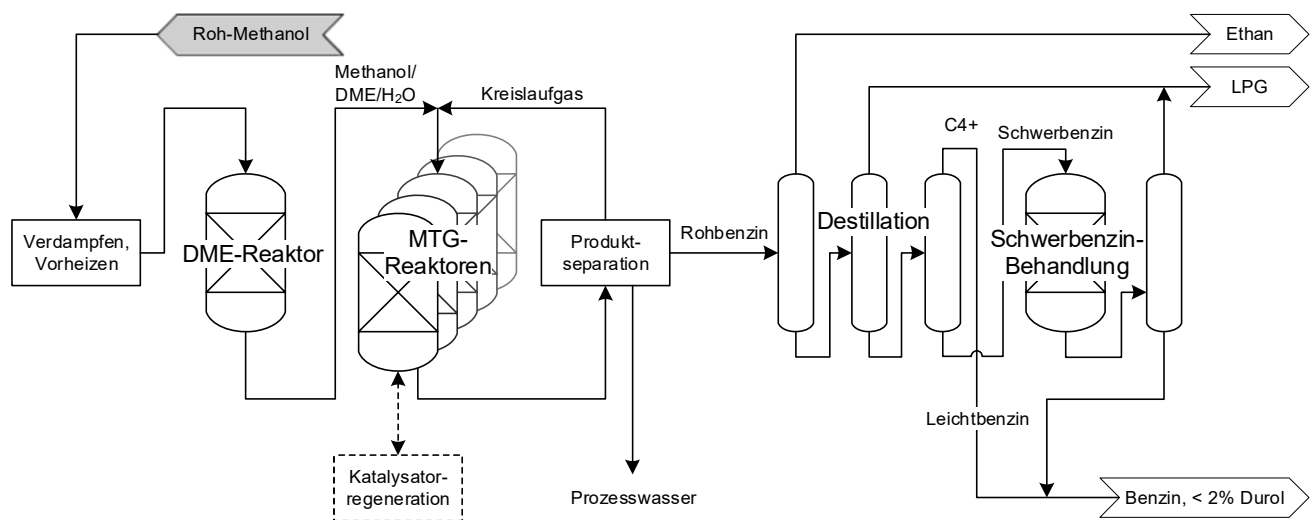


Abbildung 2.8: Prozessschema des in Neuseeland realisierten *Mobil* Festbett-MTG-Verfahrens (Abbildung modifiziert nach [26])

Die MTG-Technologie wurde Ende der 1990er-Jahre, mittlerweile von *ExxonMobil*, weiterentwickelt. Durch die Betriebserfahrung aus der neuseeländischen Anlage konnten verschiedene Verbesserungen bspw. hinsichtlich der Wärmekopplung und Verdichterleistung erzielt werden. Als erste Anlage der zweiten MTG-Generation ging im Juni 2009 eine Demonstrationsanlage auf Basis der Steinkohlevergasung in der Shanxi-Provinz in China, betrieben von der *Jincheng Anthracite Mining Group* (JAMG), mit einer Benzinkapazität von ca. 100 kt a^{-1} in Betrieb. Im Oktober 2011 begannen dann die gemeinsamen Planungen von *ExxonMobil* und JAMG für zwei großindustrielle auf Kohle basierten MTG-Anlagen mit einer kombinierten Benzinkapazität von ca. 1000 kt a^{-1} , beide ebenfalls in Shanxi [217]. Der Bau wurde 2014 begonnen [218]. Außerdem wurde die MTG-Technologie von *ExxonMobil* in jüngerer Zeit mehrfach lizenziert, u. a. 2012 für die erste kommerzielle biomassebasierte MTG-Anlage von *Sundrop Fuels* in Louisiana, USA, mit einer geplanten Benzinkapazität von 50 Mio. Gallonen pro Jahr (ca. 140 kt a^{-1}) [219]. Allerdings wurden die Pläne in Folge sinkender Erdölpreise und abnehmender finanzieller Förderung für Biokraftstoffe in den USA eingestellt [220].

¹⁷ Einstellung des Methanol/DME-Partialdrucks auf einige bar, um die freigesetzte Reaktionswärme zu kontrollieren.

¹⁸ Das eigentliche Hauptprodukt der MTH-Umwandlung ist Wasser mit einer Ausbeute von 56 % g/g bezogen auf das eingesetzte Methanol [26]. Alle in diesem Abschnitt angegebenen Selektivitäten und Ausbeuten sind auf wasserfreier Basis gerechnet.

2.5.1.2 Die Mobil Wirbelschicht-MTO- und MTO/MOGD-Verfahren

Schon sehr früh in der Entwicklung der MTH-Technologie wurde erkannt, dass kurzkettige Olefine eine wichtige Rolle als Zwischenprodukte einnehmen (Abschnitt 2.6). Deren Ausbeute lässt sich durch geeignete Wahl von Katalysator und Reaktionsbedingungen optimieren. Beispielsweise nimmt die Selektivität zu kurzkettigen Olefinen bei hohen Temperaturen (teilweise thermodynamisch bedingt) und niedrigen Drücken (kinetisch bedingt) deutlich zu [28]. Dieser Umstand führte zur Entwicklung des Wirbelschicht-MTO-Verfahrens (engl. *Methanol To Olefins*) durch *Mobil*. In den Jahren zwischen 1981 und 1984 wurde durch eine Kooperation von *Mobil*, Union Rheinische Braunkohle Kraftstoff AG und Uhde (heute *ThyssenKrupp Industrial Solutions*) eine Demonstrationsanlage (Kapazität 100 barrel pro Tag) in Wesseling für insgesamt 8600 Betriebsstunden betrieben. Diese verfügte über einen Wirbelschichtreaktor mit ZSM-5-Katalysator und konnte entweder im MTG- oder im MTO-Modus gefahren werden [27]. In der MTO-Betriebsweise (500 °C und 2,2 – 3,5 bar) wurden so Olefinausbeuten von bis zu 60 % mit Benzin als Nebenprodukt (36 % Ausbeute) erzielt [26]. Die Wirbelschicht-Technologie brachte hier zusätzliche Vorteile, wie eine bessere Temperaturführung und die Möglichkeit der kontinuierlichen Katalysatorregeneration [28].

Das MTO-Verfahren lässt sich auch mit einem weiteren Umwandlungsschritt an modifizierten ZSM-5-Katalysatoren koppeln (Abbildung 2.9). Dabei durchlaufen die produzierten kurzkettigen Olefine Oligomerisationsreaktionen in Festbettreaktoren, was zur Bildung höherer, verzweigter Olefine mit Kettenlängen von C5–C20 führt. Diese liegen im Siedebereich von Benzin und Mitteldestillat (Diesel). Die Dieselfraktion wird außerdem einer milden Hydrierbehandlung unterworfen, um die Doppelbindungen zu sättigen. Dieses sehr flexible Verfahren wird als *Mobil Olefin-to-Gasoline and Distillate*-Prozess bezeichnet (MOGD-Verfahren). Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet sich in [27, 221]. Der MOGD-Prozess wurde von *Mobil* 1981 mit einer Kapazität von 210 barrel pro Tag in deren Raffinerie in Paulsboro, USA, über eine Zeitspanne von 70 Tagen erfolgreich demonstriert [221].

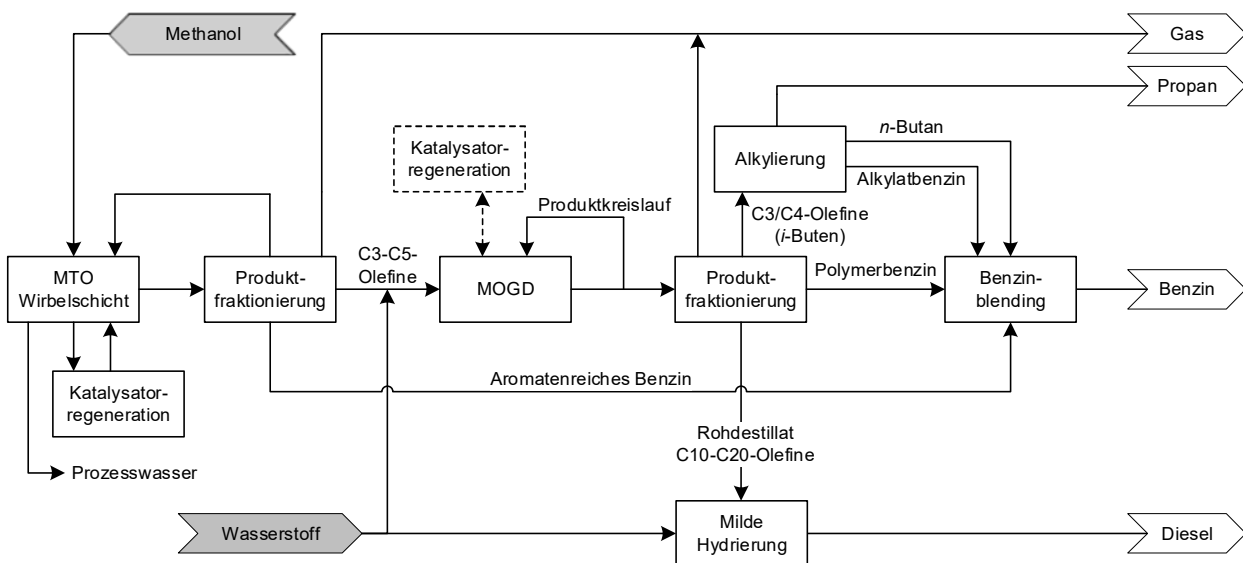


Abbildung 2.9: Prozessschema des kombinierten *Mobil* MTO/MOGD-Verfahrens (Abbildung modifiziert nach [26, 27, 221])

2.5.1.3 Das UOP/Hydro/Total MTO-OCP-Verfahren

Ein weiteres MTO-Verfahren wurde in den 1990er-Jahren in einer Kooperation von *Norsk Hydro* (heute als *Inovyn* Teil von *INEOS*) und *Honeywell UOP* (früher *Union Carbide*) entwickelt. Dabei kam ein zuvor von *Union Carbide* entwickelter H-SAPO-34-Katalysator, ein Siliziumalumphosphat vom Chabazit-Typ **CHA**, bei niedrigen Drücken (1 – 3 bar) und Temperaturen im Bereich 350 – 600 °C zum Einsatz. Da dieser unter den gewählten Bedingungen schnell deaktiviert, wurden für die kontinuierliche Katalysatorregeneration zwei gekoppelte Wirbelschichtreaktoren verwendet, der eigentliche MTO-Reaktor und ein Regenerator. In den Jahren 1994 bis 1995 wurde die Technologie in einer Demonstrationsanlage mit einer Kapazität von 0,5 – 0,75 t d⁻¹ in Prosgrunn, Norwegen, für 90 Tage erfolgreich getestet [222]. Dabei wurden Selektivitäten von bis zu 80 % Ethen und Propen bei nahezu vollständigem Methanolumsatz erzielt. Das Propen/Ethen-Verhältnis beträgt ca. 1, kann aber durch Anpassung der Reaktionsbedingungen flexibel eingestellt werden.

In der zweiten Generation des Verfahrens wurde der MTO-Schritt in einer Kooperation von UOP mit Atofina (heute *Total Petrochemicals*) mit einem Olefin-Cracking-Prozess (OCP) kombiniert, um die Propen-Ausbeute weiter zu steigern (Abbildung 2.10). Das OCP-Verfahren umfasst im Wesentlichen einen Festbettreaktor, in dem die im MTO-Schritt entstandenen C4-C6-Olefine an einem Zeolithkatalysator gespalten werden. Dadurch kann die kombinierte Ethen-Propen-Selektivität auf bis zu 90 % gesteigert werden, wobei sich das maximale Propen/Ethen-Verhältnis auf bis zu 2,1 erhöhen lässt [27]. Das Verfahren der zweiten Generation wurde 2009 in einer Demonstrationsanlage in Feluy, Belgien, mit einer Kapazität von 3,6 kt a⁻¹ realisiert [28]. Eine erste, im Jahr 2008 angekündigte Anlage in Lagos, Nigeria, mit einer geplanten Kapazität von 1300 kt a⁻¹ wurde nicht fertiggestellt [223, 224]. Im September 2013 ging dann tatsächlich die erste Anlage in Nanjing, China, in Betrieb (Kapazität von 295 kt a⁻¹) [225]. Seitdem hat *Honeywell UOP* den Prozess mehrfach in China lizenziert; u. a. wurde 2017 die bis dahin weltweit größte MTO-Einzelanlage mit einer Kapazität von 833 kt a⁻¹ in Lianyungang, Jiangsu, fertiggestellt [226].

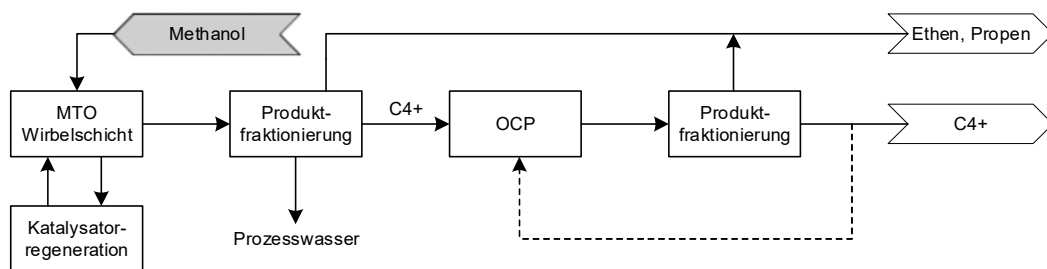


Abbildung 2.10: Prozessschema des kombinierten UOP/Hydro/Total MTO-OCP-Verfahrens (Abbildung modifiziert nach [28])

2.5.1.4 Das Lurgi MTP-Verfahren

Im Jahre 2004 entwickelte Lurgi (heute *Air Liquide Global E&C Solutions*) das MTP-Verfahren (engl. *Methanol To Propylene*, Abbildung 2.11) [227, 228]. Ziel war es in einem Prozess des MTO-Typs, die Propen-Ausbeute an H-ZSM-5-Katalysatoren zu maximieren. Hier wird wie im *Mobil* MTG-Verfahren (vgl. Abschnitt 2.5.1.1) der Ausgangsstoff Methanol zunächst in einem adiabatisch betriebenen Festbettreaktor zu einem Gleichgewichtsgemisch aus Methanol, DME und Wasserdampf umgesetzt. Dieses wird in mehrere Teilströme aufgeteilt. Der Hauptteil wird zusammen mit im Kreislauf geführtem Prozessdampf (0,5 – 1,0 kg/kg_{Methanol}) und Olefinen bei ca. 1,5 bar von oben in den MTP-Reaktor geleitet. Dieser enthält eine Serie von fünf bis sechs adiabatisch betriebenen H-ZSM-5-Festbetten mit Zwischenkühlung. Letztere wird durch Einleitung kleiner Teilströme des Eduktgemisches erreicht. Die Temperaturkontrolle auf 400 – 450 °C vor jeder Festbettstufe maximiert dabei zusammen mit der Verdünnung mit Prozessdampf und mit der Kreislaufführung von Ethen, Butenisomeren und höheren Olefinen die Propen-Ausbeute des Prozesses. Eine derartige Anlage umfasst drei gleiche, parallele MTP-Reaktoren, wovon stets ein Reaktor im Wechsel regeneriert wird. Dabei werden Koksablagerungen mit verdünnter Luft schonend abgebrannt, was nach ca. 500 – 600 Betriebsstunden notwendig ist [228].

Ab Januar 2002 wurde in Tjelderbergodden, Norwegen, in einer Kooperation von Lurgi, Statoil und Borealis eine MTP-Pilotanlage für insgesamt 11000 Betriebsstunden betrieben. Die erste kommerzielle MTP-Anlage wurde im Jahre 2010 mit einer Propenkapazität von 500 kt a⁻¹ von der *Shenhua Ningxia Coal Industry Group* (SNCG) in Ningdong, Ningxia, China, in Betrieb gesetzt [228]. Dabei entstehen als Nebenprodukt 185 kt a⁻¹ Benzin [28]. Seitdem wurden zwei weitere ähnlich große MTP-Anlagen von Lurgi in China lizenziert bzw. in Betrieb genommen [229]. Im März 2015 angekündigte Pläne für eine Kooperation mit BASF für eine erdgasbasierte MTP-Anlage mit einer Kapazität von 475 kt a⁻¹ in Freeport, Texas, USA, wurden allerdings im Juni 2016 aufgeschoben [230].

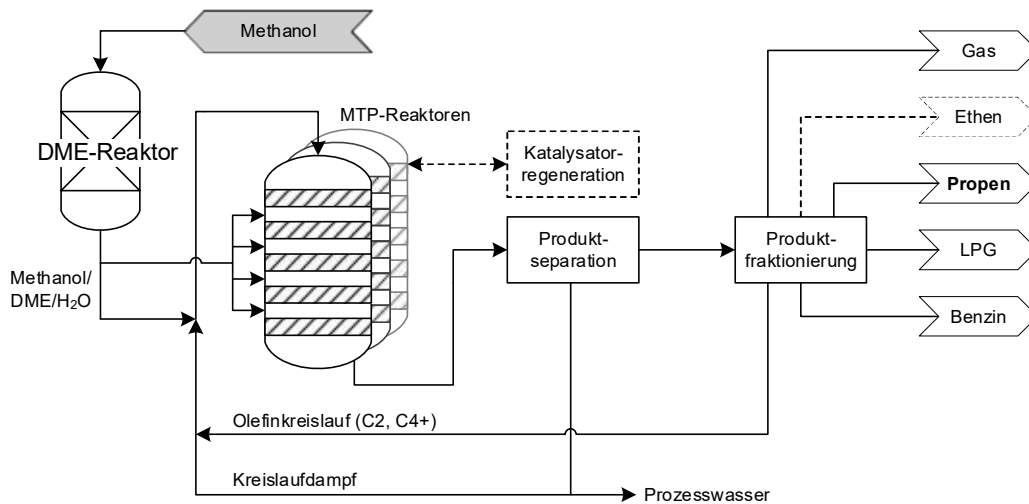


Abbildung 2.11: Prozessschema des Lurgi MTP-Verfahrens (Abbildung modifiziert nach [228])

2.5.1.5 Das DICP DMTO-Verfahren und weitere chinesische Entwicklungen

Ähnlich dem in Abschnitt 2.5.1.3 vorgestellten MTO-OCP-Verfahren wird H-SAPO-34 als Katalysator in einem Wirbelschicht-Prozess verwendet, der am Dalian-Institut für Chemische Physik (DICP) in China entwickelt wurde. In dem sog. DMTO-Verfahren wird die Fraktion der C4+-Olefine, zumindest in der zweiten Verfahrensgeneration, mit bis zu 60 % in einen Wirbelschichtcracker zurückgeführt (Abbildung 2.12) [231]. Dieser verwendet außerdem den gleichen Katalysator wie der DMTO-Schritt und ist daher auch an denselben Wirbelschichtregenerators gekoppelt. Die kombinierte Ethen-Propen-Selektivität erreicht Werte von bis zu ca. 86 %. Der Bau einer Demonstrationsanlage der ersten Generation (Kapazität 10 kt a⁻¹) begann im August 2004, welche dann bis Juni 2006 für knapp 1200 Betriebsstunden zum Einsatz kam. Es folgte eine rasante Entwicklung. Im August 2010 wurde auf Basis des DMTO-Verfahrens in Baotou, China, die weltweit erste kommerzielle MTO-Anlage auf Basis von Steinkohle mit einer Kapazität von 600 kt a⁻¹ in Betrieb genommen. Nach eigenen Angaben hat DICP die Technologie bereits 23 mal für eine Gesamtproduktionskapazität von 11000 kt a⁻¹ Ethen und Propen lizenziert, wovon bis zum Jahr 2017 schon elf Anlagen mit einer gemeinsamen Kapazität von mehr als 5600 kt a⁻¹ in Betrieb waren [231].

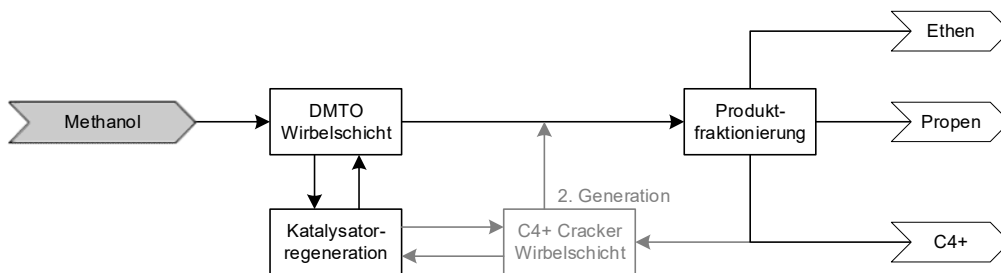


Abbildung 2.12: Prozessschema des DICP DMTO-Verfahrens (1. und 2. Generation) [231]

Weitere chinesische Entwicklungen umfassen das FMTP-Verfahren (engl. *Fluidized Methanol To Propylene*) der Tsinghua Universität, bei dem ebenfalls SAPO-18/34-Katalysatoren in einer Wirbelschicht eingesetzt werden, und das SMT0-Verfahren der Sinopec Gruppe (*China Petrochemical Corporation*). Beide wurden nach Angaben des DICP auf halbindustriellen Maßstab demonstriert (30 kt a^{-1} bzw. 200 kt a^{-1}) [231].

2.5.1.6 Das Haldor Topsøe TIGAS-Verfahren

Einen Ansatz, der direkt von Synthesegas ausgeht, liefert das von Haldor Topsøe entwickelte TIGAS-Verfahren (engl. *Topsøe Integrated Gasoline Synthesis*, Abbildung 2.13). Dabei werden die kombinierte Synthese von Methanol und DME und die anschließende Benzinsynthese (jeweils Festbettreaktoren) in einen einzelnen Synthesekomplex integriert. Dies steigert die Effizienz des Prozesses: Erstens wird die zwischenzeitliche Kondensation und energieintensive Verdampfung des Methanols vermieden. Zweitens lassen sich durch die kombinierte Methanol/DME-Synthese, thermodynamisch bedingt, höhere Umsätze erreichen, was den Kreislaufstrom an nicht umgesetztem Synthesegas verringert.

Das TIGAS-Verfahren wurde in den 1980er-Jahren in einer Pilotanlage (Benzinkapazität 1 t d^{-1}) in Houston, Texas, USA, erfolgreich demonstriert. Im August 2014 begannen die Planungen für eine erste großindustrielle TIGAS-Anlage bei Aşgabat, Turkmenistan. Diese ging Anfang 2019 mit einer Benzinkapazität von ca. 600 kt a^{-1} ($15500 \text{ barrel pro Tag}$) in Betrieb [232]. Die Benzinausbeute beträgt dabei 85 % mit 11 – 13 % LPG als Nebenprodukt.

Bei dem von *Primus Green Energy* entwickelten STG+-Prozess handelt es sich um ein sehr ähnliches Verfahren, das jedoch über eine integrierte Durol-Reduktion vor der Produktfraktionierung verfügt [233]. Eine entsprechende kommerzielle Demonstrationsanlage (Benzinkapazität $2000 \text{ barrel pro Tag}$) wurde in Hillsborough, New Jersey, USA, seit November 2013 für inzwischen mehr als 10000 Stunden betrieben [234]. Ursprünglich waren für die Demonstrationsanlage Holzpellets als Einsatzstoff geplant, aus Kostengründen wurde stattdessen jedoch erdgasbasiertes Synthesegas verwendet. Inzwischen ist in Texas, USA, eine zweite STG+-Anlage mit einer auf Erdgas basierenden Benzinkapazität von $2800 \text{ barrel pro Tag}$ geplant [235].

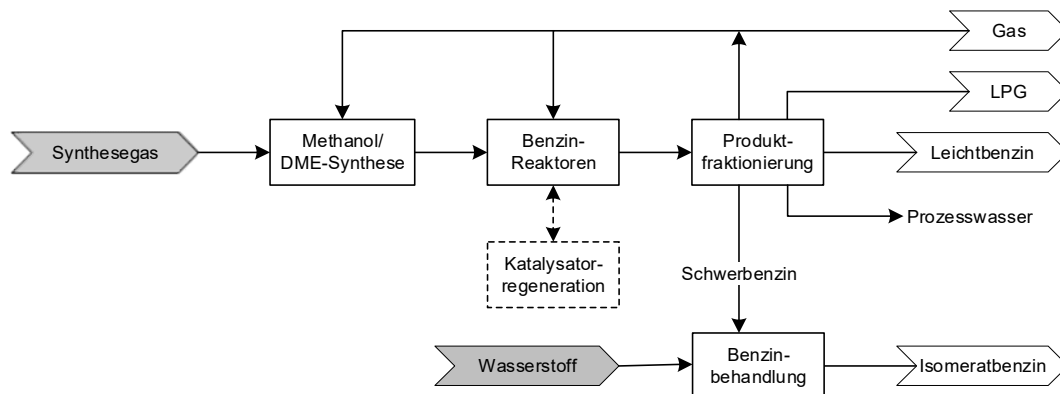


Abbildung 2.13: Prozessschema des Haldor Topsøe TIGAS-Verfahrens (Abbildung modifiziert nach [28, 232])

2.5.2 Das bioliq[®]-Verfahren und ähnliche nicht-fossile Demonstrationsprojekte

Im Zuge der Energiewende haben Verfahren für die Herstellung fortschrittlicher, flüssiger Biokraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen (engl. *Biomass To Liquids*, BTL) zunehmenden Stellenwert für den Rohstoffwandel im Mobilitätssektor (vgl. Abschnitt 1.1). In einer Kooperation mit dem *U.S. Department of Energy* und anderen Partnern wurde für einen derartigen Ansatz das Haldor Topsøe TIGAS-Verfahren (Abschnitt 2.5.1.6) in einer Demonstrationsanlage (Kapazität $23 \text{ barrels pro Tag}$) für die Benzinsynthese aus Biomasse eingesetzt. Die Anlage wurde bei *Green Thumb Industries* (GTI) in Des Plaines, Illinois, USA, errichtet und produzierte 2013 und 2014 in drei Versuchskampagnen rund 10000 Gallonen Benzin (ca. 37850 L) aus Holz. Das Produkt wurde zu 50 % mit konventionellem Benzin gemischt, anschließend erfolgreich in Flottenversuchen getestet und 2015 von der *U.S. Environmental Protection Agency* als Ottokraftstoff zugelassen [236]. Die Kosten wurden auf $0,68 \text{ US\$ L}^{-1}$ geschätzt [237, 238].

Einen dem TIGAS-Verfahren ähnlichen Ansatz verfolgt die Firma Chemieanlagenbau Chemnitz (CAC), die am Bau der bioliq[®]-Pilotanlage des KIT beteiligt war (s. u.) [22], mit dem STF-Verfahren (engl. *Syngas To Fuel*, Abbildung 2.14). Seit Juni 2010 betreibt CAC in Kooperation mit der TU Bergakademie Freiberg eine entsprechende Demonstrationsanlage. Diese hat eine Benzinkapazität von 120 L d⁻¹. Als Einsatzstoff dient hier Synthesegas, welches in Kooperation mit *Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe* mittels Elektrolyse aus erneuerbarem Strom aus Wasserkraft erzeugt werden kann. Es handelt sich also nicht um ein BTL-, sondern ein sog. PTX-Verfahren (engl. *Power To X*). X steht in diesem Fall für Benzin, engl. *gasoline* [239]. Eine wichtige Besonderheit des STF-Verfahrens ist, dass sowohl Methanol- als auch Benzinsynthese jeweils in isotherm betriebenen, Siedewasser-gekühlten Festbettreaktoren ($\Delta T < 5$ K) durchgeführt werden. Für den Methanolschritt kommt dafür ein kommerzieller Cu/Zn-Katalysator und für den Benzinschritt ZSM-5-Granulate zum Einsatz [240]. Ende 2019 gab CAC bekannt, dass so bereits 12 t Benzin produziert wurden [239] und dass nach ersten Motortests des Kraftstoffs [241] nun Testungen in Automobilflotten geplant sind [242].

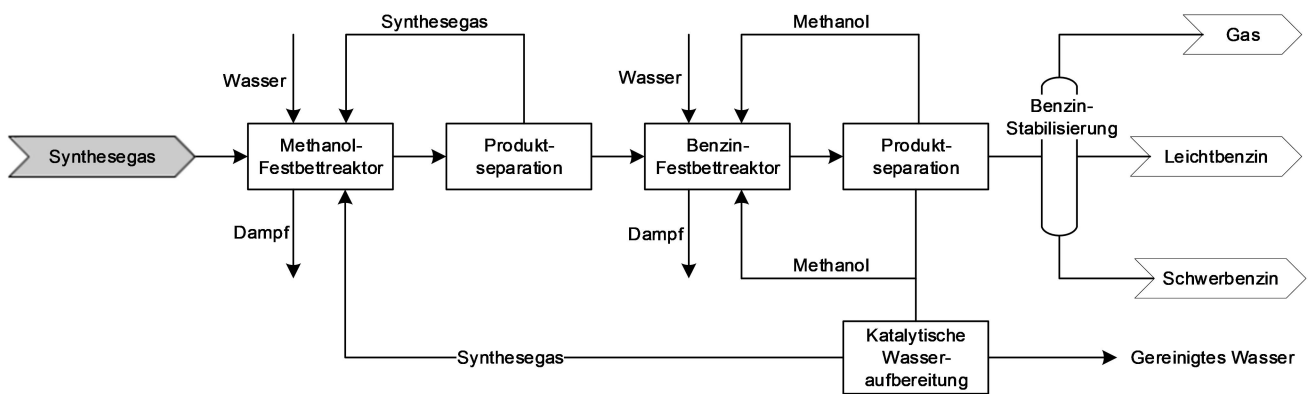


Abbildung 2.14: Prozessschema des CAC STF-Verfahrens (Abbildung modifiziert nach [240, 241])

Ein weiteres BtL-Verfahren ist der bioliq[®]-Prozess des KIT (Abbildung 2.15). Dieses bietet hinsichtlich der Nutzung trockener Biomasse mit niedrigem kommerziellem Wert, welche nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion steht, mehrere thermodynamische und prozesstechnische Vorteile (vgl. Abschnitt 1.1) In diesem Konzept wird biomassestämmiges Synthesegas für eine einstufige DME-Synthese eingesetzt. Anschließend erfolgt die Umsetzung von DME zu Benzinkomponenten in einem ZSM-5-Festbettreaktor (engl. *Dimethyl Ether To Gasoline*, DTG). Nicht umgesetztes Synthesegas wird nach der Produktseparation rezykliert. Der bioliq[®]-Prozess wird am KIT seit 2014 in einer Pilotanlage (Auslegungskapazität 100 L h⁻¹ Benzin) betrieben und erforscht. Die bioliq[®]-Pilotanlage bildet die komplette Prozesskette von Biomasse zu Benzin ab. Versuchskampagnen finden mehrmals pro Jahr statt [20-22]. Der geschätzte energetische Wirkungsgrad des Gesamtverfahrens beträgt 38 ± 5 % und die kalkulierten Kosten des hergestellten Benzins ca. 1,00 – 1,80 € L⁻¹ [21].

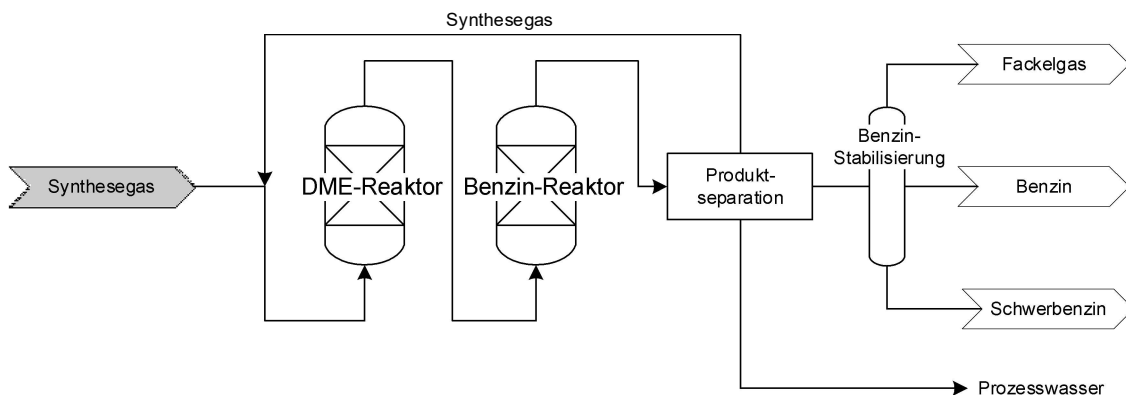


Abbildung 2.15: Prozessschema der Synthesestufe des KIT bioliq[®]-Verfahrens (Abbildung modifiziert nach [21])

2.6 Reaktionsschritte und mechanistische Aspekte

Bei MTH- und DTH-Umwandlungsprozessen laufen eine Reihe von Reaktionen teilweise nacheinander, jedoch meist gleichzeitig ab. Diese sollen im Folgenden vorgestellt werden.

2.6.1 Das Methanol-DME-Gleichgewicht

Zunächst findet immer die säurekatalysierte Gleichgewichtsreaktion zwischen Methanol, DME und Wasser statt (Gleichung (2.2)).



Wird, wie in dieser Arbeit, DME als Ausgangsstoff verwendet, ist auch die Rückreaktion möglich. Außerdem kommt es durch die Methylierung der Kohlenwasserstoffprodukte mit DME zur Bildung von Methanol (vgl. Abschnitt 2.6.3), was entweder selbst weitere Methylierungsreaktionen eingeht oder gemäß Gleichung (2.2) zu DME dehydratisiert wird. Die Lage des Gleichgewichts wird dabei sowohl von der Temperatur als auch durch den Anteil des ebenfalls vorhandenen Wassers beeinflusst (Abbildung 2.16) [243]. Der Reaktordruck beeinflusst den Gleichgewichtsumsatz hingegen nicht, da es sich um eine volumenkonstante Reaktion handelt.

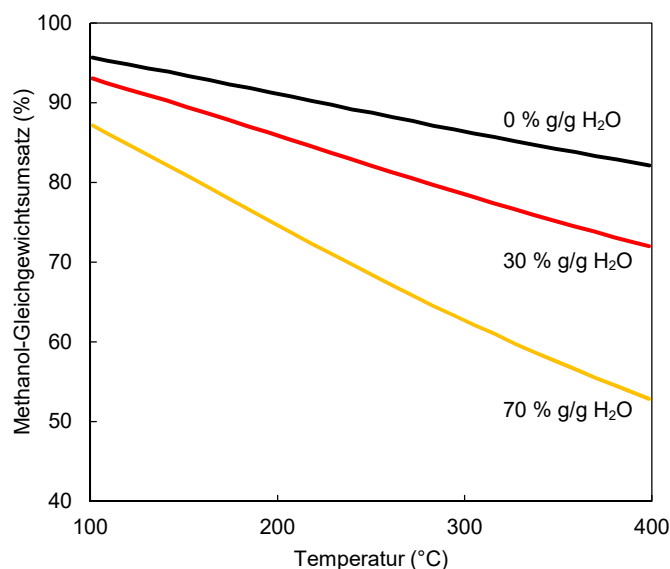


Abbildung 2.16: Gleichgewichtsumsatz der Reaktion von Methanol zu DME als Funktion der Temperatur und des Wassergehalts des eingesetzten Methanols (Abbildung modifiziert nach [243])

2.6.2 Bildung der ersten C-C-Bindung, Induktionsphase und Autokatalyse

Die Bildung der ersten C-C-Bindung aus Methanol bzw. DME ist eine akademisch sehr interessante Fragestellung. Der genaue Mechanismus wurde über Jahrzehnte kontrovers diskutiert, wobei eine Reihe an Zwischenprodukten in Erwägung gezogen wurden. Beispiele sind Carbokationen, Carbene und freie Radikale. In Summe wurden in der wissenschaftlichen Literatur mehr als 20 unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen, welche in der Regel Ethen als erstes Produkt annehmen. Einen Überblick über diese historische Entwicklung findet sich in [28] und dort zitierten Übersichtsartikeln. Kürzlich zeigten theoretische Berechnungen, die von Plessow *et al.* am IKFT durchgeführt wurden, dass die Bildung der ersten C-C-Bindung trotz hoher Aktivierungsenergien [244] mit großer Wahrscheinlichkeit über die Dehydrierung von Methanol zu CO, gefolgt von dessen Methylierung zu Methylacetat an den BAZ des Zeolithen, abläuft (vgl. Abbildung 2.17) [245]. Dieser Mechanismus wurde zuvor bereits auf Basis experimenteller Beobachtungen von Chowdhury *et al.* und Liu *et al.* vorgeschlagen [246-248].

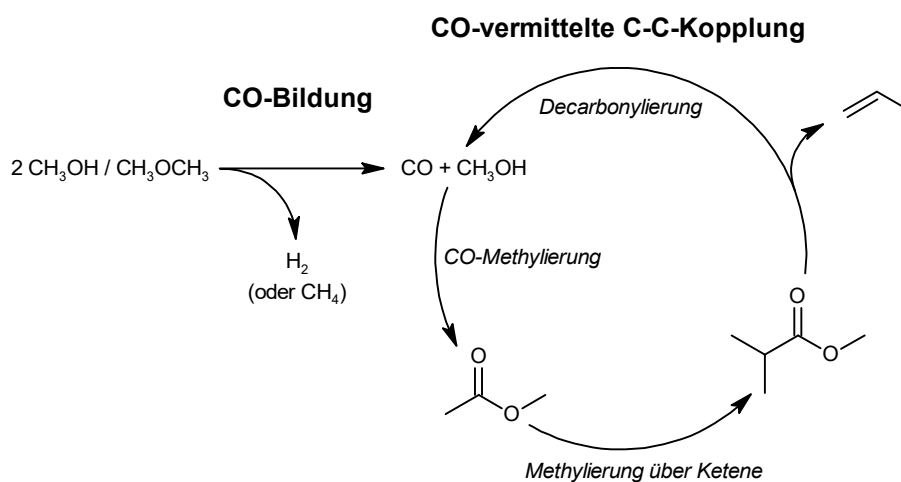


Abbildung 2.17: Der auf Basis theoretischer Berechnungen vorgeschlagene Mechanismus der ersten C-C-Bindungsbildung bei der MTH- bzw. DTH-Umwandlung über CO-Bildung und CO-vermittelte C-C-Kopplung (Abbildung modifiziert nach [245])

Dies führt in der Folge zur Bildung der ersten Olefine, neben Propen auch Ethen und *i*-Buten, welche dann als Co-Katalysatoren die Umsetzung von Methanol bzw. DME zu weiteren Olefinen katalysieren [245]. Dadurch wird der Umsatz von DME bzw. Methanol zunehmend beschleunigt, bevor dieser einen stationären Wert erreicht. Dies wird als (kinetische) Induktionsphase bezeichnet. Dabei wurde die autokatalytische Wirkung von Olefinen und anderen Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexanol, Toluol oder *p*-Xylol schon früh in der Entwicklung der MTH-Verfahren erkannt [249-252]. Die Betriebsbedingungen haben großen Einfluss auf die Dauer der Induktionsphase. Langner beobachtete bei moderaten Temperaturen von 250 °C eine Induktionsphase von 1 – 2 Stunden [250]. Bei 370 °C steigt der Umsatz hingegen in weniger als 2 Sekunden auf einen stationären Wert [253].

2.6.3 Der Kohlenwasserstoff-Pool und das Dual-Zyklen-Konzept

Dahl und Kolboe entwickelten in den 1990er-Jahren maßgeblich die Idee, dass Kohlenwasserstoffspezies in den Zeolithporen autokatalytisch wirken und dass dabei Kettenwachstumsreaktionen durch wiederholte Methylierung und Abspaltung kurzkettiger Olefine (Ethen, Propen, *i*-Buten) parallel statt konsekutiv ablaufen [254-256]. Die Summe der in den Poren vorhandenen Spezies wird hier als Kohlenwasserstoff-Pool bezeichnet. Die chemische Struktur der Pool-Spezies wurde dabei zunächst nicht weiter spezifiziert. Detaillierte experimentelle Untersuchungen mittels Isotopenmarkierung der Reaktanden, Analyse der in den Katalysatoren eingeschlossenen Substanzen, FTIR- und Raman-Spektroskopie sowie Festkörper-NMR führten, gestützt durch theoretische Berechnungen, in der Folge zur Weiterentwicklung des Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus zum Dual-Zyklen-Konzept nach Svelle, Bjørgen *et al.* [257, 258].

Der Mechanismus des Dual-Zyklus-Konzeptes für die Umsetzung von Methanol bzw. DME an H-ZSM-5 ist in Abbildung 2.18 dargestellt [28, 45]. Der Kohlenwasserstoff-Pool umfasst demnach eine ganze Reihe aromatischer und olefinischer Substanzen, welche an den BAZ der Zeolithstruktur kontinuierlich Umwandlungsreaktionen über zwei kommunizierende Zyklen durchlaufen. Durch die wiederholte Methylierung von Propen und weiteren kurzkettigen Olefinen werden im ersten Zyklus höhere Olefine (C₆+) gebildet.¹⁹ Letztere werden gespalten, wodurch wiederum Propen und andere niedrige Olefine entstehen. Somit beginnt der Zyklus erneut. Durch Ringschluss zu zyklischen Olefinen und zyklischen Alkanen (Naphthenen) gefolgt von Wasserstofftransfer-Reaktionen (präziser Hydridtransfer, kurz H-Transfer²⁰) entstehen Aromaten unter Bildung kurzkettiger Alkane, insbesondere Propan und *i*-Butan.

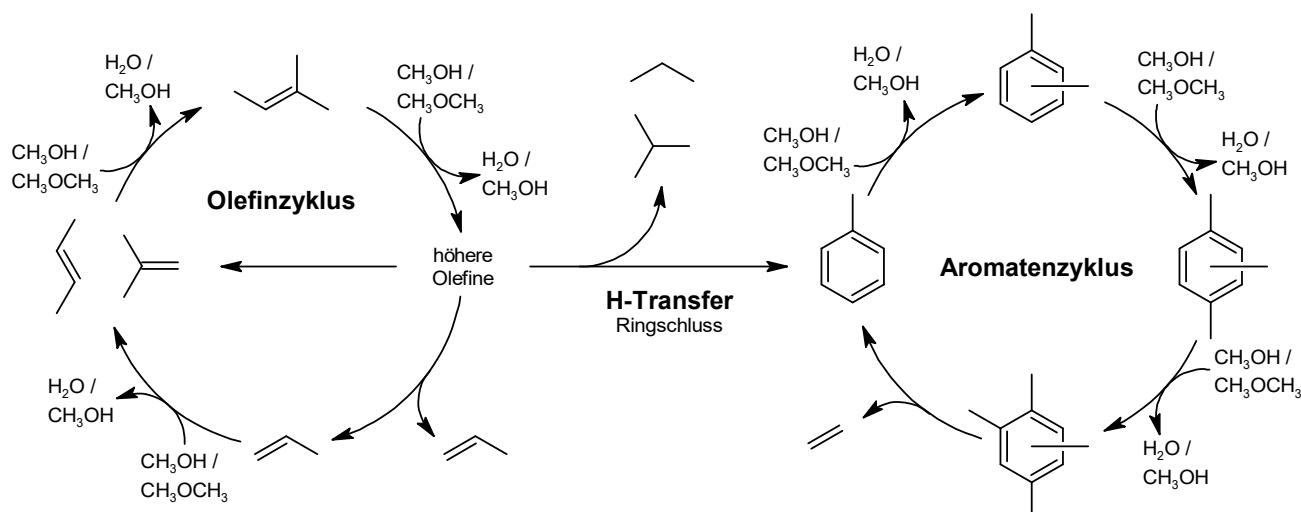


Abbildung 2.18: Mechanismus des Dual-Zyklus-Konzeptes für die Umsetzung von Methanol (CH₃OH) bzw. DME (CH₃OCH₃) zu Kohlenwasserstoffen an H-ZSM-5 (Abbildung modifiziert nach [28, 45])

Im zweiten Zyklus der wiederholten Methylierung einkerniger Aromaten sind Toluol, Xylole, Tri- und Tetramethylbenzole bzw. deren protonierte Varianten die entscheidenden Komponenten [258]. Aber auch Ethyl- und Propylbenzol werden gebildet. Unsubstituiertes Benzol entsteht hingegen nur in sehr geringen Mengen. Darüber hinaus spielen bei ZSM-5 Fünfring-Komponenten, insbesondere 1,3-Dimethylcyclopenten, eine Rolle in der MTH- bzw. DTH-Umsetzung [253, 261]. Eine weitere Besonderheit von ZSM-5 ist, dass im Gegensatz zu SAPO-34 und H-BEA Penta- und Hexamethylbenzol zwar an den Kreuzungspunkten der MFI-Kanäle gebildet werden, aber bezüglich der Methanolumsetzung nahezu inert sind [257, 258]. Die Bildung mehrkerniger Aromaten wie Naphthalin ist möglich, wird aber aus sterischen Gründen stark unterdrückt [262].

Im Aromatenzyklus entstehen kurzkettige Olefine hypothetisch durch zwei unterschiedliche Mechanismen: den Abschälmechanismus (engl. *paring mechanism*) und den Seitenkettenmechanismus (engl. *exocyclic side chain mechanism*). Ersterer geht auf Vorschläge von Sullivan *et al.* zurück [263]. Hier werden Alkylgruppen als kurzkettige Olefine von Methylbenzolen durch wiederholte Ringkontraktion zu Fünfringen und anschließende Ringexpansion zu Sechsringen abgespalten (Abbildung 2.19 links) [264, 265]. Der Seitenkettenmechanismus wurde zuerst von Mole *et al.* vorgeschlagen [252] und später von Haw *et al.* erweitert [266]. Hier sind die wesentlichen Schritte die Bildung einer exozyklischen Doppelbindung gefolgt von Methylierung sowie De-/Protonierung (Abbildung 2.19 rechts). Durch die Abspaltung der Seitengruppen als Ethen (sowie in geringerem Ausmaß Propen oder auch *i*-Buten) beginnt der Zyklus von Neuem. Spektroskopische Belege für den Ablauf des Seitenkettenmechanismus bei ZSM-5 wurden von Hunger *et al.* berichtet [267]. Für beide Pfade ist ein geminal (*gem*-) methylierter, protonierter Benzolring die entscheidende aktive Spezies, im Falle des ZSM-5 vermutlich das *gem*-Dimethylisomer des Pentamethylbenzeniumions [268].

¹⁹ Oligomerisierungsreaktionen der Olefine untereinander finden nur in sehr geringem Ausmaß statt, da die Methylierung mit Methanol bzw. DME dominiert [259].

²⁰ Molekularer Wasserstoff H₂ wird praktisch nicht gebildet [260].

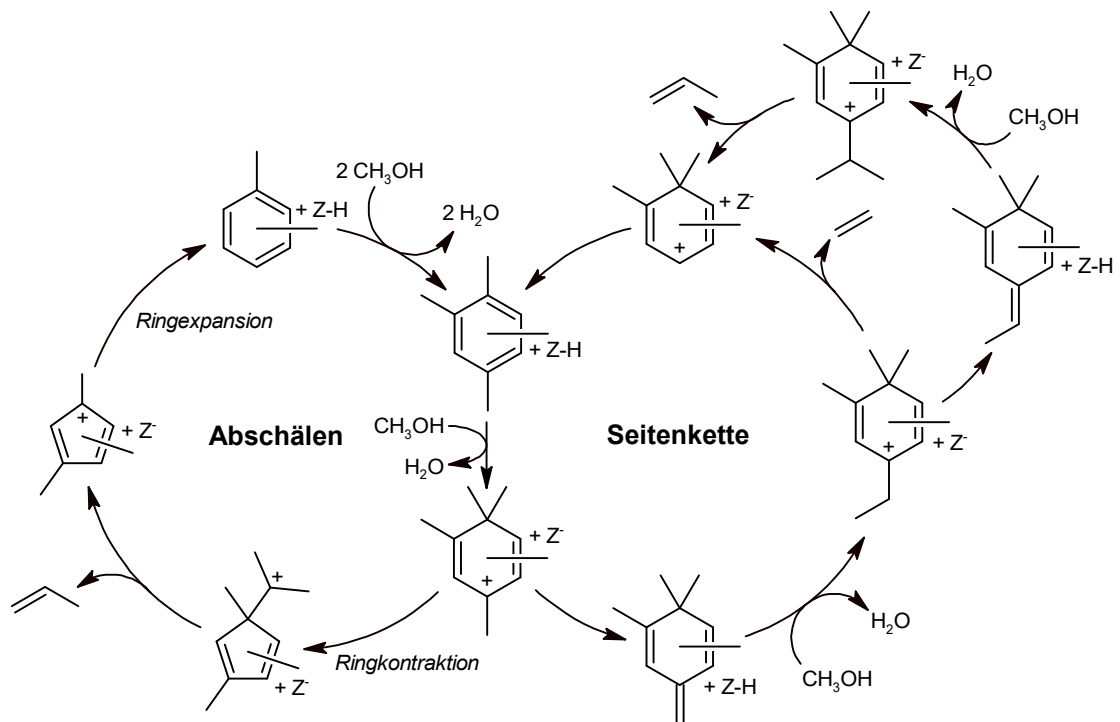


Abbildung 2.19: Abschäl- und Seitenkettenmechanismen der Olefinbildung im Aromatenzyklus an H-ZSM-5 (Abbildung modifiziert nach [269] mit dem *gem*-Dimethylisomer des Pentamethylbenzeniumions als zentraler aktiver Spezies). Die BAZ des Zeolithen sind hier vereinfacht als Z-H bzw. in ihrer deprotonierten Form als Z dargestellt.

Eine interessante Fragestellung ist, inwiefern sich bestimmte Reaktionen des Mechanismus des Dual-Zyklus-Konzeptes unterdrücken lassen, um die Selektivität von MTH- bzw. DTH-Prozessen gezielt zu steuern. So berichteten Liang *et al.*, dass an einem H-ZSM-5 mit erhöhter BAZ-Dichte an den Kanalkreuzungen der **MFI**-Struktur der Aromatenzyklus bevorzugt wurde, während an einem H-ZSM-5 mit vorrangiger Lokalisation der BAZ innerhalb der Kanäle mehr Produkte des Olefinzyklus gebildet wurden [270]. In ähnlicher Weise wird bei ZSM-22, welcher ausschließlich über gerade, eindimensionale 10-Ring-Kanäle verfügt, eine Unterdrückung des Aromatenzyklus und eine geringe Aktivität für die Spaltung höherer Olefine beobachtet. Dies führt zur Verringerung der Ausbeute an Ethen sowie zur selektiven Bildung verzweigter Olefine im Bereich C5+ [271-274]. ZSM-22 ist daher ein potenziell erfolgversprechender Zeolithtyp für die Produktion hochoktanigen, aromatenarmen Benzins aus Methanol bzw. DME [274]. Bei milder Reaktionstemperatur wird der Aromatenzyklus ebenfalls unterdrückt. So erhielten Iglesia *et al.* bei 180 – 220 °C und DME-Partialdrücken von 0,6 – 2,5 bar an H-**BEA** hohe Ausbeuten an verzweigten C4-C7-Paraffinen und -Olefinen [275, 276]. Allerdings ist die schnelle Deaktivierung der Katalysatoren durch „Verkokung“ (vgl. Abschnitt 2.6.4) bei diesen beiden Ansätzen eine große Herausforderung.

2.6.4 Katalysatordeaktivierung

2.6.4.1 Verkokung: Begriffsdefinition

„Koks“ wird häufig als Sammelbegriff für kohlenstoffhaltige Substanzen verwendet, welche sich auf oder in den Zeolithkristallen ablagern bzw. akkumulieren und dabei zu einer Abnahme der effektiven Aktivität führen, der sog. „Verkokung“ [216, 277]. Diese Definition schließt neben festen kohlenstoffreichen Ablagerungen, wie mehrkernigen Aromaten und graphitischen Strukturen [278], auch einfache Spezies wie einkernige Aromaten, Olefine, deren entsprechende protonierte Formen sowie auf der Oberfläche gebundene Methoxygruppen ein.²¹ Zum einen können von der externen Kristalloberfläche her Poreneingänge blockiert werden (engl. *pore blockage* oder *external coking*). Zum anderen können auch Koksspezies innerhalb der Zeolithporen (engl. *internal coking*) die Diffusion der Reaktanden behindern oder die sauren Zentren bedecken oder belegen (engl. *site coverage*).

2.6.4.2 Verkokung: Ablauf und Einflussfaktoren

Der Vorgang der Verkokung an ZSM-5-Katalysatoren in MTH-Prozessen ist Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Dabei herrscht bisher Uneinigkeit sowohl über die im Detail beteiligten Substanzen als auch über die Lokalisierung der Koksspezies. In manchen Arbeiten wird (fast) ausschließlich externe Verkokung beobachtet [258, 279, 280]. In anderen wird die interne Verkokung für die Deaktivierung verantwortlich gemacht [281, 282]. Teilweise wurden sogar keinerlei kohlenstoffhaltige Spezies auf der äußeren Zeolithoberfläche beobachtet [283] oder interne Verkokung kategorisch ausgeschlossen [258]. Langner schloss wiederum schon sehr früh [250], dass beide Vorgänge gleichzeitig ablaufen. Später beobachteten Mores *et al.*, dass die Verkokung in oberflächennahen Bereichen der ZSM-5-Kristalle beginnt, sich anschließend kleine Koksspezies gleichmäßig im Kristall aufbauen und größere Moleküle vor allem nahe der äußeren Oberfläche akkumulieren [284]. Darüber hinaus wurde berichtet, dass sich die externe Verkokung nach der vollständigen Füllung der Mikroporen fortsetzen kann [281].

Aus diesen gesammelten Ergebnissen lässt sich schließen, dass sowohl Zeolitheigenschaften, wie Azidität, Partikelgröße, Porenstruktur und Anteil der externen Oberfläche, als auch Reaktionsbedingungen, wie Methanolpartialdruck und Temperatur, den Mechanismus der Koksbildung stark beeinflussen. Da die Beobachtungen der oben genannten Studien unter gewissen Bedingungen gemacht werden, lassen sie nur sehr eingeschränkt Schlüsse auf ein universelles Verkokungsverhalten zu.

In Bezug die Reaktionstemperatur berichteten Schulz *et al.* analog zu früheren Beobachtungen von Langner [250], dass im Bereich zwischen 350 und 400 °C („*range of reanimation*“) höher aufgebaute Produkte (*i*-Propyldimethylbenzol, Ethyltrimethylbenzol) gespalten werden und eine Deaktivierung durch Blockierung der Mikroporen (*internal coking*) stark verlangsamt wird [262, 285]. Bei Temperaturen unter 350 °C ist dieser Mechanismus nur wenig ausgeprägt und der Katalysator lässt sich nach einer sehr schnellen Deaktivierung durch einfache Erwärmung unter Spülung mit Inertgas regenerieren [286]. Dabei werden die Koksspezies mobilisiert. ZSM-5-Katalysatoren kommt hier hinsichtlich einer langsamen Deaktivierung zugute, dass sie im Vergleich mit anderen mehrdimensionalen 10-Ring-Zeolithen über relativ kleine Hohlräume an den Kreuzungen der Kanäle verfügen, was die Bildung mehrkerniger Aromaten stark unterdrückt [287]. Oberhalb von 400 °C ist dann die externe Verkokung durch die Bildung fester, kohlenstoffreicher Substanzen der Hauptgrund für die Deaktivierung des Zeolithen [288].

Sehr früh wurde berichtet, dass eine erhöhte Säurezentrendichte (höherer Al-Gehalt bzw. geringeres Si/Al-Verhältnis) von ZSM-5-Katalysatoren zu einer schnelleren Deaktivierungsgeschwindigkeit bzw. Koksbildung in MTH-Prozessen führt [277, 289]. In der oben bereits erwähnten Studie von Mores *et al.* wurde gezeigt, dass dies aufgrund der Al-Zonierung (vgl. Abschnitt 2.3.3.3) sogar innerhalb einzelner ZSM-5-Kristalle der Fall ist [284]. Soll die Koksbildung bzw. Verkokungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Al-Zentrendichte untersucht werden, muss man daher auch die Kristallgröße und -morphologie sowie die Al-Verteilung in Betracht ziehen und idealerweise konstant halten.

²¹ Im Sinne der sprachlichen Einfachheit werden die genannten Spezies in dieser Arbeit ebenfalls unter dem Sammelbegriff „Koks“ zusammengefasst und ihr aktivitätsmindernder Effekt mit dem vereinfachenden Begriff „Verkokung“ bezeichnet. Dies geschieht in dem Bewusstsein, dass sich die Substanzen und ihre Effekte im Einzelnen ggf. stark unterscheiden.

2.6.4.3 Verkokung: Vergleich konventioneller und hierarchischer ZSM-5-Katalysatoren

Typisch für das Deaktivierungsverhalten von ZSM-5-Katalysatoren in MTH- und DTH-Prozessen ist der sog. „*Burning-Cigar*“-Effekt. Dabei bewegt sich eine schmale aktive Reaktionszone, ähnlich wie bei einer brennenden Zigarre, mit zunehmender Standzeit in axialer Richtung durch das Katalysatorfestbett. Dadurch breitet sich vom Reaktoreingang her eine stark verkokte, deaktivierte Katalysatorzone aus [262]. Bei rein mikroporösen ZSM-5-Katalysatoren beobachtet man in dieser Zone ein deutlich vermindertes Mikroporenvolumen bei starker Massenzunahme [290]. Alkalisch behandelte hierarchische ZSM-5 zeigt hingegen eine über das gesamte Katalysatorbett geringere mittlere Aktivität, sodass sich eine axial breitere Reaktionszone mit gleichmäßigerer Akkumulation von Koks ausbildet (homogenere Mikroporenvolumenreduktion, Massenzunahme und Aktivitätsabnahme) [290]. Dieser Effekt einer breiteren Reaktionszone an hierarchischen ZSM-5-Katalysatoren wurde von Zimmermann *et al.* in der DTG-Umwandlung anhand axialer Temperaturprofile ebenfalls beobachtet [68, 69].

2.6.4.4 Verkokung: Katalysatorregeneration

Die Deaktivierung durch Koks ist im Allgemeinen reversibel, was bei technischen Prozessen durch dessen Oxidation (Abbrand) während der Katalysatorregeneration gelöst wird (vgl. Abschnitt 2.5.1). Allerdings kommt es dabei unter Umständen zu einer permanenten Deaktivierung (Verlust an Kristallinität und Brønsted-Azidität) durch lokale Temperaturspitzen oder *Steaming* des Zeolithen mit während des Koksabbrandes gebildetem Wasserdampf (vgl. Abschnitt 2.3.2.1) [216, 291].²² Dieser Umstand unterstreicht die Wichtigkeit einer langsamen Katalysatordeaktivierung, d. h. einer möglichst geringen Frequenz der Regenerationszyklen.

2.6.4.5 Irreversible Formen der Katalysatordeaktivierung

Außerdem ist die irreversible Deaktivierung des Katalysators durch Verunreinigungen des eingesetzten Methanols, DME oder Synthesegases möglich („Katalysatorgifte“, z. B. H₂S, HCl, HCN). Diese können die permanente Neutralisierung oder Zerstörung der BAZ des Zeolithen bewirken – ein in der gängigen wissenschaftlichen Literatur wenig beachtetes Thema. In technischen Prozessen wird dies aber zusätzlich zur entsprechenden Aufreinigung der Edukte ggf. durch Additive in den Katalysatorkontakten adressiert. Sog. Passivatoren und Modifikationsmittel agieren dabei als Fallen für die permanent wirksamen Katalysatorgifte (vgl. Tabelle 2.1, Abschnitt 2.4).

²² Campbell *et al.* legten wie auch später Gayubo *et al.* Hinweise vor, dass *Steaming* nicht nur bei der Regeneration bzw. Kalzinierung sondern auch schon während MTH-Umwandlungen durch das dabei gebildete H₂O auftritt [292, 293]. Allerdings unterschieden sich die dadurch gebildeten EFAl-Spezies Campbell *et al.* zufolge von denjenigen, die bei der Kalzinierung entstanden [292].

3

METHODEN

3.1 Katalysatormaterialien und -präparation

3.1.1 Materialien

3.1.1.1 Ausgangszeolithe

In einer vorangegangenen Arbeit führte M. Zimmermann reaktionstechnische Untersuchungen zum DTG-Prozess an hierarchischen Zeolithpulvern inklusive einer detaillierten physikochemischen Charakterisierung der Katalysatoren durch [68]. Hier zeigten speziell die kommerziellen Zeolithpulver CBV5524G (Kürzel Z28, Zeolyst International) und CBV8014 (Kürzel Z40, Zeolyst International) nach einer Behandlung mit niedrigen bis mittleren molaren NaOH-Lösungen (0,05 M bzw. 0,3 M) ohne Zugabe eines porendirigierenden Agens vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich des Deaktivierungsverhaltens und der Selektivität zu flüssigen Kohlenwasserstoffen. Die Zeolithe Z28 und Z40 werden darüber hinaus in zahlreichen Veröffentlichungen, die sich mit Verfahren zur Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe (MTH-Prozesse) und/oder mit der Synthese und Charakterisierung hierarchischer Zeolithe beschäftigen, eingesetzt. Dies hat eine exzellente Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse mit der Literatur zur Folge. Diese H-ZSM-5-Pulver wurden vor diesem Hintergrund als Gegenstand der Untersuchungen gewählt. Zudem wurden entsprechende, kommerziell hergestellte Zeolithextrudate von Zeolyst International, CBV5524GCY(1.6) (Kürzel Z28-E) und CBV8014CY(1.6) (Kürzel Z40-E), als Referenzmaterialien herangezogen. Tabelle 3.1 zeigt Herstellerangaben zu den Eigenschaften der genannten Materialien.

3.1.1.2 Binder

Sowohl das Pseudoböhmit Pural[®] SB1 (Sasol) als auch das amorphe, pyrogene Siliziumoxid Aerosil[®] 150 (Evonik) wurden aufgrund ihrer hohen Reinheit als beispielhafte Vorläufer für γ -Al₂O₃- bzw. SiO₂-Binder untersucht. Ziel war es, Einflüsse [294] auf die Katalysatorazidität während der Formgebung zu minimieren (vgl. Abschnitt 2.4.3.2). Tabelle 3.2 fasst die Eigenschaften dieser Materialien zusammen.

3.1.1.3 Plastifizierhilfsmittel

Als Plastifizierhilfsmittel (vgl. Tabelle 2.1, Abschnitt 2.4) kam eine Hydroxyethylcellulose (HEC) von SE Tylose GmbH (Tylose H 200 YG4, < 4 % Asche) zum Einsatz. Hier waren vom Hersteller detaillierte Informationen zum Fließ- und Quellverhalten sowie vom Gehalt an Verunreinigungen gegeben (Tabelle 3.3). Für den SiO₂-Binder wurde zudem eine wässrige Lösung von 25 % NH₃ [295] verwendet.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der unbehandelten H-ZSM-5-Pulver und Referenzextrudate nach Herstellerangaben

Eigenschaft	CBV5524G (Z28)	CBV8014 (Z40)	CBV5524GCY(1.6) (Z28-E)	CBV8014CY(1.6) (Z40-E)
Zeolithtyp	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5
Charge	2493-98	2493-78	2439-138	2697-107
Si/Al (mol/mol)	29,0	42,6	2,6 ^a	2,7 ^a
Trocknungsverlust (% g/g)	4,0	6,9	6,2	2,2
Verunreinigungen (% g/g)	< 0,04 Na ₂ O	0,0 Na ₂ O	< 0,04 Na ₂ O	n.b. ^b
s_{BET} (m ² g ⁻¹)	437	480	384	390
Partikeldurchmesser	50,0 % < 5,2 μm	50,0 % < 1,9 μm	1,6 mm	1,6 mm
Kristallinität (%)	92	89	n.b. ^b	n.b. ^b
Schüttdichte (kg m ⁻³)	n.b. ^b	n.b. ^b	640	700
Bruchkraft ^c (kg mm ⁻¹)	n.b. ^b	n.b. ^b	1,0	1,0

^aBezogen auf das Gesamtmaterial (inklusive Aluminiumoxidbinder). ^bn.b., nicht bestimmt. ^cAuf flacher Platte.

Tabelle 3.2: Eigenschaften der Binderpulver nach Herstellerangaben

Eigenschaft	Pural [®] SB1 (A)	Aerosil [®] 150 (S)
Stoff	Pseudoböhmit (AlOOH)	Amorphes, pyrogenes SiO ₂
Charge	232103	155022411
Feuchtegehalt (% g/g)	22,9	0,1
Verunreinigungen (%)	0,12 C	< 0,2
s_{BET} (m ² g ⁻¹)	240	153
Partikelgröße	26,4 % < 25 μm 60,0 % < 45 μm 99,2 % < 90 μm	99,975 % > 45 μm
Schüttdichte (kg m ⁻³)	720	n.b. ^a
pH	n.b.	4,2

^an.b., nicht bestimmt.

Tabelle 3.3: Eigenschaften der verwendeten Hydroxyethylcellulose (HEC) nach Herstellerangaben

Eigenschaft	Tylose H 200 YG4
Stoff	Hydroxyethylcellulose
Produktnummer	108760
Lieferform	Hellgelbes Pulver
Dynamische Viskosität (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	0,2 – 0,3 ^a
s_{BET} (m ² g ⁻¹)	153
Feuchtegehalt (%)	< 5
Aschegehalt	< 6 % Na ₂ SO ₄
pH	5,5 – 8,0 ^b

^a2 % in dest. H₂O bei 25 °C. ^b1 % in H₂O.

3.1.2 Alkalische Behandlung und Aufbereitung der Zeolithpulver

Die alkalische Behandlung der Zeolithpulver zur selektiven Entfernung von Si aus dessen Kristallgefüge („Desilizierung“) wurde bei 60 °C unter atmosphärischem Druck für 30 min durchgeführt. Dazu wurden bis zu 200 g des Ausgangspulvers im Lieferzustand mit 25 mL $\text{g}_{\text{Zeolith}}^{-1}$ einer wässrigen Lösung von entweder 0,05 M NaOH (pH = 12,4) oder 0,30 M NaOH (pH = 13,0) in einem Dreihals-Rundkolben, temperiert in einem Wasserbad, unter kontinuierlichem Rühren behandelt. Im Anschluss wurde die Dispersion durch Zugabe von 2 mL $\text{g}_{\text{Zeolith}}^{-1}$ Wassereis und Eintauchen des Rundkolbens in ein Eisbad auf unter 20 °C abgekühlt. Danach wurde der Feststoff von überschüssiger Lösung durch Zentrifugieren (Thermo Scientific Multifuge, 250 mL Zentrifugenflaschen, 8000 min^{-1} , 10 – 15 min) und Dekantieren abgetrennt. Anschließend wurde das so modifizierte Zeolithpulver drei Mal mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) gewaschen (IKA-Werke Vibrofix Minishaker), jedes Mal gefolgt von Zentrifugieren und Dekantieren, und abschließend bei 90 °C für mindestens 16 h in einem Umluftofen getrocknet.

Um die Eigenschaften der einzelnen H-ZSM-5-Zeolithe in ihrer Pulverform zu charakterisieren, wurden Proben der hierarchischen Zeolithpulver einem Ionentausch in Anlehnung an [68] unterzogen. Dafür wurden sie zunächst in einem Mörser homogenisiert, dann in einem Erlenmeyerkolben mit 33,3 mL $\text{g}_{\text{Zeolith}}^{-1}$ einer wässrigen Lösung von 0,1 M NH_4NO_3 (pH = 5,3) versetzt und bei Umgebungsbedingungen für mindestens 16 h kontinuierlich gerührt. Im Anschluss wurde die oben erwähnte Behandlung aus Zentrifugieren, Dekantieren und Waschung drei Mal wiederholt. Die hierarchischen und unbehandelten Zeolithe wurden durch Kalzinieren in einem Muffelofen bei 540 °C für 16 h (Heizrate 100 K h^{-1}) unter statischer Luftatmosphäre in ihre aktive H-Form überführt. Die Abkühlung von 120 °C auf Raumtemperatur erfolgte anschließend in einem Exsikkator in wasserfreier Luftatmosphäre über Silikagel als Trocknungsmittel, um die Einlagerung von Luftfeuchtigkeit in die Zeolithe zu minimieren.

Die auf diese Weise erhaltenen pulverförmigen hierarchischen H-ZSM-5-Proben werden mit Z28.05, Z28.3, Z40.05 und Z40.3 bezeichnet, wobei das Kürzel vor dem Punkt dem jeweiligen Ausgangszeolith entspricht und die Ziffern nach dem Punkt mit der jeweils verwendeten NaOH-Konzentration korrespondieren.

3.1.3 Katalysatorformulierung, -formgebung und -nachbehandlung

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten technischen Katalysatorkontakten handelt es sich um zylindrische Extrudate mit einem nominellen Durchmesser von 2 mm und einer Länge von (5 ± 1) mm. Die drei prinzipiellen Arbeitsschritte bei der Herstellung dieser Formkörper sind (vgl. Abschnitt 2.4.1.3) [296]:

- 1) Herstellung einer bildsamen Zeolith/Binder-Paste durch Mischen und Kneten der Pulver unter Zugabe von Plastifizierungsmittel,
- 2) Umformen der Paste in zylindrische Formkörper durch Extrusion (Strangpressung), Trocknung, erste Kalzinierung und Zerkleinerung,
- 3) Ionenaustausch und Kalzinieren der Extrudate zur Erzeugung der finalen Katalysatorkontakte.

3.1.3.1 Mischen und Kneten (Pastenerzeugung)

Die mikroporösen, unbehandelten Ausgangszeolithpulver wurden im Lieferzustand (NH_4 -Form) und die hierarchischen ZSM-5-Pulver direkt nach der alkalischen Behandlung ohne Ionentausch und Kalzinierung (Na-Form) eingesetzt. Zuerst wurden die Zeolith- und Binderpulver manuell in einem zuvor bestimmten Verhältnis der Feuchtmassen vermischt, um einen Binderanteil von 20 % g/g an der Trockenmasse zu erhalten. Dafür wurde der Trocknungsverlust der jeweiligen Materialien im Vorfeld durch Einwaage, Kalzinieren und Rückwaage bestimmt. Dann wurden ca. 2/3 der Pulvermischung in der Knetkammer einer Knetmaschine Typ Caleva Mini Mixer bei 40 Umdrehungen pro Minute für mindestens 5 min homogenisiert.²³ Dabei kam eine spezielle Knetkammer zum Einsatz. Diese wurde durch einen externen Kryostaten mit Umwälzpumpe auf 15 °C temperiert, um die Erwärmung und damit potenzielle Austrocknung der erstellten Paste durch Reibung zu verhindern ohne die Viskosität negativ zu beeinflussen. Anschließend wurden zuvor bestimmte Mengen einer wässrigen HEC-Lösung von 4 % g/g (Tabelle 3.3) und, im Falle des Silikabinders, einer wässrigen Lösung von

²³ Die Nockenrotoren der Knetkammer müssen dabei vollständig mit Material bedeckt sein.

25 % NH_3 [295] langsam und vorsichtig als Plastifiziermittel bei 80 Umdrehungen pro Minute zugegeben (Abschnitt 3.1.3.4). Zwischenzeitlich wird die restliche Pulvermischung schrittweise untergemischt, um einen gleichmäßigen Füllstand der Knetkammer bis zum oberen Rand der Nockenrotoren zu gewährleisten. Nach der Zugabe des gesamten Materials und einer abschließenden Knetdauer von 20 min wurde die Pastenerzeugung als beendet angesehen.

3.1.3.2 Extrusion (Umformung bzw. Formgebung)

Die Formgebung der technischen Katalysatorkontakte erfolgte durch Extrusion (Strangpressen) auf einem Caleva Mini Screw Extruder ausgestattet mit einer Einzelschnecke und einer Düse mit 8 konzentrisch angeordneten, kreisrunden Bohrungen mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Tiefe von 4 mm. Die so erhaltenen Stränge („Grünkörper“) wurden getrocknet und auf dieselbe Art und Weise wie die hierarchischen Zeolithpulver bei 540 °C für 16 h kalziniert (Abschnitt 3.1.2). Nach dieser ersten Kalzinierung, während der die Binderpräkursoren unter Bildung einer porösen Matrix aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) bzw. SiO_2 (S) umgewandelt wurden, wurden die Extrudatstränge manuell in Stücke einer Länge von (5 ± 1) mm gebrochen.

3.1.3.3 Ionentausch und Kalzinierung

Der Ionentausch der hierarchischen Zeolithkatalysatorformkörper²⁴ wurde in Anlehnung an [194] durchgeführt.²⁵ Dafür wurden die Extrudate in 20 mL $\text{g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$ kontinuierlich gerührte, wässrige Lösung von 2 M NH_4NO_3 (pH = 4,6) bei 55 °C für 5 h eingetaucht.²⁶ Dafür wurde eine am IKFT selbst entworfene und gefertigte Borosilikatflasche mit Siebschlitzboden und Löchern in der Seitenwand verwendet (Abbildung 3.1a-c). Dieser Aufbau gewährleistet, dass die Extrudate in ruhendem Zustand kontinuierlich mit Ionentauschlösung durchströmt werden. Dadurch werden sowohl Abrieb der Extrudate als auch Temperatur- und Konzentrationsgradienten in der Lösung minimiert. Abschließend wurden die Extrudate im selben Aufbau drei Mal mit VE-Wasser gewaschen, entnommen, getrocknet und einer zweiten Kalzinierung wie bereits beschrieben (Abschnitt 3.1.2) unterworfen [296].

3.1.3.4 Erstellte Rezepturen und Probenbezeichnung der Katalysatorkontakte

Die verwendeten Probenbezeichnungen haben das Format

$Zn.x-B$

mit

$n \triangleq$ Nominelles Si/Al-Verhältnis des Ausgangszeolithen

$.x \triangleq$ Molarität der NaOH-Lösung. Bei unbehandelten Ausgangszeolithen entfällt diese Angabe.

$-B \triangleq$ Bindertyp (A oder S) bzw. kommerzielle Vergleichsprobe (E). Bei pulverförmigen Proben entfallen diese Angaben.

Dementsprechend kennzeichnen bspw. die Bezeichnungen

- Z28-S den unmodifizierten Zeolithen, der mit SiO_2 gebunden wurde, und
- Z40.05-A den hierarchischen Zeolithen Z40.05, der mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebunden wurde.

Des Weiteren wurden sowohl reine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - bzw. SiO_2 -Extrudate, bezeichnet mit A-E bzw. S-E, als auch reine, kalzinierte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - bzw. SiO_2 -Pulver, bezeichnet mit A bzw. S, gemäß der zuvor beschriebenen Kalzinierungs- und Formgebungsprozeduren (ohne Ionentausch) als Referenzmaterialien für die Charakterisierung hergestellt.

Tabelle 3.4 fasst die erstellten Rezepturen für die Formgebung zusammen. Abbildung 3.2 zeigt das experimentelle Vorgehen bei der Herstellung der entsprechenden Materialien.

²⁴ Für die Formkörper basierend auf den unbehandelten Ausgangszeolithen ist dieser Arbeitsschritt nicht notwendig, da diese vom Hersteller in der NH_4 -Form ausgeliefert werden. Daher liegt nach der ersten Kalzinierung im Anschluss an die Extrusion bereits die H-Form vor.

²⁵ Vorversuche zu einem bis zu dreifach wiederholten Ionentausch bei gleichen Bedingungen mit NH_3 -TPD-Messungen nach jedem Ionentausch-, Wasch- und Kalzinierschritt zeigten keine Vorteile eines wiederholten Ionentauschs [296].

²⁶ Das Ziel einer Durchführung des Ionentausches nach der Formgebung war nicht nur die einfachere Handhabung des Materials im Labor, sondern auch die Minimierung jeglicher, möglicher (reversibler) Einflüsse [294] von Binderverunreinigungen, wie bspw. Natriumgehalt, auf die Katalysatoraktivität (Abschnitt 2.4.3.2).

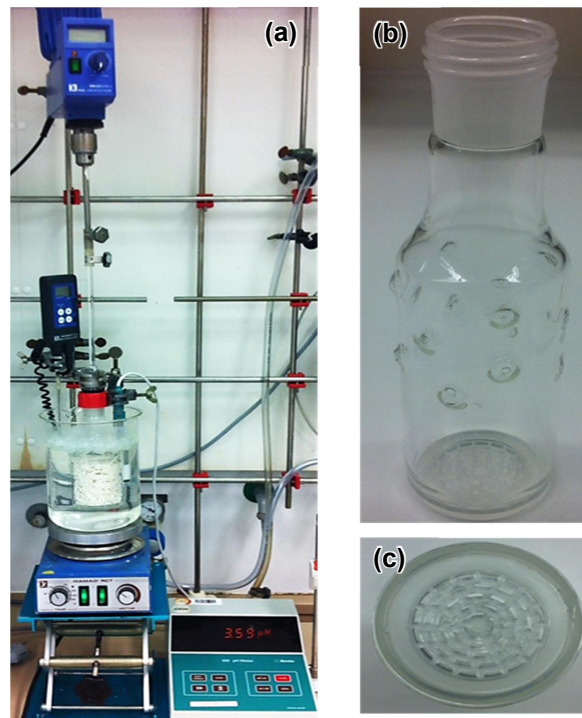


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau (a) und selbst entworfene Borosilikatflasche (b) mit Siebschlitzboden (c) für den Ionentausch der Extrudate im Labormaßstab unter näherungsweise gradientenfreien Bedingungen

Tabelle 3.4: Rezepturen der H-ZSM-5-Extrudate

Extrudattypen	m_{Zeolith}^a (g)	m_{Binder}^a (g)	m_{HEC}^b (g)	$m_{\text{NH}_3}^b$ (g)	Flüssig/Fest-Verhältnis ^c (g g ⁻¹)
Z28-A, Z40-A	29,3	9,1	21,0	0,0	0,55
Z28.05-A, Z28.3-A, Z40.05-A, Z40.3-A	28,6	8,8	25,5	0,0	0,68
Z28-S	28,6	7,1	23,1	5,0	0,78
Z40-S	28,6	7,1	19,2	5,0	0,68
Z28.05-S, Z40.05-S	21,5	5,4	12,8	3,0	0,59

^aGewicht der eingesetzten Zeolith- und Binderpulver (im Lieferzustand). ^bGewicht der verwendeten wässrigen Lösungen von 4% g/g HEC bzw. 25% NH₃. ^cBerechnet nach $(m_{\text{HEC}} + m_{\text{NH}_3}) / (m_{\text{Zeolith}} + m_{\text{Binder}})$.

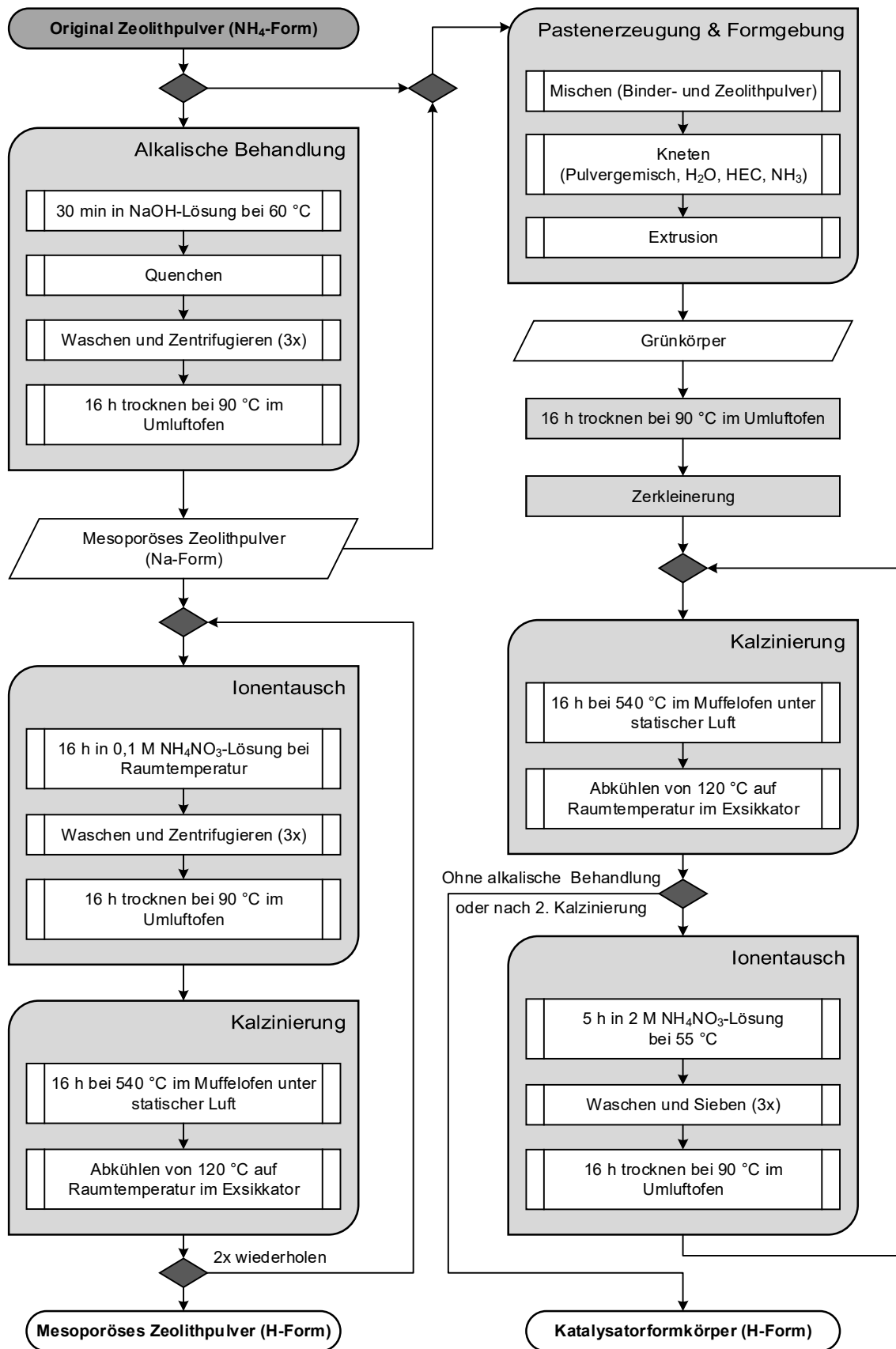


Abbildung 3.2: Flussdiagramm der Herstellung hierarchischer H-ZSM-5-Pulver mittels alkalischer Behandlung sowie für die Herstellung darauf basierender Katalysatorextrudate im Labormaßstab (Abbildung modifiziert nach [296]).

3.2 Charakterisierung

3.2.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Analyse der Kristallinität wurden röntgendiffraktometrische Messungen durchgeführt. Diese wurden unter Umgebungsluft, in nicht-trockenem Zustand, im Winkelbereich $5 - 80^\circ 2\theta$ über zwei Stunden mit einer Schrittgröße von $0,0167^\circ$ auf einem PANalytical X'Pert PRO Pulverdiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie bei 45 kV und 40 mA mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 0,1541$ nm) aufgenommen. Zu diesem Zweck wurden 20 – 25 mg der jeweiligen Probe in einem Mörser pulverisiert, homogenisiert und mittels eines Mikroskopie-Objektträgers auf einen Nullsignal-Probenhalter (Si-Einkristall) mit einheitlicher z -Höhe aufgetragen. Die Auswertung erfolgte mit der Software HighScore Plus (Version 4.8). Die relative Kristallinität, oder präziser die relative Signalintensität, $I_{\text{XRD,rel}}$, wurde anhand Gleichung (3.1) in Einklang mit ASTM D5758 – 01 (2015) [297] im Winkelbereich $22,5 - 25,0^\circ 2\theta$ durch Abgleich mit den kommerziellen Referenzproben Z28 und Z40 bzw. Z28-E und Z40-E mit einer angenommenen relativen Kristallinität von jeweils 100 % nach Abzug des jeweiligen Hintergrunds bestimmt.

$$I_{\text{XRD,rel}} = \frac{I(22,5 - 25,0^\circ 2\theta)}{I_{\text{Referenz}}(22,5 - 25,0^\circ 2\theta)} \cdot 100 \% \quad (3.1)$$

Außerdem wurde für jedes Diffraktogramm eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Hierfür wurden eine Pseudo-Voigt-Funktion mit asymmetrischer, zweigeteilter Reflexbreite und -form, ein manueller Hintergrund und eine Caglioti-FWHM-Funktion verwendet. Dabei wurden unter Verwendung eines orthorhombischen H-ZSM-5-Referenzmusters (ICSD ref. Code 98-006-7667, Si/Al-Verhältnis = 53) die Einheitszellvektoren a und b bzw. deren Differenz ($a - b$) bestimmt.²⁷ Rojo-Gama *et al.* schlagen diese Größe als Maß für die interne Verkokung von H-ZSM-5-Katalysatoren vor [300].

3.2.2 Elementaranalyse (RFA)

Zur Bestimmung der gemittelten Si/Al-Verhältnisse der Proben, Si/Al (RFA), wurde die Elementaranalyse eingesetzt. Hierfür wurden die pulverförmigen, vorgetrockneten Zeolithe mit einem Phillips Pearl'X 3 Schmelzaufschlussgerät zunächst unter Verwendung von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (A1000) zu homogenisierten Tabletten verschmolzen. Die Schmelztabletten wurden anschließend mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) auf einem Bruker AXS S4Pioneer gegen eine Matrix-angepasste Kalibrationskurve basierend auf vier Punkten gemessen. Diese Messungen wurden am Institut für Angewandte Materialien, Bereich Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), durchgeführt.

3.2.3 ^{29}Si und ^{27}Al MAS NMR

^{29}Si und ^{27}Al MAS NMR-Messungen wurden für die Analyse der chemischen Umgebung der Si- und Al-Spezies der pulverförmigen Zeolithe eingesetzt. Einzelpuls ^{29}Si MAS NMR-Spektren wurden bei Umgebungsbedingungen auf einem Bruker Avance-II 400 Spektrometer (9,4 T) aufgenommen unter Verwendung eines selbst gebauten CP/MAS-Probenträgers für PSZ-Rotoren (partiell stabilisiertes Zirkonia) mit Außendurchmesser von 7 mm und einer Rotationsfrequenz von $\nu_{\text{R}} = 7,0$ kHz. Für die Einzelpuls-Spektren wurde ein ($\pi/4$)-Anregungspuls ($\tau_{\text{p}} = 3,0$ μs für $\gamma B_1/2\pi = 40$ kHz) und eine Relaxationsverzögerung von 30 s angewendet. Die chemischen Verschiebungen, δ , von ^{29}Si wurden mit reinem Tetramethylsilan und $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($\delta = -71,33$ ppm) als sekundärer Referenz kalibriert.

²⁷ Die Güte der Annäherung (engl. *Goodness of Fit*, GoF) betrug hierbei meist 6 bis 11, in einzelnen Fällen auch bis zu 18. Dies sind relativ hohe Werte, die sich mit der großen Anzahl der Reflexe der MFI-Gitterstruktur erklären lassen (hohe Asymmetrie verglichen bspw. mit Zeolith Y). In der Regel können die so berechneten Gitterparameter dennoch als genau angesehen werden [298, 299]. Dies spiegelt sich auch in der sehr geringen relativen Standardabweichung der berechneten Gitterparameter der Referenzzeolithe von $\leq 0,02$ % wider (vier- bzw. achtfache Messung über einen Zeitraum von über drei Jahren).

Einzelpuls ^{27}Al MAS NMR-Spektren wurden bei Umgebungstemperatur auf einem Varian Direct-Drive VNMR-600 Spektrometer (14,1 T) unter Verwendung eines selbst gebauten CP/MAS-Probensträgers für PSZ-Rotoren mit Außendurchmesser von 4 mm und einer Rotationsfrequenz von $\nu_R = 13,0$ kHz aufgenommen. Für die Einzelpuls-Spektren wurden kurze rf-Pulse von $0,5 \mu\text{s}$ bei einer rf-Feldstärke von $\gamma B_1/2\pi = 60$ kHz und eine Relaxationsverzögerung von $0,5$ s angewendet. Die chemischen Verschiebungen von ^{27}Al wurden mit einer wässrigen Lösung von $1,0$ M $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kalibriert.

Das Spektrum eines leeren Rotors, welches unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommen wurde, wurde jeweils von allen Spektren subtrahiert, um breite Resonanzen niedriger Intensität, verursacht durch den Rotor und den Probensträger, zu entfernen. Alle Proben wurden in nicht-trockenem Zustand vermessen. Diese Messungen wurden am Interdisciplinary Nanoscience Center (iNANO), Laboratory for Solid-State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials, der Universität Aarhus, Dänemark, durchgeführt.

Die ^{29}Si MAS NMR-Spektren erlauben die Unterscheidung von SiO_4 -Umgebungen der Art $Q_m[\text{Al}_n]$ mit m , der Anzahl der verbrückenden O-Atome, und n , der Anzahl der verbundenen Al-Tetraeder. Das dominierende Signal der Spektren im Bereich -110 ppm bis -117 ppm kann auf $Q_4[\text{Al}_0]$ -Resonanzen zurückgeführt werden. Si in Verbindung mit einem Al-Tetraeder ($Q_4[\text{Al}_1]$) wird bei ungefähr $-106,5$ ppm detektiert und Silanolgruppen ($Q_3[\text{Al}_0]$) bei ca. -102 ppm. Diese Resonanztypen werden zur Dekonvolution der ^{29}Si MAS NMR-Spektren verwendet und die relativen integralen Signalintensitäten, I , welche dadurch bestimmt werden, erlauben die Berechnung eines Si/Al-Verhältnisses im Kristallgefüge, Si/Al (^{29}Si), durch Beziehung (3.2) und den prozentualen Anteil von Silanolgruppen am Gesamtsiliziumgehalt nach Gleichung (3.3).

$$\text{Si/Al } (^{29}\text{Si}) = \frac{4 \cdot I(Q_4[\text{Al}_1]) + 4 \cdot I(Q_4[\text{Al}_0])}{I(Q_4[\text{Al}_1])} \quad (3.2)$$

$$\text{Silanol (\%)} = \frac{I(Q_3[\text{Al}_0])}{I(Q_4[\text{Al}_0]) + I(Q_4[\text{Al}_1]) + I(Q_3[\text{Al}_0])} \cdot 100 \% \quad (3.3)$$

Gleichung (3.2) gilt für silikatische Zeolithe unter Berücksichtigung der Vermeidung von Al-O-Al-Bindungen, da diese instabil sind („Loewenstein-Regel“ [94]).

In den ^{27}Al MAS NMR-Spektren wurden Zentralübergangresonanzen von vier-, fünf- und sechsfach koordinierten Al-Umgebungen bei jeweils ungefähr 55 ppm, 30 ppm und 0 ppm chemischer Verschiebung identifiziert. Das dominierende Signal bei 55 ppm wird tetraedrischen Al-Gitterpositionen, Al^{IV} , zugeschrieben. In einigen Spektren weist dieses Signal darüber hinaus eine Schulter auf der Niederfrequenzseite auf, welches deformierten Gitterpositionen in der Nähe von entweder kationischen EFAl-Spezies (Al^{3+}) oder Gitterdefekten zugeschrieben wurde [301-303]. Fünf- und sechsfach koordinierte Al-Atome, Al^{V} bzw. Al^{VI} , werden als EFAl betrachtet. Diese sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf Gitterdefekte zurückzuführen, wo Hydroxylgruppen und H_2O teilweise an einem Al-Zentrum mit deformierter Gitterstruktur gebunden sind. Außerdem können Al^{V} und Al^{VI} hydroxylierten aluminaartigen Clustern bzw. Partikeln oder kationischen Aluminiumhydroxid-Spezies (Al-OH) innerhalb der Kanalstruktur, die durch Dealuminierung oder nicht-umgesetzte Verbindungen der Zeolithsynthese verursacht werden, zugeordnet werden. Relative integrale Intensitäten, I , der unterschiedlich koordinierten Al-Spezies wurden durch einfache Simulationen der ^{27}Al MAS NMR-Spektren bestimmt. Mit diesen Ergebnissen kann ein prozentualer Anteil an EFAl-Spezies, EFAl%, am Gesamtaluminiumgehalt der jeweiligen Probe nach Gleichung (3.4) berechnet werden.

$$\text{EFAl (\%)} = \frac{I(\text{Al}^{\text{V}}) + I(\text{Al}^{\text{VI}})}{I(\text{Al}^{\text{IV}}) + I(\text{Al}^{\text{V}}) + I(\text{Al}^{\text{VI}})} \cdot 100 \% \quad (3.4)$$

Mit diesem Wert wird dann zusätzlich zu dem oben dargestellten Si/Al (^{29}Si)-Wert ein zweites Maß für das Si/Al-Verhältnis im Kristallgefüge auf Basis der ^{27}Al MAS NMR, Si/Al (^{27}Al), errechnet. Dies geschieht anhand der Gleichung (3.5) durch Kombination des prozentualen EFAl-Gehalts, EFAl%, mit dem gemittelten Si/Al-Verhältnis der Gesamtprobe, Si/Al (RFA).

$$\text{Si/Al } (^{27}\text{Al}) = \text{Si/Al (RFA)} / (100 \% - \text{EFAl}\%) \quad (3.5)$$

3.2.4 Mikro- und Mesoporenanalyse (Ar-Physisorption)

Die spezifischen Oberflächen sowie Mikro- und Meso-/Makroporenvolumina wurden mittels Ar-Physisorptionsmessungen bestimmt. Diese wurden bei der Temperatur des kaltverflüssigten Argons (87 K) auf einem Quantachrome Autosorb iQ-MP2 in Einklang mit IUPAC-Empfehlungen [144] und der ISO 15901-3:2007 [304] durchgeführt [305]. Für die Messung wurden jeweils ca. 50 mg Probenmaterial eingewogen und bei 350 °C für 12 Stunden unter Vakuum ($< 10^{-3}$ mbar) ausgeheizt. Der Adsorptionsast der anschließend mittels Vektor-DosingTM aufgenommenen, hochauflösenden Ar-Physisorptionsisotherme (mindestens 90 Punkte) wurde in der Software Quantachrome ASiQwin v5.0 mit dem BET-Modell unter Einhaltung der Rouquerol-Kriterien [306, 307], mit der *t*-plot-Methode und mit einem NLDFT-Kernel²⁸, entwickelt für Zeolithe mit zylindrischen Poren, wie bspw. ZSM-5, ausgewertet.

3.2.5 Elektronenmikroskopie (REM, TEM und Tomographie)

Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde zur Analyse der äußeren Partikelstruktur auf einem Zeiss DSM 982 Gemini und einem Zeiss GeminiSEM 500 durchgeführt. Beide Geräte sind ausgestattet mit thermischen Schottky-Feldemissionskathoden. Die pulverförmigen Proben wurden mittels C-Leit-Tabs, Extrudate mit C-Leit-Paste auf Stiftprobenhaltern fixiert. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit auf dem DSM 982 Gemini wurden einige Proben mit Pt- oder C-Filmen besputtert.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) lieferte Aufschluss über die innere Struktur der Zeolithe. Ein Teil der TEM-Aufnahmen wurden am Institut für Nanotechnologie (INT) des KIT auf einem FEI Tecnai F20 mit einer Anregungsspannung von 200 kV erstellt. Zunächst wurden kleine Mengen der Proben in Ethanol im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurden 4 μ L dieser Mischung auf Lacey-Kohlenstoff-Film-beschichtete Cu-Gitter pipettiert. Danach wurde das Lösungsmittel für mindestens 1 Stunde bei Umgebungsbedingungen verdampft bevor die TEM-Bilder aufgenommen wurden.

Weitere TEM-Aufnahmen wurden am National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, USA, durchgeführt. Hier kam ein FEI Tecnai G2 20 Twin LaB6 mit einer Anregungsspannung von 200 kV ausgestattet mit einer 4-Megapixel-Kamera Gatan UltraScan 1000 zum Einsatz. Die Probenvorbereitung war hier identisch wie zuvor beschrieben. Für die Erzeugung der Tomogramme wurde zunächst eine zweiachsige Kippserie (jeweils $\pm 60^\circ$) von Katalysatorpartikeln mit einer Pixelgröße von 0,5 nm aufgenommen. Daraus wurden die Tomogramme anschließend mittels des SIRT-Rekonstruktionsalgorithmus in dem IMOD-Softwarepaket generiert [308]. Das tomographische Volumen wurde mit den Livewire- und Isosurface-Werkzeugen in IMOD visualisiert.

3.2.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden zur Bestimmung des Koks- und Feuchtegehalts von Materialproben eingesetzt. Die Messungen wurden auf einem Mettler Toledo TGA/SDTA851 durchgeführt. 20 mg pulverisiertes und homogenisiertes Probenmaterial wurde einem Strom (50 mL_N min⁻¹) von entweder reinem N₂ oder 20 % v/v O₂ in N₂ (Qualität N6.0) ausgesetzt und beginnend bei Raumtemperatur auf 900 °C mit einer Rate von 5 K min⁻¹ aufgeheizt.

3.2.7 NH₃-Chemisorption (NH₃-TPD)

Temperatur-programmierte Desorption von NH₃ (NH₃-TPD) bei atmosphärischem Druck wurde auf einem Micromeritics AutoChem 2950 HP, verbunden mit einem MKS Cirrus 2 Massenspektrometer (MS), durchgeführt, um die Azidität der Proben zu analysen [309]. Dazu wurden 200 – 250 mg einer Probe als ebene, gleichmäßige Schicht in eine U-förmige Messzelle aus Quarzglas zwischen Schichten feiner Quarzwolle eingefüllt, um annähernd Propfenströmung zu realisieren. Die Probe wurde *in situ* unter einem He-Strom von 30 mL_N min⁻¹ bei 450 °C für 130 min mit einer Heizrate von 2 K min⁻¹ ausgeheizt. Anschließend wurde die Probe auf 100 °C abgekühlt und für 60 min mit einem Strom von 30 mL_N

²⁸ Der Fitting Error lag dabei üblicherweise bei ca. 0,5 %, maximal 2 % bspw. für reine, nicht mikroporöse Al₂O₃- und SiO₂-Proben.

min^{-1} 5 % v/v NH_3 in He beladen. Überschüssiges NH_3 wurde danach durch Aufheizung auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ und Spülen mit $30\text{ mL}_\text{N}\text{ min}^{-1}$ He für 100 min entfernt. Im Anschluss wurde die NH_3 -TPD bei Umgebungsdruck initiiert, wobei die Proben temperatur mit einer Rate von 3 K min^{-1} auf $750\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wurde und anschließend für 40 min bei dieser Temperatur verweilte.

Das aus der Messzelle austretende Gas wurde mittels MS und Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) analysiert. Für die Auswertung wurde das NH_3 -Signal des MS, berechnet aus den Masse/Ladungszahl-Signalen $m/z = 17$ und $m/z = 18$ um den Einfluss von H_2O zu eliminieren²⁹, mit einem Strom von 1,25 % v/v NH_3 in He vor und nach jeder Messung kalibriert³⁰. Dieses kalibrierte NH_3 -Signal wurde für die Quantifizierung der desorbierenden NH_3 -Menge bzw. der NH_3 -Desorptionsrate als Funktion der Desorptionstemperatur, $r_{\text{des,NH}_3}$, verwendet.

Für die Berechnung der Menge an starken Säurezentren, StAZ, wurde von den kalibrierten NH_3 -TPD-Profilen zunächst in der Software Origin 2016G v93G der Hintergrund subtrahiert und anschließend eine mathematische Anpassung des jeweiligen Hochtemperatursignals, zentriert bei ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$, mittels einer Gaussfunktion durchgeführt. Unter Annahme eines Stöchiometriefaktors von 1 entspricht die Menge an StAZ dann der integralen Fläche der jeweiligen Gausskurve³¹.

3.2.8 Pyridin-DRIFTS

Diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS) von chemisorbiertem Pyridin (py-DRIFTS) diente der Quantifizierung der Lewis- und Brønsted-aziden Zentren. Die Messungen wurden bei Umgebungsdruck auf einem Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR ausgestattet mit einer Harrick Praying Mantis™ DRIFTS-Zelle mit CaF_2 -Fenstern durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Anlehnung an eine publizierte Methode [311]: Die Proben wurden in einer ebenen, gleichmäßigen Schicht in den Probenbehälter der Zelle gefüllt und *in situ* unter einem Strom von $100\text{ mL}_\text{N}\text{ min}^{-1}$ Ar bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ für 120 min (Heizrate 10 K min^{-1}) konditioniert. Anschließend wurden die Proben auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und jeweils ein Referenzspektrum der ausgeheizten Probe aufgenommen. Danach wurden die Proben bei dieser Temperatur mit einem Pyridin-gesättigten Ar-Strom von $100\text{ mL}_\text{N}\text{ min}^{-1}$ für 10 min beladen. Im Anschluss wurde überschüssiges Pyridin durch Aufheizen unter einem Ar-Strom von $100\text{ mL}_\text{N}\text{ min}^{-1}$ mit 10 K min^{-1} auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ und Halten dieser Temperatur für 60 min entfernt. Danach wurden die Proben erneut auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und nach einer Equilibra-tionszeit von mindestens 5 min ein weiteres Spektrum der beladenen Probe aufgenommen. Im Anschluss wurden die Schritte der Ausheizung, Abkühlung, Equilibration und Messung für die Ausheiztemperaturen von $300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $500\text{ }^\circ\text{C}$ auf gleiche Weise wiederholt (schrittweise Temperatur-programmierte Desorption von Pyridin).

Alle Spektren wurden durch Koaddition von 64 Scans mit einer nominellen Auflösung von 4 cm^{-1} im Wellenzahlbereich $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$ unter Abzug eines zuvor bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ mit KBr erstellten Hintergrunds aufgenommen. Außerdem wurde die Proben temperatur im Vorfeld unter demselben Ar-Strom von $100\text{ mL}_\text{N}\text{ min}^{-1}$ kalibriert, da signifikante Temperaturgradienten innerhalb des DRIFTS-Messzellentyps, welcher hier verwendet wurde, literaturbekannt sind [312].

Die Auswertung bezüglich des molaren Verhältnisses Lewis- und Brønsted-azider Zentren (LAZ/BAZ, Gleichung (3.6)) erfolgte nach Subtraktion der jeweiligen Referenzspektren der ausgeheizten Proben durch Division der integralen Intensitäten $I(\nu, T_{\text{des}})$ der Banden bei $\nu = 1454\text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1545\text{ cm}^{-1}$ nach Desorption von Pyridin bei der Desorptionstemperatur T_{des} ($200\text{ }^\circ\text{C}$, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ oder $500\text{ }^\circ\text{C}$), korrigiert für die molaren Extinktionskoeffizienten nach Emeis von $\epsilon_{\text{LAZ}} = 2,22\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ bzw. $\epsilon_{\text{BAZ}} = 1,67\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ [313].

²⁹ Das Verhältnis des OH-Fragments ($m/z = 17$) zum Hauptsignal H_2O ($m/z = 18$) wurde experimentell durch Dosierung feuchter Umgebungsluft auf den MS bestimmt und daraus resultierend mit einem Wert von 0,201 als konstant angenommen. Dieser mögliche Beitrag (Überlagerung) wurde durch Subtraktion aus dem NH_3 -Signal (ebenfalls $m/z = 17$) herausgerechnet.

³⁰ Diese Ein-Punkt-Kalibrierung wurde durch unabhängig von der Messung durchgeführte Tests validiert, in denen die Linearität des NH_3 -Signals des MS ($m/z = 17$ abzüglich OH-Anteil, s. Fußnote 29) als Funktion der NH_3 -Konzentration im relevanten Bereich von 0,03 – 4,78 % v/v in He periodisch überprüft wurde.

³¹ Die verwendeten Gaussfunktionen haben keinerlei physikochemische Relevanz. Sie dienen lediglich als mathematische Modelle, welche die Form der Hochtemperatursignale mit hinreichender Genauigkeit beschreiben (üblicherweise $R^2 \geq 0,99$). Wichtig ist jedoch anzumerken, dass die berechneten Flächen der Hochtemperatursignale und somit StAZ unabhängig von experimentellen Parametern, wie z.B. der Heizrate und der Spüldauer nach Beladung mit NH_3 , sind, im Gegensatz zu der Gesamtfläche der NH_3 -TPD-Profilen einschließlich überlagernder Niedertemperatursignale [310].

$$\text{LAZ/BAZ}(T_{\text{des}}) = \frac{\varepsilon_{\text{LAZ}} \cdot I(1454 \text{ cm}^{-1}, T_{\text{des}})}{\varepsilon_{\text{BAZ}} \cdot I(1545 \text{ cm}^{-1}, T_{\text{des}})} \quad (3.6)$$

Damit kann der molare Anteil der Lewis-Azidität, LAZ(%), anhand Gleichung (3.7) berechnet werden.

$$\text{LAZ}(\%) = \frac{\text{LAZ/BAZ}(200 \text{ °C})}{\text{LAZ/BAZ}(200 \text{ °C}) + 1} \cdot 100 \% \quad (3.7)$$

Zur Integration der Signalflächen wurde die Software Origin 2016G v93G eingesetzt. Die Messungen wurden am NREL durchgeführt.

3.3 Reaktionstechnische Untersuchungen

3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage und Auslegungsparameter

Im Folgenden wird die Versuchsanlage „DOTO2“ für reaktionstechnische Untersuchungen extrudierter Zeolithkatalysatoren für den DTG-Prozess vorgestellt (Abbildung 3.3). Dazu wurden Konzepte zur Edukteinspeisung, Produktanalytik und Prozesssteuerung erarbeitet. Kernstück der konzipierten Versuchsanlage ist ein integral betriebener Strömungsrohrreaktor mit Festbett. Mittels eines in der Anlage integrierten Gaschromatographen (online-GC), ausgestattet mit einem Loop-Filling-Manager (LFM), werden die Reaktionsprodukte aus der Gasphase identifiziert und analysiert. Optional können flüssige Produkte in einem Kondensator abgeschieden und in einem separaten offline-GC analysiert werden. Die Totaloxidation aller gebildeter Kohlenwasserstoffe sowie nicht umgesetzten Edukts zu CO₂ und H₂O erfolgt in einem katalytischen Nachverbrenner (KNV). Der CO₂-Strom, der die Anlage verlässt, wird durch ein Infrarot-Spektrometer (New-Generation-Analyzer, NGA) gemessen, um eine Kohlenstoffbilanz zu erstellen. Tabelle 3.5 fasst die Auslegungsparameter für die Auslegung der Anlage zusammen. In Abbildung A.1 im Anhang ist das Verfahrensfliessbild der DTG-Versuchsanlage gezeigt.

Tabelle 3.5: Auslegungsparameter der Versuchsanlage

Bezeichnung	Größe	Einheit	Untere Grenze	Obere Grenze
Anlagendruck	p	bar	1	90
Reaktionstemperatur	T_R	°C	350	400
Massenstrom DME	\dot{m}_{DME}	g h ⁻¹	0,6	30,0
Volumenstrom Ar	$\dot{V}_{\text{Ar}}(1 \text{ bar}, 0 \text{ °C})$	mL min ⁻¹	0	500
Anteil DME in Ar	\tilde{y}_{DME}	% mol/mol	4,4	30,0
Masse Katalysator	m_{Kat}	g	0,2	5,0
Gravimetrische Raumgeschwindigkeit	$WHSV$	g g ⁻¹ h ⁻¹	1	150
Temperatur beheizter Rohrleitungen und Armaturen ^a	T_H	°C	150	200

^aZur Vermeidung der Kondensation hochsiedender Komponenten (insbesondere Durol) werden alle Rohrleitungen und Armaturen der Anlage mit Begleitheizungen aus glasgeklöppelten NiCr-Heizleitungen (17,5 Ω m⁻¹ oder 60 Ω m⁻¹, $d = 3,6 \text{ mm}$, $T_{\text{max}} = 500 \text{ °C}$, Horst GmbH) mit thermischer Isolierung aus Glaswollbändern und Aluminiumfolie auf 180 – 190 °C geheizt.

3.3.1.1 Einspeiseeinheit

Um die Bereitstellung eines gradientenarmen DME-beladenen Trägergasstromes über einen breiten Bereich an Anlagendrücken, DME-Partialdrücken und -strömen zu ermöglichen (vgl. Tabelle 3.5), wurde eine Edukteinspeisung mit Pumpenkreislauf konzipiert. Diese erlaubt die exakte DME-Dosierung und Beladung eines Ar-Stromes in einer an den Kreislauf angeschlossenen Verdampfeinheit mit speziell geregelttem Dosierventil (Controlled Evaporator and Mixer, CEM, s. u.). Der Kreislauf besteht aus drei wesentlichen Komponenten: DME-Vorlagebehälter, Dosierpumpe und Druckhaltung.

Der DME-Vorlagebehälter ist eine Flüssiggasflasche mit Steigrohr befüllt mit unter Druck verflüssigtem DME (Füllmenge 7,1 kg, $p \approx 6$ bar, Qualität N3.5, Gerling Holz & Co. bzw. Basi) und zwei Ausgängen. Einer führt über das Steigrohr ins Flascheninnere. Diese Flasche ist kopfstehend in einer Halterung fixiert (vgl. Abbildung A.1). DME wird der Flasche auf der Saugseite der Dosierpumpe direkt aus der unten befindlichen flüssigen Phase entnommen. Die Kolbenpumpe (Azura P4.1 S, Knauer) mit 10 mL Pumpenkopf ist mit einer passenden Pumpenkopfkühlung (A2035-1, Knauer) ausgestattet. Sie fördert das DME (Sollwert $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, max. 10 mL min^{-1}) unter Kühlung bei ca. $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kryostat Haake K15 / C10, Diethylenglykol / $\text{H}_2\text{O} = 1 / 1$, Sollwert $-8 \text{ }^\circ\text{C}$) gegen einen Vordruckregler mit Kolbensteuerung und geringer Federhysterese (Sollwert $p \approx 65$ bar, $p_{\text{max}} = 137$ bar, KPBI1N0D415P2, Swagelok). Die Unterkühlung des angesaugten flüssigen DME und die Verdichtung auf einen Druck oberhalb des kritischen Drucks von DME (54 bar) [314] verhindern dabei das Auftreten von Kavitation im Pumpenkopf. Vor dem Vordruckregelventil sind zur Minimierung von pumpenbedingten Druckschwankungen des Fluids innerhalb der DME-Dosierung zwei HPLC-Pulsationsdämpfer (ASI Flatline, ERC, $p_{\text{max}} = 413$ bar, und Wagner 90007, $p_{\text{max}} = 100$ bar) in Reihe verbaut. Hinter dem Vordruckregler gelangt das DME über das Steigrohr zurück in die oben befindliche Gasphase des DME-Vorlagebehälters (Kreislaufführung).

Das Trägergas Ar ($p = 200$ bar, Qualität N6.0, Air Liquide) wird über einen Massendurchflussregler ($p_{\text{max}} = 400$ bar, $\dot{V}_{\text{max}} = 500 \text{ mL}_N \text{ min}^{-1}$, F-231M-AFD-22-Z, Wagner-Bronkhorst) in die Anlage dosiert. Der Ar-Strom wird in der CEM-Einheit (W202A-120-K, Wagner-Bronkhorst) durch ein Drei-Wege-Mischventil und eine Temperaturregelung (Sollwert $20 \text{ }^\circ\text{C}$) mit dem DME-Strom vermischt und Letzterer dabei vollständig verdampft. Dem DME im Pumpenkreislauf wird hierfür ein Teilstrom entnommen, welcher mittels eines Coriolis-Massendurchflussmessers ($p_{\text{max}} = 100$ bar, $\dot{m}_{\text{max}} = 30 \text{ g h}^{-1}$, M12-AFD-11-O-S, Wagner-Bronkhorst) druck- und temperaturunabhängig exakt durch das Drei-Wege-Mischventil in den Verdampfer dosiert wird (Regelsystem E-8303-0-1WFTU-2A-00, Wagner-Bronkhorst).³²

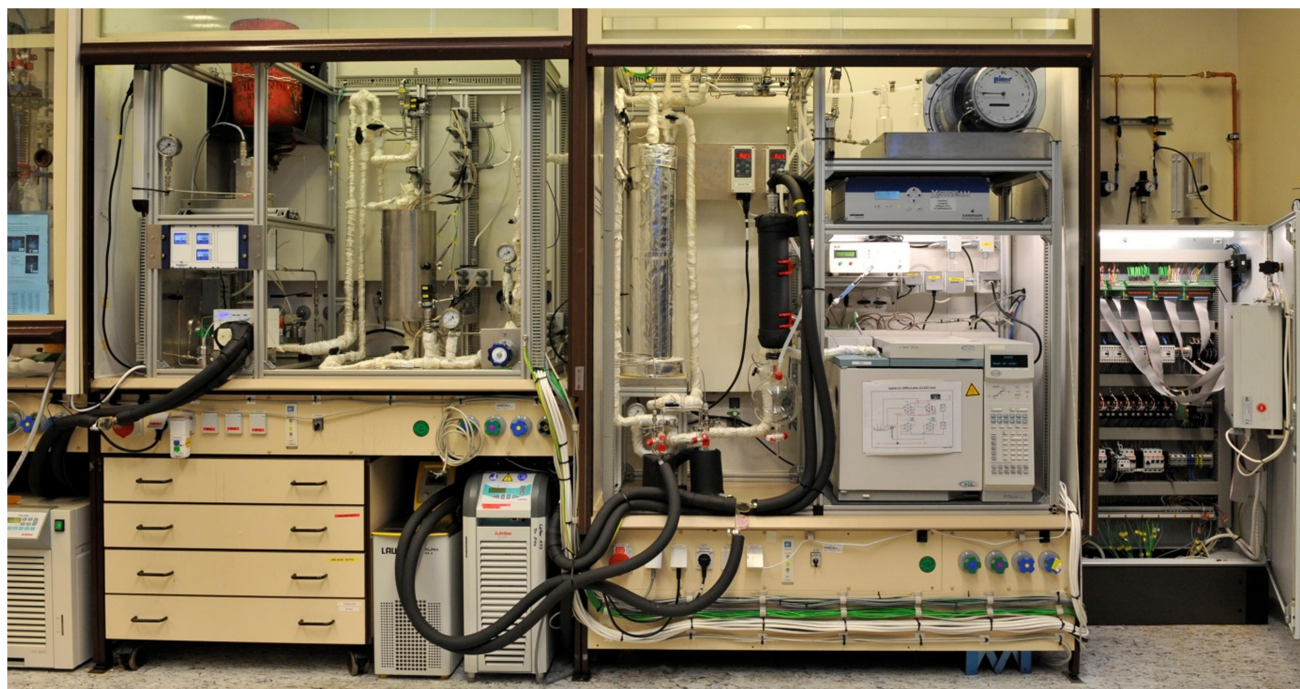


Abbildung 3.3: DTG-Versuchsanlage „DOTO 2“ (Labor 133, Bau 721, IKFT, KIT-Campus Nord) mit Einspeise-, Reaktions- und Analytikteil, die in einem Tisch- und einem Tiefabzug untergebracht sind. Rechts daneben befindet sich der Schaltschrank mit der Messwerterfassung, Steuer- und Automatisierungseinheit. Nicht im Bild gezeigt ist die Messwarte mit Anlagenrechner, Monitor und Visualisierung des Prozessleitsystems.

³² Ein wesentlicher Vorteil dieses Einspeisesystems ist die einfache Anpassbarkeit an andere flüssige oder druckverflüssigte Edukte für zukünftige Arbeiten, wie z.B. Methanol, Wasser, Butenisomere oder deren Kombination, auch unter Einsatz von vordefinierten Gasmischungen als Trägergasen, bspw. unter Beimischung von Zwischenprodukten wie Ethen, Propen und Butenisomeren.

3.3.1.2 Reaktionseinheit und Druckregelung

Die zentrale Prozesseinheit der DTG-Versuchsanlage bildet ein integraler Festbettreaktor (Abbildung 3.4). Dieser ist als idealer Strömungsrohrreaktor (engl. *plug flow reactor*, PFR) konzipiert und wurde speziell für die Testung pelletierter Katalysatoren (Extrudate) ausgelegt ($L_R = 390$ mm, $d_{R,i} = 15,9$ mm). Dafür sind das Modell der axialen Dispersion, der Druckverlust, sowie die mechanische Beanspruchung des Reaktorrohrs durch Temperatur und Druck maßgeblich. Das Vorgehen der Dimensionierung des Reaktors und der Einlauf-, Reaktions-, und Nachlaufstrecke unter Verwendung von Siliziumkarbid (SiC, Siebfraktion 180 – 250 μm) wird in Abschnitt A.1 erläutert.

Der Reaktor wird mit drei Heizzonen ($P_{el,ges} = 1,2$ kW) bestehend aus jeweils zwei halbschalenförmigen Al-Heizbacken beheizt ($T_{max} = 450$ °C). Diese umschließen das Reaktorrohr auf einer Länge von jeweils 104,5 mm und sind gemeinsam in einer klappbaren Vermiculit-Isolierung ($D_{Isolierung} = 28 - 46$ mm) mit geschweißtem Stahlgehäuse eingepasst. Die Heizzonen verfügen jeweils über vier zylindrische elektrische Heizelemente („Heizpatronen“, $d = 6,5$ mm, $L = 100$ mm, $P_{el} = 100$ W, $T_{max} = 750$ °C, Horst GmbH), die in radialsymmetrisch angeordnete, vertikale Bohrungen der Heizbacken eingeschoben sind, sowie ein Thermoelement (Typ K) zur individuellen Temperaturregelung (PID).

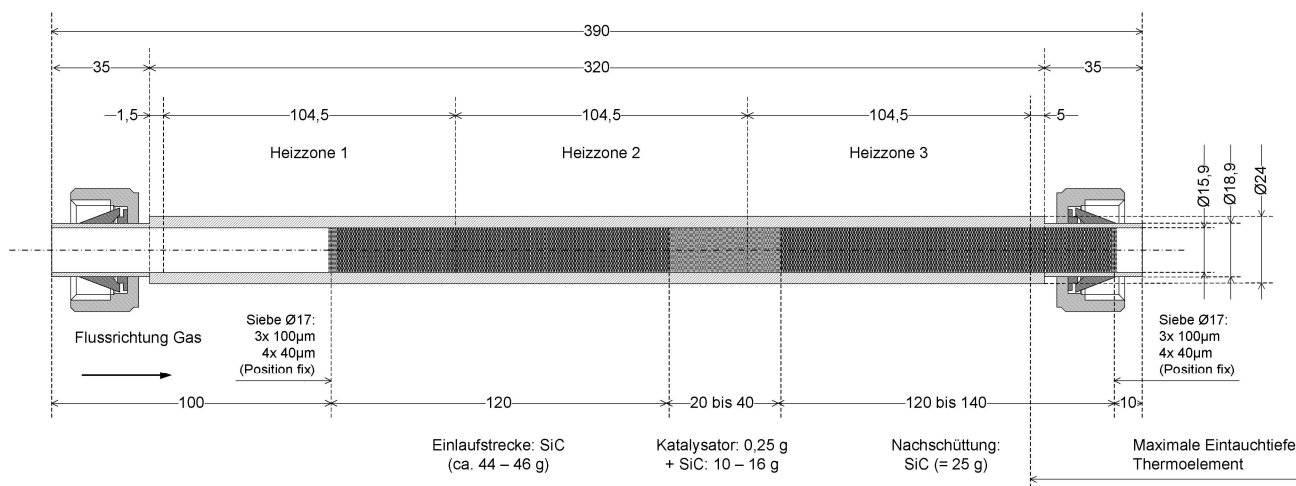


Abbildung 3.4: Technische Zeichnung des Strömungsrohrreaktors mit Bemaßung in Millimetern und Zoneneinteilung

Im Reaktor befindet sich koaxial eine zum Reaktionsvolumen mediumdichte Führungshülse ($d_T = 1,59$ mm, Edelstahl), über die mittels eines verschiebbaren Thermoelements (Typ K, $d = 0,5$ mm, $L = 450$ mm) die stufenlose Aufnahme axialer Temperaturprofile sowie die kontinuierliche Überwachung der Reaktionstemperatur in der Schüttung möglich ist.

Der maximale Gesamtgasstrom in der Anlage beträgt ca. 600 mL min^{-1} (25 °C, 1 bar). Dementsprechend muss zur Einstellung des Reaktionsdrucks ein Vordruckregelventil mit sehr niedrigem Durchflussbeiwert (c_v -Wert, engl. *Flow Coefficient Value*) eingesetzt werden. Aus diesem Grund wurde ein Vordruckregler mit $c_v = 0,005$ (Modell BP60-1A11QIL1T4, GO Regulator) für die Anwendung in der Versuchsanlage ausgewählt.³³

3.3.1.3 Aufbereitung und Analyse des Produktstroms

Flüssige Produkte, d. h. wässrige und organische Phasen, können in der Versuchsanlage über einen *Bypass* in einem zweistufigen Kondensator aus der Gasphase abgeschieden werden (Ventile 4 und 8, vgl. Abbildung A.1). Dies erfolgt mittels zwei sequentiell geschalteter Glas-Kühlfallen mit integriertem Kühlmantel bei ca. 0 °C (Kryostat Lauda RC6, RCS, Diethylenglykol / H₂O = 1 / 1, Sollwert 0 °C). Die organische Phase der gesammelten flüssigen Produkte aus jeder Kühlfalle können dann einzeln mit Hilfe eines separaten offline-GC (Abschnitt 3.3.2.1) quantifiziert werden.

³³ Ein weiterer großer Vorteil dieses Ventils ist, dass es aufgrund der verbauten Werkstoffe (Teflon, PEEKTM und Kalrez[®]) nicht nur für das Medium DME, sondern auch für eine maximale Medientemperatur von 300 °C geeignet ist. Dies ermöglicht eine Beheizung des Vordruckreglers auf 200 °C, wodurch eine Kondensation des möglichen Reaktionsprodukts Durol und anderer kondensierbarer Kohlenwasserstoffe vermieden wird. Dies wird durch einen mit vier Heizpatronen ($P_{el,ges} = 400$ W) bestückten, passgenauen Al-Heizblock erreicht.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Produktgases auf dem online-GC (Abschnitt 3.3.2.3) wird der Produktgasleitung ein Teilstrom von etwa 60 mL min^{-1} entnommen.³⁴

3.3.1.4 Analyse des Abgasstromes zur Schließung der Kohlenstoffbilanz

Das Produktgas wird mit einem Überschuss trockener Luft ($\dot{V} = 6 \text{ L}_N \text{ min}^{-1}$) vermischt (vgl. Abbildung A.1). Anschließend werden in dem KNV ($L_{R,i} = 750 \text{ mm}$, $d_{R,i} = 83,1 \text{ mm}$, $d_{R,a} = 88,9 \text{ mm}$)³⁵ die organischen Reaktionsprodukte sowie nicht umgesetztes Edukt bei $250 - 290 \text{ °C}$ und Umgebungsdruck vollständig zu CO_2 und H_2O oxidiert. Die Dosierung des Luftstroms erfolgt hierfür mit einem Rotameter (SM10.2.1.1.1.L13.1.0.0, $\dot{V}_{\text{max}} = 500 \text{ L}_N \text{ h}^{-1}$, Profimess GmbH). Alternativ kann der Produktgasstrom auch mittels zweier 3-Wege-Ventile im *Bypass* am KNV vorbeigeführt werden. Der Reaktor (Abbildung 3.5) enthält zwischen einer Ein- und Auslaufstrecke aus SiC-Partikeln ($d_{\text{Pt}} = 2 \text{ mm}$) drei Teilschüttungen von jeweils 333 g kugelförmiger $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Formkörper mit $0,15 \text{ \% g/g Pt}$ und $0,15 \text{ \% g/g Pd}$ als Aktivkomponenten ($d_{\text{Pt}} = 3 \text{ mm}$, K-02131-015/015, Heraeus, vgl. Tabelle 3.6). In diesen Teilschüttungen sind die Katalysatorformkörper mit SiC-Partikeln ($d_{\text{Pt}} = 2 \text{ mm}$) in axial abnehmenden Anteilen von $67, 50$ bzw. 0 \% v/v vermischt. Dadurch wird die Bildung von Hotspots vermieden.

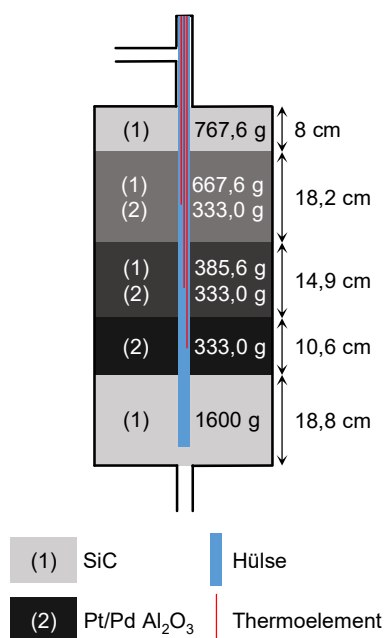


Abbildung 3.5: Skizze der Befüllung des KNV mit Katalysatormaterial und SiC mit Bemaßung in Zentimetern. Die Höhen der Schüttungen entsprechen den Werten vor der Kompaktierung.

Die Beheizung des KNV-Reaktorrohrs erfolgt mit einer dreizonigen Begleitheizung aus glasgeklöppelten NiCr-Heizleitungen ($d = 3,6 \text{ mm}$, $T_{\text{max}} = 500 \text{ °C}$, Horst GmbH) mit passend gefertigter Isolationsmanschette (Al/Glasgewebe, $d_i = 89 \text{ mm}$, $L = 690 \text{ mm}$, $D_{\text{Isolierung}} = 30 \text{ mm}$, $T_{\text{max}} = 450 \text{ °C}$, Hillesheim GmbH) und einer Heizmanschette am Flansch des Reaktors (Al/Glasgewebe, $P_{\text{el}} = 100 \text{ W}$, $d_i = 150 \text{ mm}$, $L = 50 \text{ mm}$, $D_{\text{Isolierung}} = 30 \text{ mm}$, $T_{\text{max}} = 450 \text{ °C}$, Hillesheim GmbH), jeweils mit individueller Temperaturregelung (KS 40-1 *lab* PID-Regler, Thermoelement Typ K, PMA GmbH; HT43-45F PID-Regler, Thermoelement Typ J, $P_{\text{el}} = 2,3 \text{ kW}$, Hillesheim GmbH). Der Reaktor verfügt außerdem über eine koaxial eingebrachte, zum aktiven Reaktionsvolumen abgedichtete Thermoelementführungshülse ($d_T = 3,18 \text{ mm}$) zur Temperaturkontrolle mit drei Thermoelementen (Typ K, $d = 0,5 \text{ mm}$) jeweils in der Mitte jeder Teilschüttung.

³⁴ In der Messreihe unter Variation der *WHSV* (Abschnitt 3.3.3.2) geschieht dies unmittelbar vor jeder GC-Messung durch Umschalten von Ventil 1 (Abbildung A.1) und anschließendes Spülen der GC-Zuleitung für 2 bis 5 min. In der Messreihe bei konstanter *WHSV* im Dauerbetrieb (Abschnitt 3.3.3.3) bleibt Ventil 1 dauerhaft geöffnet.

³⁵ Die zur Ausbildung einer idealen Propfenströmung nötige Länge der Einlaufstrecke wird auf Basis des Dispersionsmodells auch für den KNV berechnet (vgl. Kapitel A.2).

Das Abgas aus dem KNV wird zunächst zur Abkühlung auf ca. Raumtemperatur auf einen Intensivkühler mit Wasserkühlung und Doppelkühlschlange geführt. Der Volumenstrom des Abgases wird mit einem Trommelgaszähler ($\dot{V}_{\max} = 10 \text{ L min}^{-1}$, Messgenauigkeit 0,5 %, TG5/5-PVC, Ritter) gemessen.³⁶ Zur Quantifizierung des Kohlenstoffstroms im Abgas der Anlage werden zudem Temperatur und Druck des Abgasstroms gemessen und die CO_2 -Konzentration mit einem IR-Gasanalysator ($y_{\text{CO}_2, \max} = 3000 \text{ ppmv}$, NGA-2000 MLT4, Emerson) erfasst. Das Abgas verlässt die Anlage abschließend über den Abzug in die Lüftungsanlage des Labors. Die mit diesem System kontinuierlich überwachte Kohlenstoffbilanz der Anlage war generell zu über 95% geschlossen.

Tabelle 3.6: Eigenschaften des zur Totaloxidation im KNV eingesetzten Katalysators nach Herstellerangaben

Bezeichnung	Größe	Einheit	Wert
Hersteller			Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Hanau
Typ			K-02131-015/015
Charge			M 76/15
Lieferform			Kugeln
Trägermaterial			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Anteil Aktivmaterial	w	% g/g	0,15 Pt 0,15 Pd
Partikeldurchmesser	d_{pt}	m	0,003
Spezifische Oberfläche (BET)	s_{BET}	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	111
Trocknungsverlust	Δm_{Tr}	% g/g	0,8
Schüttdichte	ρ_{Bulk}	kg m^{-3}	593

3.3.2 Versuchsauswertung

3.3.2.1 Berechnung der Katalysatorbelastung (Raumgeschwindigkeit)

Um die Katalysatoren u. a. bei verschiedenen DME-Umsätzen zu testen, wurde die Katalysatorbelastung variiert, indem der Edukt-Volumenstrom bei gleichbleibender DME-Konzentration von 6 % mol/mol erhöht wurde (Abschnitt 3.3.3.2). In der heterogenen Katalyse wird zur Quantifizierung der Katalysatorbelastung oft die modifizierte, mittlere Verweilzeit, $\tau_{\text{mod},0}$, verwendet, die $m_{\text{Katalysator}}$ auf den Gesamtvolumenstrom des Reaktionsgemischs am Reaktoreingang, $\dot{V}_{\text{ges},0}$, bezieht (Gleichung (3.8)).³⁷

$$\tau_{\text{mod},0} = \frac{m_{\text{Katalysator}}}{\dot{V}_{\text{ges},0}(0 \text{ °C}, 1,013 \text{ bar})} \quad (3.8)$$

Eine alternative Darstellungsform dieser Größe ist die modifizierte, mittlere molare Verweilzeit $\tilde{\tau}_{\text{mod},0}$, bei der $m_{\text{Katalysator}}$ auf den Gesamtmolenstrom am Reaktoreingang, $\dot{N}_{\text{ges},0}$, bezogen wird und die aus $\tau_{\text{mod},0}$ mittels des molaren Gasvolumens, \tilde{v}_m , berechnet werden kann (Gleichung (3.9)).

$$\tilde{\tau}_{\text{mod},0} = \frac{m_{\text{Katalysator}}}{\dot{N}_{\text{ges},0}} = \tilde{v}_m(0 \text{ °C}, 1,013 \text{ bar}) \cdot \tau_{\text{mod},0} \quad (3.9)$$

³⁶ Um die absorbierte Menge an CO_2 in der Sperrflüssigkeit der Gasuhr zu minimieren und somit die möglichst schnelle Einstellung eines stationären Zustandes in der Anlage zu ermöglichen, kommt dabei verdünnte *ortho*-Phosphorsäure mit einer Konzentration von 0,1 M ($\text{pH} \leq 2,5$) zum Einsatz. Dies verhindert die Bildung von „Kohlensäure“ in der Sperrflüssigkeit, erfordert aber die Verwendung einer korrosionsbeständigen Welle aus Titan in der Gasuhr.

³⁷ In dieser Arbeit wird zur Berechnung der Katalysatorbelastung statt des reinen Zeolithanteils stets die gesamte Katalysatortrockenmasse $m_{\text{Katalysator}}$ zu Beginn des Versuches herangezogen, da eine katalytische Aktivität des Binderanteils bei den Extrudaten nicht ausgeschlossen werden kann. Da der Binderanteil mit 20 % g/g aber konstant gehalten wurde, ist die Umrechnung der Werte trivial. Des Weiteren wird eine Verringerung der effektiv aktiven Katalysatormasse mit steigender Standzeit durch Deaktivierung (vgl. Abschnitt 2.6.4) bei der Berechnung der Katalysatorbelastung nicht einberechnet, da eine etwaige derartige Änderung im laufenden Versuchsbetrieb nicht quantifizierbar ist.

Eine weiter vereinfachte Form der Katalysatorbelastung, die in dieser Arbeit vorrangig verwendet wird und unabhängig von Zusammensetzung, Temperatur und Druck ist, ist die gravimetrische Raumgeschwindigkeit (engl. *Weight Hourly Space Velocity, WHSV*). Hierbei ergibt sich aus dem Bezug des Eduktmassenstroms, $\dot{m}_{\text{DME},0}$, auf $m_{\text{Katalysator}}$ eine reziproke Zeit, welche über die Molmasse von DME, \tilde{M}_{DME} , und den DME-Molenbruch, \tilde{y}_{DME} , auch mit $\tilde{\tau}_{\text{mod},0}$ zusammenhängt (Gleichung (3.10)).

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{\text{DME},0}}{m_{\text{Katalysator}}} = \frac{\tilde{M}_{\text{DME}} \cdot \tilde{y}_{\text{DME}}}{\tilde{\tau}_{\text{mod},0}} \quad (3.10)$$

3.3.2.2 Analyse flüssiger Produkte (offline-GC)

Der offline-GC (Modell 7890A, Agilent) ist mit einer Vorsäule (Rtx-5 DHA, $L = 5$ m, $d_i = 0,25$ mm, $D_f = 1,0$ μm , $T_{\text{max}} = 350$ °C, Catalog No. 10165, Restek) und einer Kapillarsäule (Rtx-DHA-100, $L = 100$ m, $d_i = 0,25$ mm, $D_f = 0,5$ μm , $T_{\text{max}} = 340$ °C, Catalog No. 10148, Restek) ausgestattet. Diese Säulenkombination entspricht den Vorgaben für die detaillierte Analyse von Kohlenwasserstoffen im Benzinbereich (engl. *Detailed Hydrocarbon Analysis, DHA*) nach ASTM D6730 [297]. Die Aufgabe der Proben ohne Lösungsmittel und internen Standard erfolgt mit einem Autosampler (Typ G4513A, Agilent) und die Detektion der Kohlenwasserstoffe mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Für die Kalibrierung werden vier Standardmischungen (SCE-Mix, DHA PiONA Standard, DHA Aromatics Standard und DHA Isoparaffins Standard, Catalog No. 33034, 30730, 30729 bzw. 30726, Restek) mit jeweils 30, 132, 35 bzw. 31 Komponenten in zertifizierter Zusammensetzung verwendet. Tabelle 3.7 zeigt das Temperaturprogramm und die Einstellungen des offline-GC.

3.3.2.3 Analyse gasförmiger Produkte (online-GC)

Der online-GC (Modell 6890, Agilent, Abbildung A.2) ist mit zwei Kapillarsäulen (Säule 1: Rxi-1ms, $L = 30$ m, $d_i = 0,25$ mm, $D_f = 0,25$ μm , $T_{\text{max}} = 350$ °C, Restek; Säule 2: Rt-QS-BOND, $L = 30$ m, $d_i = 0,25$ mm, $D_f = 8$ μm , $T_{\text{max}} = 250$ °C, Restek) ausgestattet. Die Detektion der Gase erfolgt mit einem FID und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Zur Steuerung der Füllung der Probenschleife des GC ($V = 1$ mL) mit einer gleichbleibenden Gasmenge ($p = 700$ mbara, $T = 150$ °C, 5-malige Spülung) wird dabei ein Loop-Filling-Manager (LFM 205, Teuner Analysetechnik GmbH) eingesetzt. Für die Kalibrierung werden vorgemischte Kalibriergase (Air Liquide) für H_2 , CH_4 , DME, CH_3OH , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 und C_3H_6 verwendet. Für den Abgleich der Retentionszeiten³⁸ höherer Schlüsselkomponenten (Butane, Butene, Pentane, Toluol, Xylole, Pseudocumol, Durol, etc.) werden diese in reiner Form oder in verdünnter Lösung direkt in das Aufgabesystem des GCs injiziert. Das dazu verwendete Temperatur-, Druck- und Ventilschaltprogramm ist in Tabelle 3.8 gezeigt.

Tabelle 3.7: Temperaturprogramm des offline-GC 7890A^a

Laufzeit (min)	Ofentemperatur		Kommentar
	Ziel (°C)	Rate (K min ⁻¹)	
0,0	35	0,0	Injektion nach Temperaturequilibration von 5 min
5,0	50	1,5	
15,0	50	0,0	
20,8	250	2,0	
120,8	250	0,0	
140,8	250	0,0	Ende der Messung

^aWeitere Einstellungen: Spritzenvolumen 5 μL , Injektionsvolumen 0,2 μL , Spülung der Spritze (Aufziehen mit 150 $\mu\text{L min}^{-1}$, 1 s warten) mit jeweils 4 μL Ethylacetat (je 2 mal *vor und nach* der Messung), Probe (3 mal mit Abwurf plus 6 mal ohne Abwurf *vor* der Messung) und Methanol (10 mal *nach* der Messung), Trägergas: He, Inlet-Temperatur 300 °C, Split 200:1, Septum-Purge 3 mL min^{-1} , konstanter Säulenfluss 1,8281 mL min^{-1} (Inlet-Druck 42 – 72 psi), FID-Temperatur 300 °C ($\dot{V}_{\text{H}_2} = 30$ mL min^{-1} ; $\dot{V}_{\text{Luft}} = 400$ mL min^{-1} ; $\dot{V}_{\text{MakeUp}} = 25$ mL min^{-1} , Messfrequenz 5 Hz), Ventiltemperatur 150 °C

³⁸ Um eine zeitliche Auflösung zwischen den einzelnen online-GC-Messungen inkl. Abkühlung von ca. 1,5 h zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit auf eine gaschromatographische Trennung der höhersiedenden Produkte verzichtet und die Komponenten ihrer Retentionszeit entsprechend in die Gruppen C4, C5, C6-C9 und C10+ eingeteilt (Tabelle A.14).

Tabelle 3.8: Temperatur-, Druck- und Ventilprogramm des online-GC 6890^a

Laufzeit (min)	Ofentemperatur		Inlet-Druck		Ventilbetätigung, Kommentar
	Ziel (°C)	Rate (K min ⁻¹)	Ziel (psi)	Rate (psi min ⁻¹)	
0,0	35	0,0	47,0	0,0	Ventil 1 <i>on</i> , Injektion der Probenschleife auf Säulen 1 und 2
0,5	35	0,0	47,0	0,0	Ventil 1 <i>off</i> , Ende der Injektion der Probenschleife
2,5	35	0,0	28,0	-32,3	Ventil 2 <i>on</i> , Ende Strom durch Säule 1
4,0	100	25,0	28,0	0,0	Keine
15,8	32	-8,2	28,0	0,0	Keine
24,0	32	0,0	47,0	14,5	Ventil 2 <i>off</i> , Ventil 3 <i>on</i> , Strom von Säule 1 auf Säule 2 umschalten
26,5	160	12,0	47,0	0,0	Keine
35,5	160	12,0	50,0	14,5	Ventil 3 <i>off</i> , Strom durch Säule 1 und Säule 2
41,2	230	35,0	50,0	0,0	Keine
51,2	240	35,0	50,0	0,0	Keine
66,5	240	0,0	50,0	0,0	Ende der Messung

^aWeitere Einstellungen: Trägergas: He, Inlet-Temperatur 220 °C, Split 20:1, FID-Temperatur 250 °C (Offset 2,0; $\dot{V}_{\text{H}_2} = 40 \text{ mL min}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{Luft}} = 400 \text{ mL min}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{MakeUp}} = 0 \text{ mL min}^{-1}$), WLD-Temperatur 250 °C ($\dot{V}_{\text{Referenz}} = 20 \text{ mL min}^{-1}$; $\dot{V}_{\text{MakeUp}} = 7 \text{ mL min}^{-1}$), Ventiltemperatur 150 °C

3.3.2.4 Berechnung von DME-Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Um den DME-Umsatz, X_{DME} , aus den Chromatogrammen des online-GC zu bestimmen, wird die Signalfläche des DME während der Reaktion, I_{DME} , mit der Signalfläche einer Messung von 6 % mol/mol DME in Ar ohne Reaktion (DME-Blank), $I_{\text{DME},0}$, ins Verhältnis gesetzt (Gleichung (3.11)). Für die DME-Blank-Messung wird der Eduktstrom zu Beginn jedes Versuchs über den *Bypass* am Reaktor der Versuchsanlage (vgl. Abbildung A.1) vorbeigeführt.³⁹

$$X_{\text{DME}} = \frac{\dot{N}_{\text{DME},0} - \dot{N}_{\text{DME}}}{\dot{N}_{\text{DME},0}} = 1 - \frac{I_{\text{DME}}}{I_{\text{DME},0}} \quad (3.11)$$

Die integrale Reaktorselectivität zu einem Produkt bzw. einer Produktgruppe i , ${}^R S_i$, lässt sich unter Vernachlässigung der Stöchiometrie aus den Chromatogrammen näherungsweise durch das Verhältnis der Signalfläche des Produktes bzw. der Produktgruppe i , I_i , und der summierten Fläche aller Produkte, $I_{\text{ges}} - I_{\text{DME}}$, berechnen (Gleichung (3.12)).⁴⁰

$${}^R S_i = \frac{\dot{N}_i}{\dot{N}_{\text{DME},0} - \dot{N}_{\text{DME}}} \cong \frac{I_i}{I_{\text{ges}} - I_{\text{DME}}} \quad (3.12)$$

Durch Multiplikation von ${}^R S_i$ mit X_{DME} ergibt sich des Weiteren die Ausbeute eines Produktes bzw. einer Produktgruppe i , Y_i (Gleichung (3.13)).

$$Y_i = X_{\text{DME}} \cdot {}^R S_i = \frac{\dot{N}_i}{\dot{N}_{\text{DME},0}} \quad (3.13)$$

³⁹ Auf diese Weise wird die Zusammensetzung des Eduktstroms überprüft. Zuvor wird vor jeder Versuchsreihe außerdem eine GC-Messung des reinen Trägergasstroms ohne DME-Beimischung (*Ar-Blank*) aufgenommen. Dies dient der Kontrolle des GCs auf einen möglichen Drift des Messsignals und der Überprüfung der Anlage auf eine mögliche Akkumulation kondensierbarer Komponenten.

⁴⁰ Die Gruppierung der Reaktionsprodukte nach C-Zahl aufgrund überlagernder Retentionszeiten (s. Fußnote 38, S. 53) macht eine quantitative Auswertung der Chromatogramme hinsichtlich molarer Anteile einzelner Komponenten unmöglich. Aus diesem Grund wurden die unkalibrierten Signalflächen zur Berechnung der Selektivitäten herangezogen.

3.3.2.5 Deaktivierungskinetik nach Janssens

Janssens entwickelte ein kinetisches Modell für die Deaktivierung von Zeolithkatalysatoren in MTH-Prozessen [315]. Dieses wird in der Literatur häufig zur Beschreibung empirischer Umsatz-Standzeit-Kurven bzw. des Deaktivierungsverhaltens bei konstanter *WHSV* herangezogen. In Anlehnung an [67-69] wird das Modell hier für die Regression von $X_{\text{DME-TOS}}$ -Kurven im DTG-Prozess adaptiert. Ziel ist es, die Katalysatordeaktivierung mittels quantitativer Kenngrößen zu beschreiben. Das Modell basiert auf zwei Annahmen [315]:

1. Die Umsetzung des Methanols bzw. des DME folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung,⁴¹
2. Die Abnahme der aktiven Katalysatormenge mit steigender Standzeit (engl. *Time On Stream, TOS*) ist proportional zur Verringerung des Umsatzes, da die Koks-Selektivität als unabhängig vom Umsatz betrachtet wird.⁴²

Den empirisch gefundenen funktionalen Zusammenhang zwischen X_{DME} und *TOS* zeigt Gleichung (3.14). In diese gehen neben $\tilde{\tau}_{\text{mod},0}$ noch der effektive Geschwindigkeitskoeffizient, k_{eff} , und der Deaktivierungskoeffizient, a_d , ein. Diese Größen werden hierfür vereinfachend als unabhängig vom Voranschreiten der Katalysatordeaktivierung beschrieben und sind die zentralen Kenngrößen des Modells. Dabei beschreibt a_d den Verlust an aktiver Katalysatormasse mit zunehmender Standzeit bzw. umgesetzter Stoffmenge [315].

$$X_{\text{DME}} = \frac{(\exp\{k_{\text{eff}} \cdot \tilde{\tau}_{\text{mod},0}\} - 1) \cdot \exp\{-k_{\text{eff}} \cdot a_d \cdot \text{TOS}\}}{1 + (\exp\{k_{\text{eff}} \cdot \tilde{\tau}_{\text{mod},0}\} - 1) \cdot \exp\{-k_{\text{eff}} \cdot a_d \cdot \text{TOS}\}} \quad (3.14)$$

Der Wert von k_{eff} ist umso größer je steiler der Umsatz in X -*TOS*-Kurven abfällt. Dieser Modellparameter ist daher ein Maß für die Katalysatoraktivität. Allerdings bestimmt a_d , wann die Abnahme des Umsatzes auftritt. Das bedeutet, dass die empirische Standzeit $\text{TOS}_{0,5}$, bei der der Umsatz durch Deaktivierung auf 50 % zurückgegangen ist, nur von a_d und nicht von k_{eff} abhängt [315].⁴³

Das Modell stellt darüber hinaus die Umsatzkapazität R_0 als geeignete Kenngröße des Deaktivierungsverhaltens vor. Diese entspricht der massenspezifische Fläche unter einer entsprechenden $X_{\text{DME-TOS}}$ -Kurve und stellt die auf $m_{\text{Katalysator}}$ bezogene, maximal umsetzbare Masse an DME, $m_{\text{DME,max}}$, dar. Aufgrund der Symmetrie der Funktion (Gleichung (3.14), $\exp\{k_{\text{eff}} \cdot \tilde{\tau}_{\text{mod},0}\} \gg 1$) kann R_0 durch Multiplikation der *WHSV* mit $\text{TOS}_{0,5}$ abgeschätzt werden (Gleichung (3.15)) [315].⁴⁴

$$R_0 = \frac{m_{\text{DME,max}}}{m_{\text{Katalysator}}} = \text{WHSV} \cdot \int_0^{\infty} X_{\text{DME}} d\text{TOS} \cong \text{WHSV} \cdot \text{TOS}_{0,5} \quad (3.15)$$

Als Erweiterung des Janssens-Modells wird in dieser Arbeit außerdem die Lebenszeit-Ausbeute (engl. *Life-Time-Yield, LTY_i*) betrachtet. Diese gibt die auf $m_{\text{Katalysator}}$ bezogene, maximal erzeugbare Stoffmenge eines Produkts bzw. einer Produktgruppe i , $N_{i,\text{max}}$, wieder. Gemäß Gleichung (3.16) wird LTY_i hier als stoffmengenmäßige Fläche unter einer entsprechenden Y_i -*TOS*-Kurve bis zu einem DME-Umsatz von 50 % berechnet.

$$LTY_i = \frac{N_{i,\text{max}}}{m_{\text{Katalysator}}} = \frac{\text{WHSV}}{\tilde{M}_{\text{DME}}} \cdot \int_0^{\text{TOS}_{0,5}} Y_i d\text{TOS} = \frac{\tilde{Y}_{\text{DME}}}{\tilde{\tau}_{\text{mod},0}} \cdot \int_0^{\text{TOS}_{0,5}} Y_i d\text{TOS} \quad (3.16)$$

⁴¹ Diese Annahme stellt eine starke Vereinfachung dar, weil der für MTH- bzw. DTH-Reaktionen allgemein anerkannte Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus autokatalytischer Natur ist und eine Induktionszeit aufweist (vgl. Abschnitt 2.6.2). Diese ist gegenüber den hier durchgeführten Versuchszeiten von mehreren Stunden aber vernachlässigbar.

⁴² Auch diese Annahme ist eine Vereinfachung, da aufgrund des *Burning-Cigar*-Effekts der durch die Katalysatorschüttung „wandernden“ aktiven Schicht (vgl. Abschnitt 2.6.4) bereits ein Teil des Katalysators deaktiviert sein kann, obwohl weiterhin Vollumsatz erreicht wird.

⁴³ Voraussetzung ist, dass X_{DME} anfänglich nahe 100 % liegt (d. h. über 96,7 %, $\exp\{k_{\text{eff}} \cdot \tilde{\tau}_{\text{mod},0}\} \gg 1$). k_{eff} beeinflusst dem Modell zufolge jedoch, wann der Umsatz auf jeden beliebigen anderen Prozentsatz zurückgeht (vgl. Fußnote 44).

⁴⁴ R_0 ist unabhängig von der Kontaktzeit und der Katalysatoraktivität (k_{eff}). Dieser Umstand unterstreicht die Eignung von R_0 für Charakterisierung des Deaktivierungsverhaltens von Katalysatoren. Die Eignung der Dauer bis X_{DME} an einem Katalysator auf einen gewissen Prozentsatz (nicht 50 %) zurückgeht als alleiniges Maß für das Deaktivierungsverhalten wird hingegen vom Janssens-Modell infrage gestellt, da diese für gegebenes $\tilde{\tau}_{\text{mod},0}$ sowohl von a_d als auch von k_{eff} abhängig ist.

3.3.3 Versuchsdurchführung

3.3.3.1 Allgemeine Vor- und Nachbereitungen, Aufnahme axialer Temperaturprofile

Der Reaktor wird für jede Messreihe auf die in Abbildung 3.4 (Abschnitt 3.3.1.2) dargestellte Weise mit einer Schüttung aus Zeolithextrudaten als Aktivkomponente (0,25 bzw. 0,50 g Trockenmasse) und SiC als Inertkomponente (Siebfraktion 180 – 250 μm) befüllt [316]. Zur Fixierung der Schüttung kommen zwei Siebpakete bestehend aus jeweils sieben Edelstahl sieben zweier unterschiedlicher Maschenweiten (grob und fein, 100 bzw. 40 μm , in abwechselnder Reihenfolge) mit einem Durchmesser von 17 mm und mittiger Lochung⁴⁵ zum Einsatz. Der befüllte Reaktor wird anschließend einem zweistufigen Druck- und Dichtigkeitstest unterzogen:

1. Der Reaktor wird mit einem Überdruck von 100 bar Helium in einer externen Vorrichtung außerhalb des Versuchsstandes beaufschlagt. Alle Schraubverbindungen werden mittels eines elektrischen Leckdetektors mit WLD (Restek) und anschließend mittels Seifenlösung (Blasenbildung) manuell auf Leckagen geprüft. Zusätzlich wird anhand eines Manometers ein mögliches Abfallen des Drucks innerhalb des Reaktors nach Abdichten gegen die Umgebung mit Ventilen für mindestens 1 h beobachtet.
2. Bei Bestehen der ersten Stufe des Dichtigkeitstests wird der Reaktor in den Versuchsstand montiert.⁴⁶ Anschließend wird der Reaktionsteil der Anlage mit einem Überdruck von 50 bar Argon oder Helium beaufschlagt. Erneut werden alle Schraubverbindungen manuell auf Leckagen geprüft (s. o.). Werden keine Leckagen gefunden, so werden die Sperrhähne vor und nach dem Reaktor geschlossen und der Druck im Rest der Anlage abgelassen. Im Anschluss wird der Druck im Reaktor für mindestens 16 h beobachtet und auf eine eventuelle Abnahme geprüft.

Nach anschließender Montage der Reaktorbeheizung und thermischen Isolierung (Abschnitt 3.3.1.2) wird der Reaktionsteil mit einem Prozessdruck von 30 bar beaufschlagt, ein Ar-Trägergasstrom von 50 mL_N min⁻¹ eingestellt und dieser sowohl über den Reaktor als auch den *Bypass* geleitet. Der Reaktor wird auf 150 °C und die Begleitheizungen auf 180 – 190 °C aufgeheizt und der *Bypass* geschlossen. Die Anlage befindet sich nun im *Standby*-Zustand.⁴⁷

Abbildung 3.6 (S. 57) zeigt das allgemeine experimentelle Vorgehen der Katalysatorrestung. Für die Überführung in den Versuchsbetrieb wird zunächst der gewünschte, für die jeweilige Ziel-*WHSV* benötigte Ar-Trägergasstrom eingestellt und der Reaktor*bypass* geschlossen. Nach anschließender Aufheizung der Reaktortemperatur auf 375 °C⁴⁸ und Stabilisierung derselben für ca. 1,5 h wird zur Überprüfung der Isothermie ($\Delta T_R \leq \pm 4$ K) das axiale Temperaturprofil innerhalb des Reaktors *ohne* DME-Umsatz in Schritten von 5 – 10 mm aufgenommen. Anschließend wird der Ar-Trägergasstrom auf den Reaktor*bypass* umgeleitet und der für die jeweilige Ziel-*WHSV* benötigte DME-Massenstrom eingestellt ($\dot{y}_{\text{DME}} = 6$ % mol/mol). Nach erneut ca. 1,5 h stellt sich ein stationärer Zustand in der Anlage ein⁴⁹ und die Reaktion wird durch Umleitung des Eduktstroms von dem Reaktor*bypass* auf den vorgeheizten Reaktor gestartet. Nach wiederum ca. 1,5 h ist die Temperatur im Reaktor stationär und es wird sowohl ein axiales Temperaturprofil innerhalb des Reaktors *mit* DME-Umsatz aufgenommen (s. o.) als auch die erste GC-Messung des Produktgemisches gestartet.

Nach Abschluss jeder Messreihe wird der Reaktor ausgebaut und die Schüttung entnommen. Die gebrauchten, (teilweise) deaktivierten Katalysatorextrudate werden durch Siebung von dem SiC abgetrennt, durch Rückwaage auf ihren Koksgehalt analysiert. Rückstellproben für weiterführende Analysen werden in Schlenk-Gefäßen unter Inertgas gelagert.⁵⁰

⁴⁵ Dies dient der radialen Zentrierung der Thermoelementführungshülse.

⁴⁶ Andernfalls werden die Schraubverbindungen nachgezogen, der Reaktor komplett neu befüllt oder undichte Schraubverbindungen ausgetauscht. Dasselbe gilt bei Nichtbestehen der zweiten Stufe des Dichtigkeitstests. Die erste Stufe des Drucktests wird extern durchgeführt, da speziell die Reaktorverschraubungen sich in der externen Vorrichtung einfach nachziehen lassen. Dies ist nach dem Einbau in die Anlage weniger praktikabel.

⁴⁷ Für das kontrollierte Herunterfahren der Anlage wird diese zunächst in den *Standby*-Zustand überführt und anschließend werden die genannten Arbeitsschritte in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt.

⁴⁸ Während der Aufheizung erfolgt die Aufnahme des Ar-*Blanks* auf dem online-GC (vgl. Fußnote 39, S. 54).

⁴⁹ Die Temperaturen im KNV sind konstant und die C-Bilanz ist geschlossen (das CO₂-Signal des NGA ist konstant). Zu diesem Zeitpunkt wird der DME-*Blank* auf dem online-GC gemessen (vgl. Fußnote 39, S. 54).

⁵⁰ Das gebrauchte SiC enthält aufgrund seiner sehr geringen spezifischen Oberfläche kaum messbare Verunreinigungen aus der Reaktion und kann nach einfacher Waschung mit VE-Wasser und anschließender Kalzinierung wiederverwendet werden. Eine TGA des gebrauchten SiC vor der Kalzinierung ergab einen Massenverlust von 0,7 % bei 800 °C verglichen mit 1,0 % Massenverlust des frischen SiC.

3.3.3.2 Messreihe unter Variation der *WHSV* (Katalysatorschnelltestung)

Für die Schnelltestung (Kapitel 6) wird für jeden Katalysator ($m_{\text{Katalysator}} = 0,25 \text{ g}$) zunächst eine Serie von sechs Versuchen durchgeführt. In jeder Serie werden sechs *WHSV*-Werte stets in derselben, schrittweise steigenden Reihenfolge ausgehend von $3,3 \text{ h}^{-1}$ bis $16,5 \text{ h}^{-1}$ (entsprechend $\bar{\tau}_{\text{mod},0} = 0,84$ bis $0,17 \text{ g h mol}^{-1}$) eingestellt. Für jeden Versuch werden die jeweiligen Bedingungen (Ziel-*WHSV*, $375 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar , $6 \text{ \% mol/mol DME in Ar}$) dabei für ca. 6 h konstant gehalten und dabei drei axiale Temperaturprofile aufgenommen sowie drei online-GC-Messungen des Produktgases durchgeführt. Die Messdaten der drei GC-Messungen ($X_{\text{DME},i}^{\text{R}_S}$) werden für jeden Versuch arithmetisch gemittelt. Zwischen den Versuchen wird der Katalysator für $1,5 \text{ h}$ bei $375 \text{ }^\circ\text{C}$ mit reinem Ar-Trägergasstrom gespült⁵¹ und anschließend für 16 h im *Standby*-Zustand bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten bevor die nächste *WHSV* angefahren wird (vgl. Abschnitt 3.3.3.1).

Außerdem wird zum Abschluss jeder Versuchsreihe erneut für zwei Referenzversuche die *WHSV* von $3,3 \text{ h}^{-1}$ für eine Dauer von jeweils ca. 6 h eingestellt, um

1. die Leistung des jeweiligen Katalysators im frischen und (teilweise) deaktivierten Zustand zu vergleichen und
2. in einem abschließenden Versuch organische Produktphase („Benzin“, ca. $0,5 \text{ mL}$) für die Analyse auf dem offline-GC zu kondensieren.

Auf diese Weise werden für jeden Katalysator insgesamt acht Versuche durchgeführt, ohne ihn dazwischen zu tauschen oder oxidativ zu regenerieren („Koksabbrand“). Diese Prozedur gewährleistet, dass jeder Katalysator mit einer vergleichbaren Menge an DME belastet wird. Dementsprechend ist der simultane Vergleich der Katalysatoraktivität, der Selektivität bei unvollständigem DME-Umsatz sowie des qualitativen Widerstandes gegen Deaktivierung möglich.

3.3.3.3 Messreihe mit konstanter *WHSV* (Langzeitmessungen)

Die Langzeitmessungen (Kapitel 7, $TOS > 80 \text{ h}$) dienen zur quantitativen Untersuchung des Deaktivierungsverhaltens der Katalysatorextrudate, u. a. durch das Janssens-Modell (Abschnitt 3.3.2.5). Dafür werden die Katalysatoren ($m_{\text{Katalysator}} = 0,50 \text{ g}$) mit einer konstanten *WHSV* von $1,65 \text{ h}^{-1}$ belastet ($\bar{\tau}_{\text{mod},0} = 1,67 \text{ g h mol}^{-1}$). Dies wurde für einen initialen Zielumsatz von $95 - 99,9 \text{ \%}$ gewählt, um die Aktivität der Katalysatoren auch unabhängig vom Janssens-Modell qualitativ vergleichen zu können. Für jeden Versuch werden im Abstand von $1,5 - 2 \text{ h}$ online-GC-Messungen des Produktgases durchgeführt und im Abstand von $6 - 24 \text{ h}$ axiale Temperaturprofile aufgenommen, mindestens bis ein DME-Umsatz von 50 \% unterschritten wird. Somit werden $TOS_{0,5}$ bzw. R_0 bestimmt.

⁵¹ Nach dieser Zeit sind die Temperaturen im KNV und das CO_2 -Signal des NGA auf das Niveau ohne DME-Zufuhr abgefallen und die Kohlenstoffbilanz um die Anlage kann geschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.3.1.4).

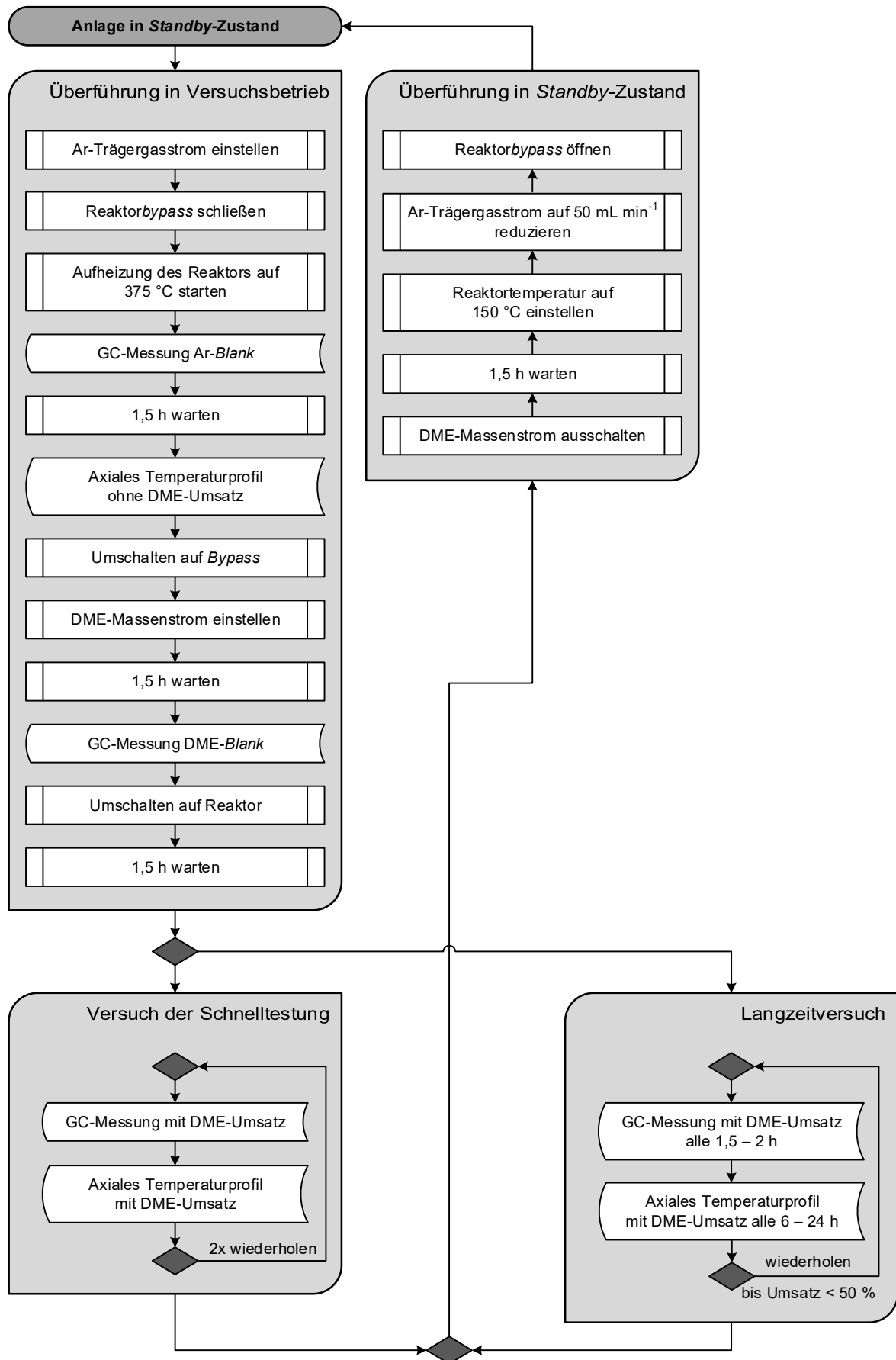


Abbildung 3.6: Flussdiagramm der experimentellen Durchführung der Katalysator-Testing auf der DTG-Versuchsanlage „DOTO 2“

4

ERGEBNISSE & DISKUSSION I: Zeolitheigenschaften – Einfluss der alkalischen Behandlung

Fokus dieses Kapitels ist, Schlussfolgerungen aus der Charakterisierung der verschiedenen H-ZSM-5-Pulver zu ziehen. So sollen wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der alkalischen Modifikation auf die Zeolitheigenschaften, also insbesondere Partikelmorphologie, Zusammensetzung, Kristallinität, Azidität und Porosität, gewonnen werden.

4.1 Partikelmorphologie

4.1.1 Analyse der äußeren Partikelmorphologie mittels REM

Repräsentative REM-Aufnahmen der unbehandelten und desilzierten H-ZSM-5-Pulver sind in Abbildung 4.1a-f gezeigt. Das kommerzielle H-ZSM-5-Pulver Z28 (Abbildung 4.1a) besteht aus Partikeln, die eine Größe von ca. 100 – 500 nm aufweisen und nicht die für ZSM-5 typische sargartige Form besitzen (vgl. Abschnitt 2.2.1) [107]. Stattdessen handelt es sich bei den Partikeln um Aggregate aus verwachsenen Kristalliten. Die Kristallite haben eine unregelmäßige, quaderartige Form und eine Größe zwischen 20 und 300 nm. Im Falle von Z40 (Abbildung 4.1d) sind die Kristallite kleiner, haben eine Größe von 20 – 150 nm und sind in einer schieferartigen Struktur zu größeren, insgesamt runderen Aggregaten mit einer Größe von 200 nm bis 1,5 µm verwachsen.

Nach milder Behandlung mit 0,05 M NaOH erscheint die Partikelmorphologie und -größe bei Zeolithpulver Z40.05 oberflächlich unverändert im Vergleich zum Ausgangsmaterial Z40 (Abbildung 4.1e). Bei dem analog modifizierten Z28.05 scheint hingegen eine geringe, oberflächliche Zersetzung der Partikel stattgefunden zu haben. Dies wird angedeutet durch Areale mit erhöhter Oberflächenrauigkeit (Abbildung 4.1b, weiße Pfeile).

Die stärkere alkalische Behandlung mit 0,3 M NaOH führt dazu, dass bei Z28.3 und Z40.3 deutlich größere Anteile der Pulver eine stark erhöhte Oberflächenrauigkeit und offene Porenstruktur aufweisen (Abbildung 4.1c,f; weiße Pfeile). Dies weist auf eine umfangreichere Bildung von Mesoporen hin. Dennoch sind auch einige ausgedehnte, kristalline Bereiche zu erkennen, welche ein ähnliches Erscheinungsbild wie die jeweiligen Ausgangsmaterialien haben (Abbildung 4.1c,f; schwarze Pfeile).

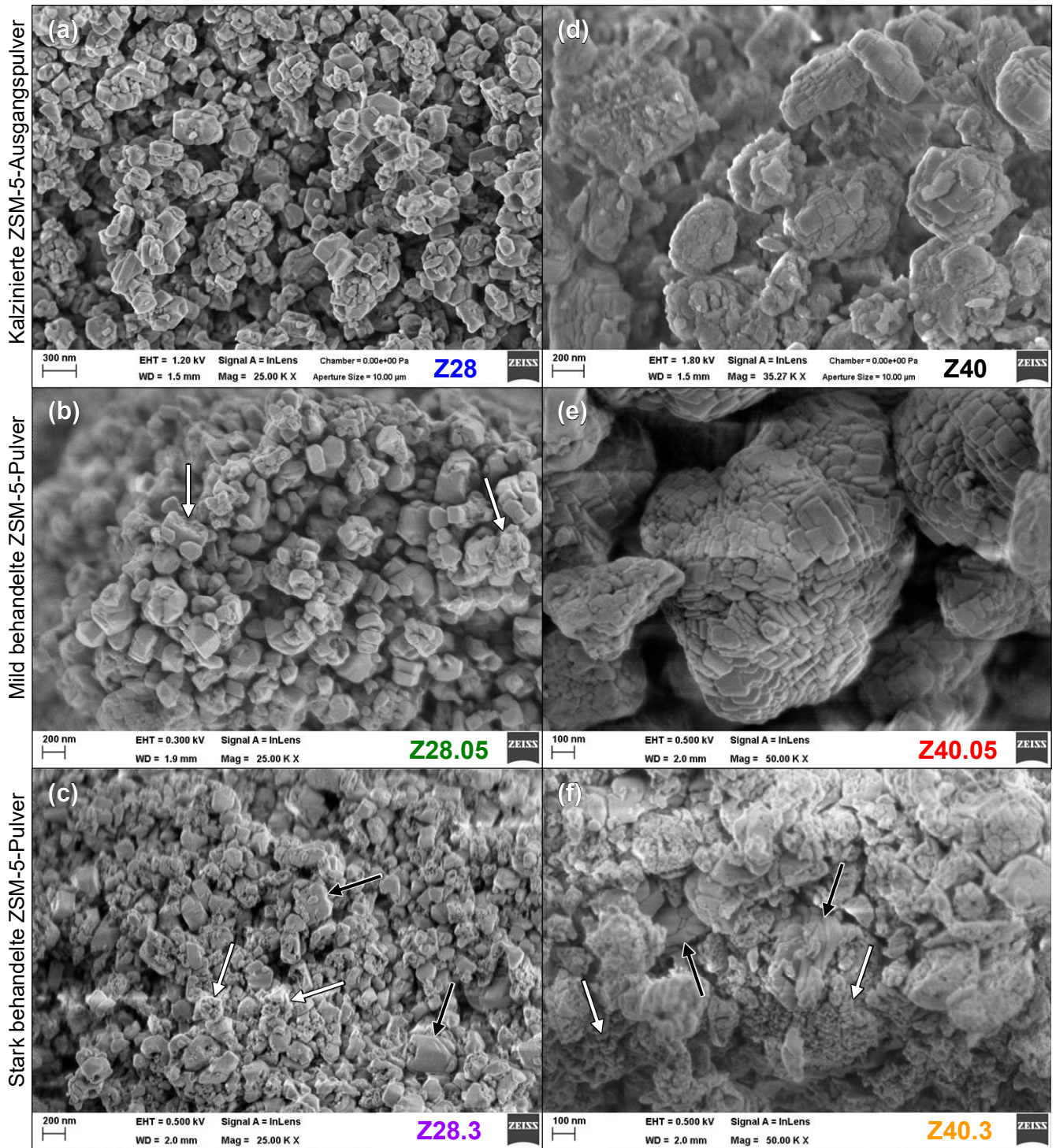


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Pulver Z28 (a), Z28.05 (b), Z28.3 (c), Z40 (d), Z40.05 (e), Z40.3 (f). Die Bilder wurden mit unbeschichteten Proben aufgenommen. Weitere experimentelle Details und Maßstabsbalken können den Unterschriften der einzelnen Bilder entnommen werden. Weiße und schwarze Pfeile weisen auf Bereiche mit erhöhter bzw. ähnlicher Oberflächenrauigkeit bei den alkalisch behandelten Zeolithpulvern hin, jeweils im Vergleich zum entsprechenden Ausgangsmaterial.

4.1.2 Analyse der inneren und äußeren Partikelstruktur mittels TEM

Repräsentative TEM-Aufnahmen der unbehandelten und hierarchischen H-ZSM-5-Pulver sind in Abbildung 4.2a-f gezeigt. Im Falle des Z28.05 und des Z40.05 (Abbildung 4.2b,e) ist das Erscheinungsbild der Partikel sehr ähnlich zum jeweiligen Ausgangsmaterial Z28 bzw. Z40 (Abbildung 4.2a,d). Die Partikelmorphologie besteht aus verwachsenen Kristallkörnern mit einer Größe von ungefähr 20 – 300 nm bzw. 20 – 150 nm (Abbildung 4.2b,e). Außerdem sind einige Gebiete mit etwas erhöhter Transparenz im Partikelinneren wahrnehmbar (weiße Pfeile). Erklärung hierfür ist entweder die Anwesenheit von Defekten, amorphen Gebieten an Korngrenzen, intrapartikulären Mesoporen oder einer Kombination daraus. Derartige Strukturen scheinen auch für die Ausgangszeolithe Z28 und Z40 (Abbildung 4.2a,d) vorhanden zu sein, jedoch in geringerem Maße. Deshalb handelt es sich bei den hellen internen Strukturen bei Z28.05 und Z40.05 vermutlich um durch die alkalische Behandlung gebildete bzw. aufgeweitete intrapartikuläre Mesoporen.

In Einklang mit den in Abbildung 4.1c,f gemachten Beobachtungen zeigen Z28.3 und Z40.3 (Abbildung 4.2c,f) jeweils eine schwammartige Struktur. Insbesondere Z40.3 verfügt dem Eindruck nach über ein ausgedehntes, vernetztes Mesoporensystem, das zur äußeren Partikeloberfläche offen zu sein scheint. Erneut sind Areale ohne augenscheinliche intrakristalline Mesoporen zu beobachten (schwarze Pfeile). Diese Gebiete scheinen sich vorrangig am äußeren Rand vorheriger Partikel zu befinden. Dieser Effekt könnte durch die sog. Al-Zonierung (engl. *Al zoning*, vgl. Abschnitt 2.3.3.3) verursacht werden [170], obwohl solch eine Zonierung nicht mit den hier angewendeten Charakterisierungsmethoden nachgewiesen wurde.

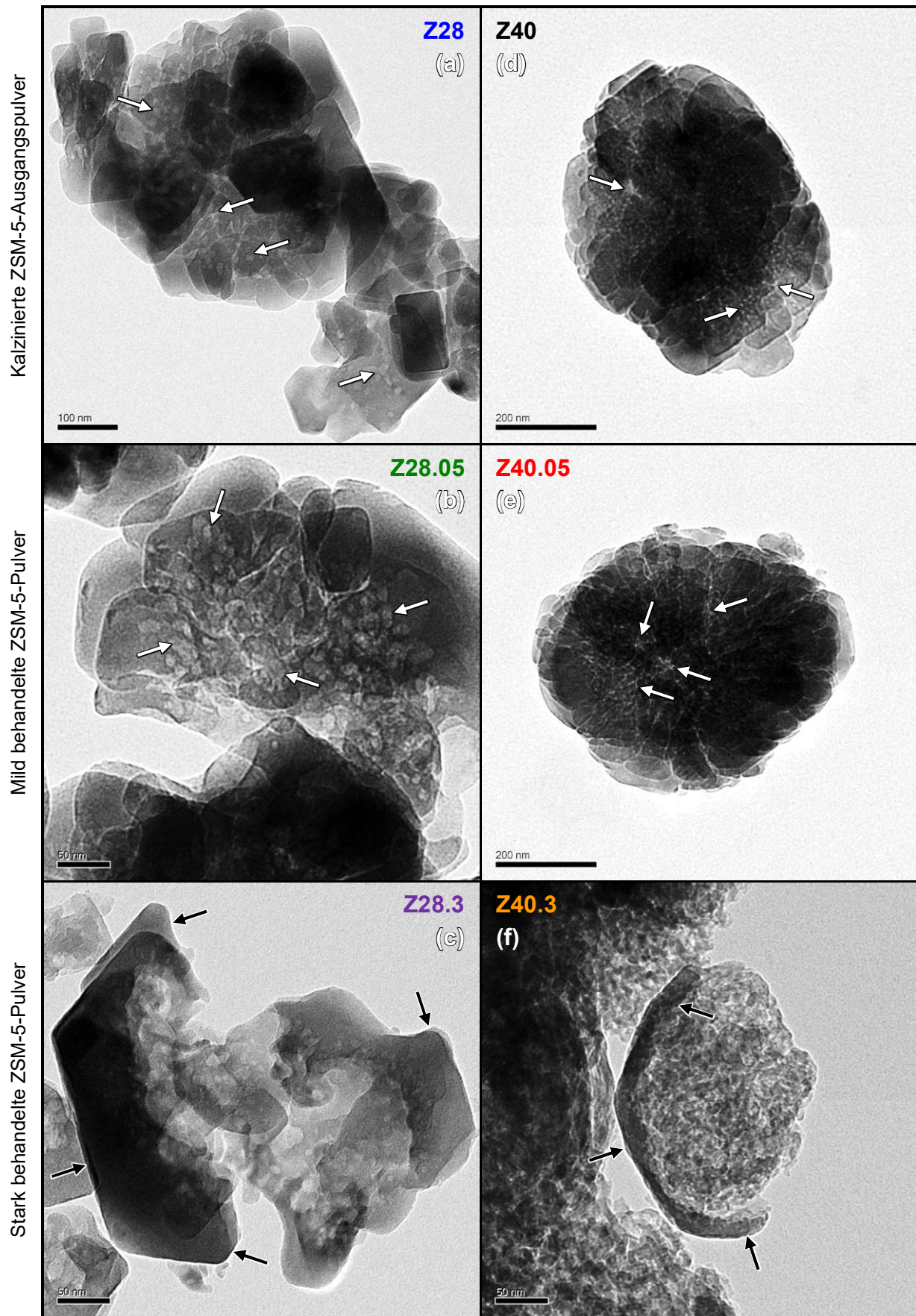


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Pulver Z28 (a), Z28.05 (b), Z28.3 (c), Z40 (d), Z40.05 (e), Z40.3 (f). Weiße Pfeile weisen auf Areale mit erhöhter Transparenz im Partikelinneren hin, während schwarze Pfeile Gebiete ohne signifikante Bildung intrakristalliner Mesoporen hervorheben.

4.2 Präparative Ausbeute und Zusammensetzung

4.2.1 Präparative Ausbeute der alkalischen Behandlung

Die chemischen Eigenschaften der Zeolithpulver sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Hier wird ersichtlich, dass die in Abschnitt 4.1 für Z28.3 und Z40.3 beschriebenen Änderungen der Partikelmorphologie von einer starken Auflösung großer Mengen an Material (etwa 43 – 53 %) begleitet werden. Dies entspricht Ausbeuten von 57,1 % bzw. 47,7 %. Bei Z28.05 und Z40.05 sind die jeweiligen Ausbeuten mit 86,8 % und 89,3 % hingegen relativ hoch, d. h. es wird ein Massenverlust von ca. 10 – 14 % beobachtet. Aus Sicht der Materialausbeuten bei dieser Art der Zeolithmodifikation mit dem Ziel der Ausbildung einer hierarchischen Porenstruktur (Abschnitt 4.4) sind daher milde Bedingungen vorteilhaft.⁵²

Tabelle 4.1: Chemische Eigenschaften der unbehandelten Ausgangszeolithe und der hierarchischen H-ZSM-5-Pulver^a

Zeolith	Ausbeute ^b (% g/g)	$I_{\text{XRD,rel}}$ ^c (%)	Si/Al (mol mol ⁻¹)			Silanol (%)	EFAl (%)	LAZ/BAZ (200 °C) ^h (mol mol ⁻¹)	LAZ (%) ⁱ	StAZ ^j (μmol g ⁻¹)
	Alkalische Behandlung	XRD	RFA ^d	²⁹ Si ^e	²⁷ Al ^f	²⁹ Si NMR ^g	²⁷ Al NMR ^g	py- DRIFTS	py- DRIFTS	NH ₃ -TPD
Z28	n. a. ^k	100	29,2 ± 0,8	37	35	1,7	16	0,22 ± 0,04	18 ± 4	294
Z28.05	86,8 ± 0,0	99 ± 1	25,2 ± 1,1	40	31	2,0	19	0,22	18	292
Z28.3	57,1 ± 1,4	92 ± 1	20,8 ± 0,3	40	31	3,3	32	0,42	30	211
Z40	n. a. ^k	100	43,1 ± 1,6	42	51	4,1	16	0,17	15	272
Z40.05	89,3 ± 0,3	102 ± 1	39,6 ± 1,4	47	43	1,4	9	0,19	16	276
Z40.3	47,7 ± 1,3	91 ± 1	22,6 ± 0,4	36	33	5,9	32	0,54 ± 0,02	35 ± 2	236

^aErgebnisse von Messungen, welche mindestens doppelt durchgeführt wurden, sind als arithmetischer Durchschnitt mit Standardabweichung angegeben. ^bAusbeute der alkalischen Behandlung (Abschnitt 3.1.2) bezogen auf die Trockenmasse des eingesetzten Ausgangsmaterials. ^cRelative Kristallinität berechnet nach Gleichung (3.1). ^dMittleres molares Si/Al-Verhältnis aus WD-RFA-Messungen (Abschnitt 3.2.2). ^eSi/Al (²⁹Si)-Verhältnis im Gitter berechnet nach Gleichung (3.2) aus ²⁹Si MAS NMR. ^fSi/Al (²⁷Al)-Verhältnis im Gitter berechnet nach Gleichung (3.5) aus ²⁷Al MAS NMR. ^gRelative integrale Intensitäten von Silanolgruppen (Gleichung (3.3)) bzw. EFAl (Gleichung (3.4)), wobei Al^V und Al^{VI} als EFAl angesehen werden. ^hLAZ/BAZ-Verhältnis nach Ausheizen der Pyridin-beladenen Probe bei 200 °C berechnet nach Gleichung (3.6). ⁱProzentualer Anteil an LAZ nach Gleichung (3.7). ^jStarke Säurezentren (StAZ), bestimmt aus NH₃-TPD (Abschnitt 3.2.7). ^kn. a., nicht anwendbar.

4.2.2 Analyse der Kristallinität mittels XRD

Die erzeugten hierarchischen ZSM-5-Pulver Z28.05, Z28.3, Z40.05 und Z40.3 zeigen Röntgenbeugungsmuster, die für ZSM-5 typisch sind (Abbildung 4.3). Außerdem haben sie generell verhältnismäßig hohe relative Kristallinitäten, $I_{\text{XRD,rel}}$, von ≥ 90 % (Tabelle 4.1). Z28.05 und Z40.05 haben eine gleichbleibende oder sogar leicht erhöhte relative Kristallinität verglichen mit den entsprechenden Ausgangszeolithen Z28 und Z40. Dies zeigt, dass diese Materialien einen ähnlichen Gehalt an amorphen Domänen und/oder Defekten aufweisen. Es ist anzunehmen, dass die Zersetzung des Materials während der alkalischen Behandlung – zumindest anfänglich – nicht einheitlich im gesamten Partikelvolumen erfolgt. Stattdessen lassen die Beobachtungen darauf schließen, dass die Mesoporenbildung bei der Verwendung geringer Konzentrationen, d. h. 0,05 M NaOH, an amorphen Domänen oder Defekten mit niedriger kristalliner Stabilität, wie bspw. Silanolnestern, unreaktierten Phasen aus der Synthese oder Korngrenzen verwachsener Kristallite, wie sie z. B. in Abbildung 4.2e beobachtet werden, beginnt. Ähnliche Desilizierungsmechanismen (Abschnitt 2.3.3.2) wurden bereits in der Literatur vorgeschlagen [55, 123, 150, 168, 176-178]. Dennoch scheint dieser Vorgang teilweise von der Bildung anderer Defekte bzw. nichtkristalliner Phasen, wie bspw. EFAl, begleitet zu sein. Andernfalls würde die relative Kristallinität von Z28.05 (99 %) und Z40.05 (102 %) merklich steigen statt mehr oder weniger konstant zu bleiben.

⁵² In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die im Labor verwendeten Verfahren zur Abtrennung der wässrigen Phase von den Pulvern während der Behandlung, d. h. Zentrifugieren und Dekantieren (Abschnitt 3.1.2), wahrscheinlich nicht vollständig effektiv sind. Es wird vermutlich ein zusätzlicher, wenn auch geringer, Massenverlust induziert, was bedeutet, dass bei einer Produktion auf industriell-technischem Maßstab höhere Ausbeuten zu erwarten sind.

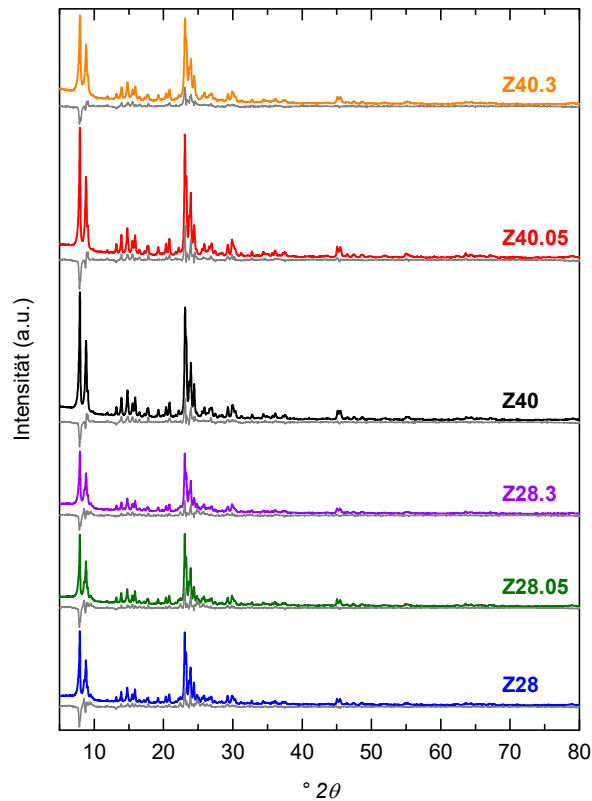


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme der Zeolithpulver basierend auf Z28 und Z40. Die grauen Linien zeigen die entsprechenden Differenzkurven aus den gemessenen und mittels Rietveld-Refinement berechneten Profilen. Die Diffraktogramme sind zur besseren Lesbarkeit vertikal versetzt aufgetragen.

In Anbetracht der geringen jeweiligen Ausbeuten von 57,1 % bzw. 47,7 % deuten die beachtlich hohen relativen Kristallinitäten von Z28.3 (91 %) und Z40.3 (92 %, Tabelle 4.1) darauf hin, dass die Auflösung der Zeolithe und die Mesoporenbildung während der Behandlung mit 0,3 M NaOH einerseits mit einer Erhöhung nichtkristalliner Anteile einhergeht. Andererseits finden diese Prozesse nach dem für Z28.05 und Z40.05 diskutierten, anfänglichen und anschließend fortgesetzten Abbau der instabilsten Defekte gleichförmiger über das gesamte Materialvolumen verteilt statt – wenn auch nicht komplett gleichförmig. Letzteres wird belegt durch die verbleibenden, oberflächlich unbeeinflussten kristallinen Bereiche, die in Abbildung 4.2f beobachtet wurden und durch Al-Zonierung (Abschnitt 2.3.3.3) erklärt werden konnten.

4.2.3 Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels WD-RFA und NMR

4.2.3.1 WD-RFA

Die mittleren Si/Al (RFA)-Verhältnisse der Ausgangszeolithe Z28 und Z40 liegen bei 29,2 bzw. 43,1 (Tabelle 4.1, Abschnitt 4.2.1) und sind damit etwas höher als deren jeweiligen nominellen Si/Al-Verhältnisse von 28 und 40. Bei milder alkalischer Behandlung nehmen die Si/Al (RFA)-Verhältnisse bei Z28.05 und Z40.05 geringfügig auf Werte von 25,2 bzw. 39,6 ab. Bei den stärker behandelten Zeolithpulvern Z28.3 und Z40.3 wird die Zusammensetzung in höherem Maße beeinflusst. Hier werden deutlich erniedrigte Si/Al (RFA)-Verhältnisse von 20,8 bzw. 22,6 gemessen. Diese Ergebnisse deuten an, dass eine gewisse Anreicherung von Al in den modifizierten Zeolithen stattfindet. Daher ist die Zersetzung während der alkalischen Behandlung vorwiegend durch die selektive Entfernung von Si *aus dem Material als Ganzem*, d. h. Desilizierung, gekennzeichnet.

4.2.3.2 ^{29}Si MAS NMR

Abbildung 4.4a zeigt die ^{29}Si MAS NMR-Spektren der Z28- und Z40-Serien. Die zugehörigen berechneten Si/Al (^{29}Si)-Verhältnisse sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Diese sind für Z28, Z28.05, Z28.3, Z40 und Z40.3 sehr ähnlich und liegen zwischen 36 und 42. Lediglich Z40.05 weist einen erhöhten Wert von 47 auf. Verglichen mit den mittleren Si/Al (RFA)-Verhältnissen sind die Si/Al (^{29}Si)-Verhältnisse für alle Materialien und insbesondere die Z28-Reihe höher. Dies weist darauf hin, dass sich eine signifikante Menge an Al nicht in der Gerüststruktur befindet. Die Ursachen dafür könnten sowohl die Anwesenheit von Rückständen Al-haltiger Phasen aus der Zeolithsynthese als auch die Auflösung von Al-Gitterspezies und deren anschließende Ablagerung während der alkalischen Behandlung und/oder Kalzinierung sein (vgl. Abschnitt 4.3.1).

Insbesondere die Kalzinierung unter Luftatmosphäre umfasst Literaturberichten zufolge die Bildung von EFAl [317]. Dies wird durch ähnliche Effekte verursacht, wie sie bei einer hydrothermalen Dampfbehandlung (engl. *Steaming*) der Zeolithe auftreten. Sie werden bedingt durch vom Zeolithen adsorbierte Feuchtigkeit [176] oder durch bei der Dehydroxylierung der Zeolithstruktur gebildetes H_2O [318]. Bei der Kalzinierung unter Vakuum werden derartige Vorgänge nicht beobachtet, da hierbei freigesetztes, gasförmiges H_2O kontinuierlich aus dem Material abgezogen wird [176]. Der Effekt der Kalzinierung kann insbesondere bei Z28 beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist Z40 das einzige Material, welches im Rahmen des experimentellen Fehlers von $\pm 2\%$ ähnliche Werte für die Si/Al (^{29}Si)- und Si/Al (RFA)-Verhältnisse von 42 bzw. 43,1 zeigt.

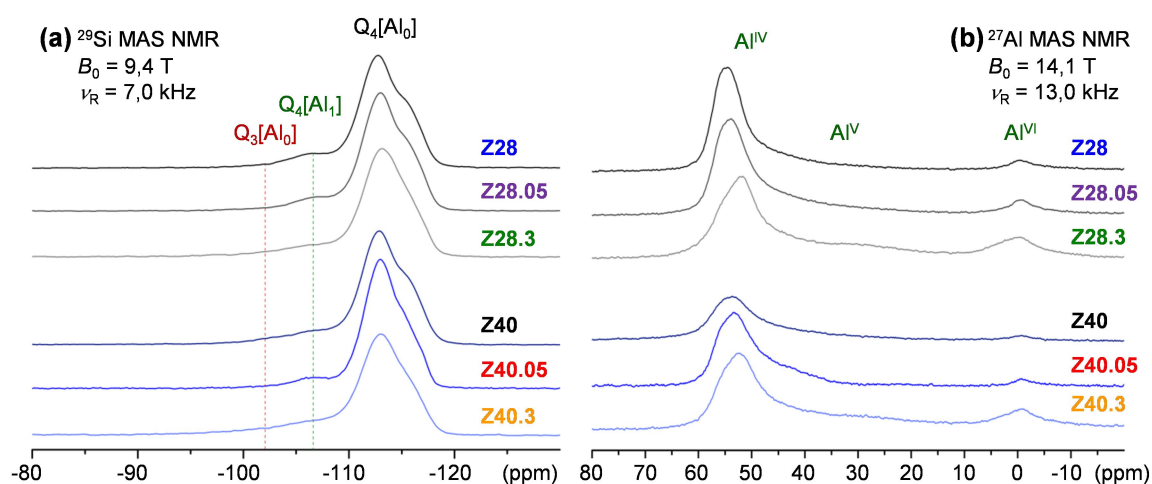


Abbildung 4.4: ^{29}Si MAS NMR-Spektren (a) und ^{27}Al MAS NMR-Spektren (b) der beiden pulverförmigen H-ZSM-5-Serien basierend auf Z28 bzw. Z40. Die Spektren sind zum Zweck der besseren Lesbarkeit vertikal versetzt aufgetragen. Silanole ($\text{Q}_3[\text{Al}_0]$) bei ca. -102 ppm und $\text{Q}_4[\text{Al}_1]$ -Umgebungen bei ca. -106,5 ppm sind jeweils durch eine rote bzw. grüne gestrichelte vertikale Linie hervorgehoben. $\text{Q}_4[\text{Al}_0]$ -Resonanzen werden im Bereich -110 ppm bis -117,5 ppm beobachtet. Vier-, fünf-, und sechsfach koordinierte ^{27}Al -Umgebungen sind im ^{27}Al MAS NMR-Spektrum von Z28 bei chemischen Verschiebungen von jeweils ca. 55 ppm, 30 ppm und 0 ppm markiert.

Die Z28-basierten Zeolithe zeigen ungefähr gleichbleibende Si/Al (^{29}Si)-Verhältnisse von 37 bis 40 im Gitter während die mittleren Si/Al (RFA)-Verhältnisse mit zunehmendem Grad der Behandlung von 29,2 auf 20,8 abnehmen. Dies legt nahe, dass die alkalische Behandlung durch eine unselektive Entfernung von sowohl Si (Desilizierung) als auch Al (Dealuminierung) aus dem Zeolithgitter charakterisiert ist. Allerdings verbleibt Al im Gegensatz zu Si, welches leicht vom alkalischen Medium solvatisiert und somit aus dem Material entfernt wird, eher in den modifizierten Pulvern [70]. Wie bereits in Abschnitt 4.2.3.1 angedeutet wurde, vollzieht sich eine derartige Anreicherung von Al entweder durch die Bildung Al-reicher Ablagerungen [173], von EFAl-Spezies (Abschnitt 4.3.1) oder durch den Wiedereinbau in Gitterpositionen (Realuminierung, vgl. Abschnitt 4.3.2), bevorzugt lokalisiert an oder in der näheren Umgebung der neu gebildeten Mesoporenwände [170, 174].

Silanole ($Q_3[Al_0]$) umfassen hydroxylierte Gitterdefekte, wie bspw. Silanol-ester, und isolierte (terminale) Silanolgruppen. Letztere sind üblicherweise auf Oberflächen außerhalb der Mikroporen, d. h. auf Mesoporen- und externen Oberflächen, lokalisiert [59, 123, 124]. Die Silanolmenge nimmt sowohl in der Z28- als auch in der Z40-Reihe mit einer stärkeren alkalischen Behandlung zu (Tabelle 4.1).⁵³ Da Silanol-ester, wie in Abschnitt 4.1.2 erwähnt, am wenigsten stabil gegen den alkalischen Angriff sind [169, 176], ist dies ein indirekter Beweis für die gesteigerte Mesoporenoberfläche besonders bei Z28.3 und Z40.3 (3,3 % bzw. 5,9 % Silanole) verglichen mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien Z28 und Z40 (1,7 % bzw. 4,1 % Silanole).

4.2.3.3 ^{27}Al MAS NMR

Abbildung 4.4b zeigt die ^{27}Al MAS NMR-Spektren beider Zeolithserien. Die entsprechenden relativen Anteile an EFAl-Spezies sind in Tabelle 4.1 (Abschnitt 4.2.1) zusammengefasst. Nach diesen Ergebnissen enthalten beide kalzinierten Ausgangszeolithe Z28 und Z40 bereits verhältnismäßig hohe Mengen an EFAl von ca. 16 %. Wie bereits für Z28 in Abschnitt 4.2.3.2 diskutiert, könnte dies durch die Kalzinierung oder durch die Anwesenheit Al-haltiger Rückstände aus der Synthese verursacht werden. Durch die alkalische Behandlung steigt der relative Anteil von EFAl auf bis zu 32 % im Falle von Z28.3 und Z40.3, nimmt aber für Z40.05 ab. Darüber hinaus wird in den ^{27}Al MAS NMR-Spektren von Z28.3, Z40.05 und Z40.3 auf der Niederfrequenzseite der Al^{IV} -Resonanz jeweils eine Schulter beobachtet, die üblicherweise deformierten Gitterpositionen in der Nähe von entweder kationischen EFAl-Spezies oder Gitterdefekten zugeschrieben wird [301-303]. Es ist plausibel, dass diese beiden Effekte speziell für Al-Atome in Gitterpositionen relevant sind, welche sich in der Nähe von oder auf der Mesoporenoberfläche befinden, also bspw. realuminierte, tetragonal koordinierte Zentren (vgl. Abschnitt 4.3.2), wie in der Literatur vorgeschlagen [173].

Die Si/Al (^{27}Al)-Verhältnisse sind für Z28, Z40.05 und Z40.3 in relativ guter Übereinstimmung mit deren Si/Al (^{29}Si)-Verhältnissen (Tabelle 4.1, Abschnitt 4.2.1). Für Z28.05 und Z28.3 jedoch sind die Si/Al (^{27}Al)-niedriger als die Si/Al (^{29}Si)-Werte, was einen unterschätzten EFAl-Anteil bei diesen Proben widerspiegeln könnte. Grund kann das einfache Simulationsmodell sein, das auf die ^{27}Al MAS NMR-Spektren angewendet wurde. Im Übrigen sind gewisse EFAl-Spezies in asymmetrischen Umgebungen aufgrund ihrer starken Quadrupolkopplung und der damit verbundenen hohen Signalbreite bei geringen Magnetfeldstärken womöglich nicht detektierbar, d.h. „NMR-unsichtbar“ [319].

Weiterhin ist erwähnenswert, dass das Si/Al (^{27}Al)-Verhältnis des Z40 von 51 deutlich über dessen Si/Al (^{29}Si)-Verhältnis von 42 liegt. In diesem Fall erschwert die breite Signalschulter der Al^{IV} -Resonanz auf der Niederfrequenzseite eine exakte Unterscheidung der Al^{IV} - und Al^V -Anteile (Abbildung 4.4b).

4.3 Zeolithazidität

4.3.1 Analyse der Lewis/Brønsted-Azidität mittels py-DRIFTS

Die Beobachtungen, die mit WD-RFA und NMR-Techniken gemacht wurden, spiegeln sich in der Analyse der Zeolithazidität wider. Zunächst sei erwähnt, dass alle pulverförmigen Zeolithe einen signifikanten Anteil Lewis-azider Zentren (LAZ) im Vergleich zu ihrem Gehalt an Brønsted-aziden Zentren (BAZ) aufweisen (Tabelle 4.1). Die berechneten prozentualen Anteile Lewis-azider Zentren, LAZ (%), von 15 – 45 % decken sich sehr gut mit den jeweiligen EFAl-Anteilen gemäß ^{27}Al MAS NMR von 16 – 32 %. Eine Ausnahme ist Z40.05. Daher ist bei den EFAl-Spezies ein hauptsächlich Lewis-azider Charakter wahrscheinlich, was ebenfalls in der Literatur nachgewiesen wurde [123-125].

Die LAZ/BAZ-Verhältnisse von Z28.05 und Z40.05 stimmen unter Berücksichtigung des Messfehlers mit den jeweiligen Referenzproben Z28 und Z40 für alle Desorptionstemperaturen überein (Abbildung 4.5a). Das lässt auf eine ähnliche jeweilige Säurestärke sowohl der BAZ als auch der LAZ bei diesen Zeolithe schließen. Diese Effekte decken sich mit der sehr ähnlichen relativen Kristallinität von 99 – 102 % (Tabelle 4.1) und der ähnlichen Lage der Hochtemperaturmaxima der jeweiligen NH_3 -TPD-Profile bei ca. 400 °C (Abschnitt 4.3.2, Abbildung 4.6). Die LAZ für Z28, Z28.05, Z40 und Z40.05 sind jedoch qualitativ weniger stark als die BAZ. Dies manifestiert sich in einer steileren Abnahme der relativen

⁵³ Erneut ist hierbei Z40.05, wie auch schon beim Si/Al (^{29}Si)-Verhältnis, die einzige Ausnahme.

Signalintensitäten der LAZ mit stufenweise zunehmender Desorptionstemperatur verglichen mit den BAZ (Abbildung 4.5c,d; gestrichelte vs. durchgezogene Linien).⁵⁴

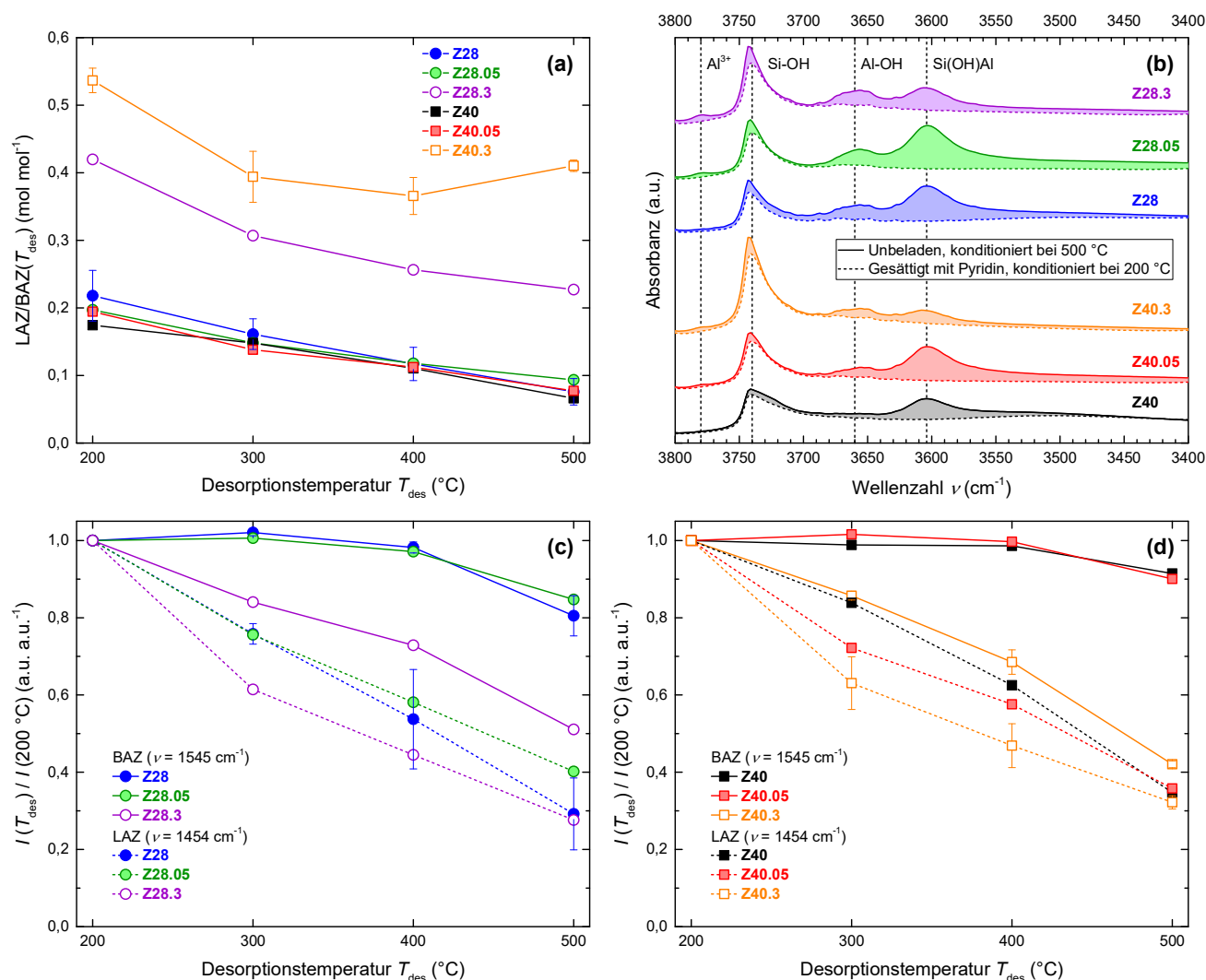


Abbildung 4.5: Ergebnisse der py-DRIFTS-Messungen: (a) In einer diskontinuierlichen, stufenweisen Pyridin-TPD bestimmte LAZ/BAZ-Verhältnisse als Funktion der jeweiligen Desorptionstemperatur. (b) DRIFTS-Spektren im Hydroxylschwingungsbereich vor und nach der Beladung mit Pyridin. Die gestrichelten vertikalen Linien bei ca. 3780 cm⁻¹, 3740 cm⁻¹, 3660 cm⁻¹ und 3604 cm⁻¹ kennzeichnen jeweils ionische Al³⁺-Spezies, Silanolgruppen, Al-OH-Gruppen bzw. verbrückte Si(OH)Al-Gruppen. (c-d) Verhältnisse der integrierten BAZ- bzw. LAZ-Signalintensitäten, $I(\text{BAZ}, T_{\text{des}})$ bzw. $I(\text{LAZ}, T_{\text{des}})$, bezogen auf deren jeweiligen Wert bei 200 °C. Die Symbole und Fehlerbalken der Proben Z28 und Z40.3 in den jeweiligen Abbildungen basieren auf einer Fünffach- bzw. Dreifachmessung zur Abschätzung des allgemeinen Messfehlers.

⁵⁴ Für Z28, Z28.05 und Z40.05 wird bei Anhebung der Desorptionstemperatur von 200 °C auf 300 °C in Abbildung 4.5c,d sogar eine geringe Zunahme der BAZ-Signalverhältnisse, $I(\text{BAZ}, 300 \text{ °C}) / I(\text{BAZ}, 200 \text{ °C})$, auf Werte von $1,01 \pm 0,01$ beobachtet. Zwar liegt diese Zunahme noch im Rahmen des Messfehlers, generell ist jedoch anzumerken, dass in DRIFTS-Spektren streng genommen nur die Verhältnisse von Signalintensitäten unterschiedlicher Banden, d. h. bspw. $I(\text{LAZ}) / I(\text{BAZ})$, quantitativ ausgewertet und verglichen werden können. Die hier geführte Diskussion ist daher rein qualitativer Natur. Für die quantitative Auswertung einzelner Banden in FTIR-Spektren ist eine Messung im Transmissionsmodus und eine zusätzliche Kalibrierung der Extinktionskoeffizienten mit unterschiedlicher Pyridin-Beladung erforderlich [320, 321]. Eine physikalische Erklärung für die Intensitätszunahme des Signals bei 1545 cm⁻¹ wäre eine mögliche Readsorption des von LAZ desorbierten Pyridins auf stärker azide BAZ während der Konditionierung bei 300 °C (engl. *spillover*). Da in den hier untersuchten Materialien alle Si(OH)Al-Gruppen nach der Konditionierung bei 200 °C jeweils mit Pyridin gesättigt waren (Abbildung 4.5b, Bande bei 3604 cm⁻¹), kann dieser Effekt ausgeschlossen werden.

Während der starken alkalischen Behandlung nehmen die LAZ-Anteile substanziell von 15 – 18 % bei Z28 und Z40 auf 30 – 35 % bei Z28.3 und Z40.3 zu (Tabelle 4.1, Abschnitt 4.2.1). Auch bei gesteigerten Desorptionstemperaturen des Pyridins bleibt der gemessene LAZ-Anteil für Z28.3 und Z40.3 erhöht (Abbildung 4.5a). Dies weist ebenso wie die ähnliche Abnahme der relativen LAZ-Signalintensitäten mit steigender T_{des} (Abbildung 4.5c,d; gestrichelte Linien) auf eine vergleichbare Säurestärke der LAZ für alle untersuchten Zeolithe hin. Des Weiteren wird für Z28.3 und Z40.3 jeweils eine steilere Abnahme der relativen BAZ-Signalintensitäten mit zunehmender T_{des} verglichen mit Z28, Z28.05, Z40 und Z40.05 beobachtet (Abbildung 4.5c,d; durchgezogene Linien). Selli und Forni wiesen nach, dass die hier angewandten Pyridin-FTIR-Messungen unter Trägergasstrom bei atmosphärischem Druck starken kinetischen Limitierungen unterliegen und in der Regel nicht im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen werden [320].⁵⁵ Die Porenstruktur der Probe kann deshalb großen Einfluss auf die gemessenen LAZ/BAZ-Verhältnisse haben. Daher scheinen bei Z28.3 und Z40.3 die BAZ besser zugänglich zu sein als bei den übrigen Zeolithen, sodass Pyridinmoleküle dort schneller desorbieren.⁵⁶

Die Analyse des Hydroxylschwingungsbereichs liefert weitere wichtige Erkenntnisse (Abbildung 4.5b). Demnach nehmen die Anteile von ionischen Al^{3+} -Spezies (Signal bei ca. 3780 cm^{-1} [322-324]) und Al-OH (Signal bei ca. 3660 cm^{-1} [123]) die insbesondere als EFAL auftreten (vgl. Abschnitt 3.2.3), mit dem Grad der alkalischen Behandlung zu. Dies steht in Einklang mit der beobachteten Abnahme bzw. Konstanz der entsprechenden Si/Al (RFA)- bzw. Si/Al (^{29}Si)-Verhältnisse (Abschnitt 4.2.3). Zudem verschwinden die Al^{3+} - und Al-OH-Banden, wie auch das Signal von Si(OH)Al-Gruppen bei 3604 cm^{-1} , nach der Beladung mit Pyridin (Abbildung 4.5b, durchgezogene vs. gestrichelte Spektren).⁵⁷ Dies zeigt, dass alle derartigen Spezies vollständig zugänglich sind und sich nicht in okkludierten, nach außen abgeschlossenen Poren der Zeolithe befinden.

Bemerkenswerterweise zeigt Z40, bei dem als einzigem untersuchten Zeolithen auch schon die Si/Al (^{29}Si)- und Si/Al (RFA)-Verhältnisse ähnlich waren (Tabelle 4.1), weder Al-OH noch Al^{3+} -Signale. Z28 hingegen enthält einen signifikanten Anteil an Al-OH, vermutlich gebildet während der Kalzinierung (vgl. Abschnitt 4.2.3.2). Da sowohl Al^{3+} -Spezies als auch Al-OH-Gruppen ein Lewis-azider Charakter zugeschrieben wird [123-125], sind diese vermutlich für die hohen LAZ-Anteile aller Proben mit Ausnahme von Z40 verantwortlich.

Die Signalintensität isolierter Silanolgruppen (Si-OH), die kaum mit Pyridin wechselwirken, nimmt mit dem Grad der alkalischen Behandlung zu (Abbildung 4.5b, Bande bei ca. 3740 cm^{-1}) [123]. Wie schon für die ^{29}Si MAS NMR-Messungen diskutiert, ist dies als Indiz für die erhöhte Mesoporenoberfläche der hierarchischen Zeolithe zu werten (vgl. Abschnitt 4.2.3.2). Anzumerken ist in diesem Zusammenhang erneut das Spektrum des Z40. Hier ist bei ca. 3730 cm^{-1} eine wenig ausgeprägte Schulter des Silanolsignals und bei ca. 3500 cm^{-1} ein sehr breites Signal schwacher Intensität zu erkennen, welche bei allen hierarchischen Zeolithen und insbesondere Z40.05 nicht beobachtet werden. Diese beiden Banden wurden in der Literatur Silanolnestern an intrakristallinen Gitterdefekten zugeordnet [123]. Das Verschwinden derselben nach milder alkalischer Behandlung indiziert daher, wie bereits bekannt [176, 177], dass derartige Silanolnester am wenigsten stabil gegen den alkalischen Angriff sind und somit den Ausgangspunkt der intrakristallinen Mesoporenbildung bilden.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Signalintensität verbrückter Si(OH)Al-Gruppen für Z28.05 und Z40.05 verglichen mit Z28 bzw. Z40 zunimmt. Für Z28.3 und Z40.3 nimmt sie hingegen ab (Abbildung 4.5b, Bande bei ca. 3604 cm^{-1} [123]). Eine mögliche Erklärung für die Zunahme bei Z28.05 und Z40.05 ist ein bevorzugter Abbau amorpher, nichtkristalliner Bereiche bei milder alkalischer Behandlung mit 0,05 M NaOH, was eine relative Zunahme der kristallinen Anteile zur Folge hätte und sich auch mit den Ergebnissen aus XRD-Messungen deckt (vgl. Abschnitt 4.2.2). Bei der Verwendung einer NaOH-Konzentration von 0,3 M führt die vermehrte, auch mit elektronenmikroskopischen Methoden in Abschnitt 4.1 aufgezeigte Auflösung kristalliner Domänen bei Z28.3 und Z40.3 entsprechend zum Abbau der verbrückten Si(OH)Al-Gruppen in der Zeolithgitterstruktur und somit zu verringerter relativer Kristallinität.

⁵⁵ Die Autoren zeigten, dass eine Spüldauer von 40 bis 60 h für die Einstellung eines Gleichgewichts notwendig ist [320], was für routinemäßige Messungen, wie sie hier durchgeführt wurden, zeitlich nicht praktikabel ist.

⁵⁶ Eine weitere mögliche Erklärung wäre eine verminderte Säurestärke der BAZ. Allerdings wurde bereits nachgewiesen, dass eine alkalische Behandlung ähnlich der hier angewandten keinen Einfluss auf die Säurestärke von BAZ hat (vgl. Abschnitt 4.3.2) [125, 177].

⁵⁷ Pyridin hat einen kinetischen Durchmesser von 0,57 nm. Dies liegt in der Größenordnung der Mikroporen von ZSM-5-Zeolithen (vgl. Abschnitt 2.2.1).

4.3.2 Analyse der Azidität mittels NH₃-TPD

Abbildung 4.6a,b zeigt die NH₃-TPD-Profile der Zeolithe. Für die Analyse der katalytisch relevanten, stark aziden Säurezentren (StAZ) ist hier insbesondere das stark chemisorbierte NH₃ relevant, dessen Desorptionsmaximum je nach Probe zwischen ca. 350 und 410 °C auftritt (Hochtemperatursignal). Durch Integration der gezeigten Gausskurven der Hochtemperatursignale lassen sich die StAZ-Gehalte der jeweiligen Zeolithe berechnen. Allerdings kann mittels der NH₃-TPD nicht zwischen stark-aziden LAZ und BAZ unterschieden werden, da das verwendete NH₃ unspezifisch sowohl an LAZ als auch an BAZ chemisorbiert [117, 325, 326].

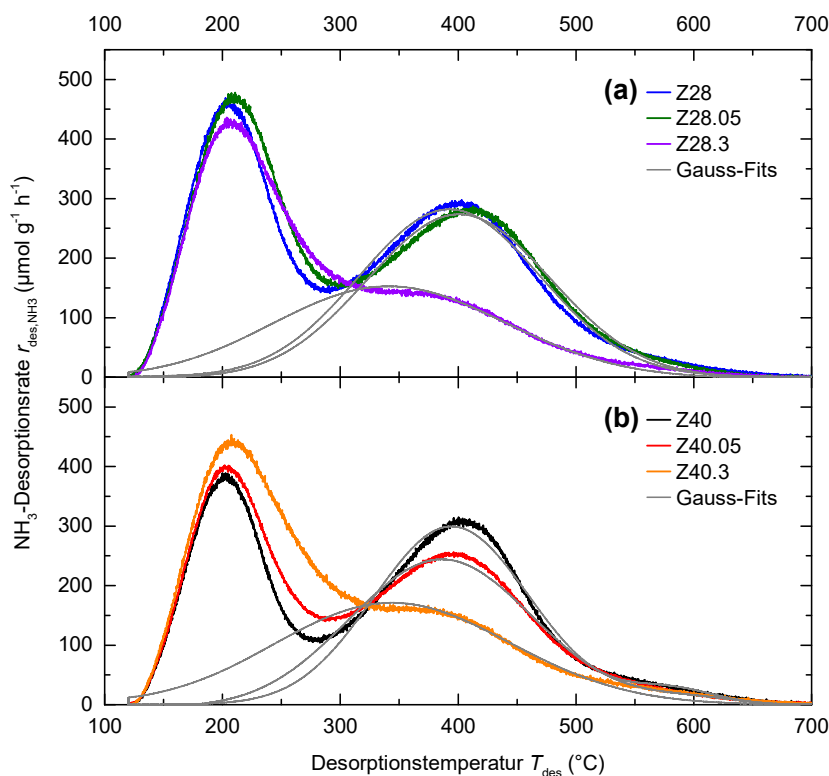


Abbildung 4.6: NH₃-TPD-Profile der Zeolithpulver der Z28- (a) und Z40-Serie (b). Die Gausskurven, die für die Berechnung der Gehalte an StAZ herangezogen wurden, sind zum Vergleich als graue Linien aufgetragen.

Wie das nominelle Si/Al-Verhältnis erwarten lässt, haben die Proben Z28.05 und Z28 mit ca. 293 $\mu\text{mol g}^{-1}$ einen höheren StAZ-Gehalt verglichen mit Z40 und Z40.05, die bei ungefähr 275 $\mu\text{mol g}^{-1}$ liegen (Tabelle 4.1). Allerdings sind diese Werte für alle Proben deutlich niedriger als die entsprechenden rechnerisch erwarteten Werte,⁵⁸ da nicht zwangsweise der gesamte Gehalt an Al, das sich in Gitterpositionen befindet, als StAZ wirkt [327].

Die Werte von Z28.05 und Z40.05 sind mit 292 $\mu\text{mol g}^{-1}$ bzw. 276 $\mu\text{mol g}^{-1}$ beinahe identisch mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien Z28 und Z40 (294 $\mu\text{mol g}^{-1}$ bzw. 272 $\mu\text{mol g}^{-1}$, Tabelle 4.1, Abschnitt 4.2.1). Gerade beim Z28.05 deckt sich außerdem das NH₃-TPD-Profil sehr gut mit Z28 (Abbildung 4.6a). Diese Effekte sind analog dem Verhalten, das für die LAZ/BAZ-Verhältnisse von Z40.05 und Z28.05 in Abschnitt 4.3.1 diskutiert wurde.

Im Gegensatz dazu zeigen Z28.3 und Z40.3 jeweils deutlich geminderte StAZ-Gehalte von 211 $\mu\text{mol g}^{-1}$ bzw. 236 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Tabelle 4.1). Mögliche Ursachen hierfür sind die teilweise Unzugänglichkeit dieser Zentren für NH₃, etwa aufgrund blockierter Mikroporen (Abschnitt 4.4) [167, 173, 176, 177], sinkende kristalline Anteile im Gesamtmaterial oder die Zersetzung der Säurezentren, z. B. durch vorrangige Dealuminierung des Gitters. Allerdings wird letztere Hypothese

⁵⁸ Solch ein theoretischer, rechnerischer Gehalt kann bspw. auf Basis der Si/Al (²⁹Si)-Verhältnisse kombiniert mit der theoretischen Summenformel von H-ZSM-5, H₄[Al₄Si_{96-x}O₁₉₂], berechnet werden. Für Z28 errechnet sich so z. B. ein Wert von 427 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

nicht von den Trends gestützt, die bei den Si/Al-Verhältnissen auf Basis von ^{29}Si , ^{27}Al MAS NMR und WD-RFA (Abschnitt 4.2.3) beobachtet werden.

Weiterhin zeigen die NH_3 -TPD-Profile von Z28.3 und Z40.3 neben einer Verschiebung der Signalmaxima hin zu niedrigeren Desorptionstemperaturen auch eine deutliche Signalverbreiterung (Abbildung 4.6, graue Linien). Diese Beobachtungen kann durch Diversifizierung sowohl in der Umgebung und Art der StAZ,⁵⁹ was deren Säurestärke (hier NH_3 -Adsorptionseenthalpie) beeinflussen würde, als auch in ihrer Zugänglichkeit durch erhöhte Mesoporosität (hier gesteigerte NH_3 -Diffusivität) erklärt werden.⁶⁰

In der Literatur wird in diesem Zusammenhang oft von der verbesserten Zugänglichkeit von Säurezentren bei alkalisch behandelten H-ZSM-5 berichtet. Dies wird untersucht z. B. durch vergleichende FTIR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse oder Testreaktionen verschiedener Sondenmoleküle, die in die Zeolithmikroporen diffundieren können oder nicht. Einen Überblick über derartige Studien geben Datka *et al.* [172].

Bezüglich der Säurestärke wurde gezeigt, dass eine kurze alkalische Behandlung unter ähnlichen Bedingungen, wie sie hier angewandt wurden, d. h. 0,2 M NaOH bei 65 °C für 30 min [125] und 0,05 – 1,0 M NaOH bei 85 °C für 60 min [177], keinen Einfluss auf die intrinsische Brønsted-Azidität von Gitter-Al bzw. von verbrückten Si(OH)Al-Gruppen hat. Dies wurde durch Niedertemperatur-CO-FTIR nachgewiesen, wobei sowohl die Position (Rot-Verschiebung, $\Delta\nu_{\text{OH}\dots\text{CO}}$) als auch die Form der Banden der Si(OH)Al-Gruppen, die mit CO interagierten, nicht durch die alkalische Behandlung beeinflusst wurden [123, 125, 177]. Im Gegensatz dazu führte eine ausgedehnte Behandlung mit 0,1 – 1,0 M NaOH bei 80 °C für 5 h zu Änderungen in den FTIR-Spektren, d. h. verminderten $\Delta\nu_{\text{OH}\dots\text{CO}}$ -Werten, was die Autoren auf eine verringerte durchschnittliche Brønsted-Azidität schließen ließ [329].

Ein weiterer Faktor, der möglicherweise Einfluss auf die Art und mittlere Säurestärke der StAZ der Proben Z28.3 und Z40.3 hat, ist die Bildung zusätzlicher Säurezentren durch Realuminierung (vgl. Abschnitt 2.3.3.2) [170, 173, 174]. In der Literatur wurde berichtet, dass realuminierte Al-Atome protonische Zentren mit schwachem, Brønsted-aziden Charakter bilden können [179, 180]. Zusätzlich trägt der Lewis-azide Charakter der EFAl-Spezies (vgl. Abschnitt 4.3.1), die sich auf der externen und Mesoporenoberfläche von alkalisch behandelten Zeolithen befinden [123-125], womöglich zu der beobachteten Verschiebung und Verbreiterung der Hochtemperatursignale von Z28.3 und Z40.3 bei (Abbildung 4.6).

4.3.3 Fazit zur Zeolithazidität

Letzten Endes werden die deutlichen Änderungen der Hochtemperatursignale von Z28.3 und Z40.3 im Vergleich zu Z28, Z40, Z28.05 und Z40.05 durch eine erhöhte Heterogenität der StAZ verursacht. Diese gesteigerte Diversität der StAZ hinsichtlich der Art der Säurezentren (Lewis vs. Brønsted, Al-OH, Al^{3+} , Si(OH)Al), der mittleren Stärke und der Zugänglichkeit (Lokalisierung in Mikroporen, auf Mesoporen- oder externen Oberflächen oder an Mikroporenöffnungen) kann einer Kombination von Effekten zugeschrieben werden, welche die alkalische Behandlung begleiten. Dazu gehören die Bildung der genannten Lewis-aziden EFAl-Spezies und Al-reichen Ablagerungen, Verminderung der Kristallinität und Realuminisierungsvorgänge.

⁵⁹ Derart, wie sie bspw. im Rahmen der Beobachtungen anhand von ^{29}Si und ^{27}Al NMR diskutiert wurden, vgl. Abschnitt 4.2.3.

⁶⁰ In Hinblick auf eine veränderte NH_3 -Diffusivität ist anzumerken, dass die hier diskutierten NH_3 -TPD-Messungen unter dynamischen Bedingungen und damit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht aufgenommen wurden (vgl. Abschnitt 3.2.7). Daher sind diese möglicherweise von Stofftransportlimitierungen beeinflusst [328]. Allerdings wurde versucht, den Einfluss derartiger Hemmungen auf die gemessenen NH_3 -Desorptionsraten zu minimieren, indem gezielt eine geringe Heizrate von 3 K min^{-1} verwendet wurde.

4.4 Porosität

Der Einfluss der alkalischen Behandlung auf die Zeolithporosität wurde mittels Ar-Physisorptionsmessungen bei 87 K analysiert (Abschnitt 3.2.4). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst sowie in Abbildung 4.7a,b und Abbildung 4.8a,b dargestellt. In Abbildung 4.7 sind sowohl die differentiellen als auch die kumulativen Porenvolumenverteilungen der pulverförmigen Zeolithe aufgetragen. Zunächst ist zu sehen, dass alle Proben die für ZSM-5 typischen Mikroporen mit einer Weite von etwa 0,5 – 0,6 nm aufweisen. Der mikroporöse Charakter bleibt dabei auch bei den stärker behandelten Z28.3 und Z40.3 erhalten, was durch die Isothermen mit Typ Ia-Charakter⁶¹ nach der IUPAC-Klassifizierung [144] (Abbildung 4.8) bewiesen wird und sich gut mit ihrer relativen Kristallinität $\geq 90\%$ deckt (Tabelle 4.1, Abschnitt 4.2.2). Außerdem führt die milde alkalische Behandlung bei Z28.05 und Z40.05 nur zu einer marginalen Verringerung des spezifischen Mikroporenvolumens, v_{micro} , verglichen mit den Ausgangsmaterialien Z28 bzw. Z40 (Abbildung 4.7, Tabelle 4.2). Gleichzeitig kommt es zu einer signifikanten Erhöhung des spezifischen Mesoporenvolumens, v_{meso} , besonders im Bereich zwischen etwa 3 und 20 nm.

Tabelle 4.2: Textureigenschaften der Zeolithpulver aus hochauflösenden Ar-Physisorptionsmessungen bei 87 K^a

Zeolith	s_{BET}^b (m ² g ⁻¹)	t-plot ^c			NLDFT ^d	
		s_{micro} (m ² g ⁻¹)	s_{extern} (m ² g ⁻¹)	v_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	v_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	v_{meso} (cm ³ g ⁻¹)
Z28	439,6 ± 3,7	399,3 ± 3,4	40,2 ± 0,4	0,143 ± 0,000	0,219 ± 0,001	0,072 ± 0,000
Z28.05	433,9 ± 8,2	384,1 ± 8,8	49,8 ± 0,6	0,139 ± 0,002	0,209 ± 0,005	0,101 ± 0,003
Z28.3	415,6	340,2	75,3	0,126	0,189	0,244
Z40	439,4 ± 4,8	370,9 ± 2,4	68,5 ± 2,4	0,137 ± 0,001	0,215 ± 0,001	0,065 ± 0,004
Z40.05	445,7 ± 3,4	350,2 ± 4,9	95,5 ± 3,0	0,126 ± 0,002	0,213 ± 0,002	0,111 ± 0,001
Z40.3	426,1	297,5	128,6	0,112	0,174	0,426

^aErgebnisse von Messungen, die mindestens doppelt durchgeführt wurden, werden als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben. ^bBerechnet aus dem Relativdruckbereich $0,001 \leq p/p_0 < 0,1$ in Übereinstimmung mit Rouquerol-Kriterien [306, 307]. ^cBerechnet aus dem Relativdruckbereich $0,2 \leq p/p_0 < 0,5$. ^dAnwendung eines NLDFT-Kernels, der für Zeolithe mit zylindrischen Poren wie bspw. ZSM-5 entwickelt wurde, auf den Adsorptionsast der Isothermen. Die Werte für die spezifischen Mikro- und Mesoporenvolumina, v_{micro} bzw. v_{meso} , werden jeweils aus den kumulativen Porenvolumenverteilungen bei 2 nm bzw. im Bereich 2 – 50 nm abgelesen.

Im Vergleich besitzen Z28.3 und Z40.3 geringere Mikroporenvolumina und zeigen erhöhte Anteile zusätzlicher Mesoporosität oberhalb von 4 nm Porenweite. Dieser substanzielle Zugewinn an Mesoporen ist nicht nur in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die mit elektronenmikroskopischen Methoden gemacht wurden (Abschnitt 4.1), sondern auch mit den erhöhten Anteilen an Silanolgruppen, die auf Basis der ²⁹Si MAS NMR-Spektren berechnet (Tabelle 4.1) und in DRIFTS-Spektren beobachtet wurden (Abbildung 4.5b). Jedoch ist anzumerken, dass die hier diskutierten Werte für v_{meso} – zumindest teilweise – überschätzt werden. Dies ist der Fall, da durch die Methode der Physisorption ein Teil des interpartikulären Volumens als intrapartikuläres Porenvolumen fehlinterpretiert wird, speziell für Porenweiten über 20 nm. Der Grund ist, dass diese Dimensionen im Bereich der Partikelgrößen liegen, welche in den REM- und TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2) beobachtet wurden, insbesondere für die Z28-Serie. Dieses Phänomen zeigt sich auch in der Form der Isothermen (Abbildung 4.8a) durch deutliche, sehr scharfe Anstiege der adsorbierten Volumina bei Relativdrücken nahe 1,0.⁶²

⁶¹ Isothermentyp Ia zeichnet sich durch einen sehr steilen (in linearer Auftragung asymptotischen) Anstieg des adsorbierten Volumens im Relativdruckbereich bis $p/p_0 < 0,1$ und einen anschließend mehr oder weniger konstanten bis leicht steigenden Verlauf für Relativdrücke $0,1 \leq p/p_0 < 0,8$ aus. Dabei gehen diese beiden Bereiche sehr schnell ineinander über (kein ausgeprägtes „Knie“ wie beim Typ Ib, was durch das Vorliegen größerer Mikroporen mit $d_p > 1$ nm hervorgerufen wird) [144].

⁶² Dies ist auch der Grund, warum das Gesamtporenvolumen solcher Materialien, bspw. durch die Anwendung der Gurvich-Regel [144] auf einen beliebig gewählten Relativdruck zwischen 0,95 und 1,0, nicht zuverlässig berechnet werden kann.

Bezüglich der verminderten Werte für v_{micro} bei Z28.3 und Z40.3 wurde in der Literatur des Öfteren die Blockierung mikroporöser Domänen vorgeschlagen [167, 173, 176, 177], bspw. durch EFAI oder Al-reiche Fragmente bzw. Ablagerungen, die bei der partiellen Auflösung während der alkalischen Modifikation gebildet werden könnten. Insbesondere die in Abschnitt 4.3.1 diskutierten DRIFTS-Messungen (Abbildung 4.5b) legen allerdings nahe, dass bei Z28.3 und Z40.3 alle Mikroporen zur äußeren Partikeloberfläche offen sind und die reduzierten v_{micro} -Werte deshalb hauptsächlich durch die reduzierte Kristallinität verursacht werden (Tabelle 4.1).

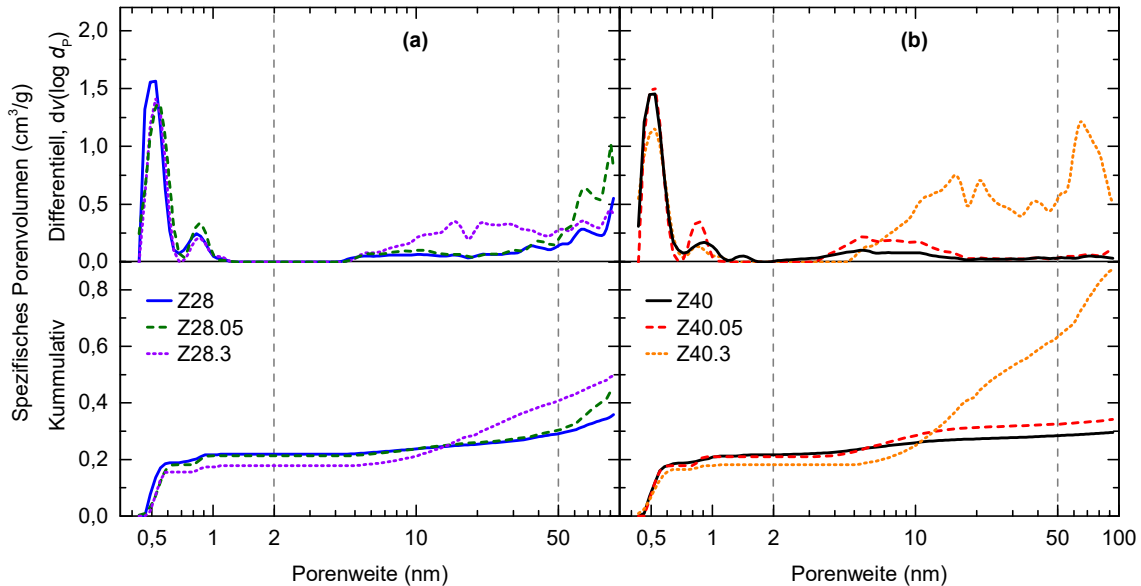


Abbildung 4.7: Semi-logarithmische Porenvolumenverteilungen der Zeolithpulver basierend auf Z28 (a) und Z40 (b) in differentieller ($dv(\log d_p)$, oberes Panel) bzw. kumulativer Auftragung (unteres Panel). Die grauen, gestrichelten vertikalen Linien bei 2 und 50 nm kennzeichnen jeweils die oberen Grenzen der Mikro- und Mesoporenvolumina, v_{micro} und v_{meso} . Bei ca. 1 nm werden Scheinporen beobachtet, die auf ein bekanntes Artefakt der Physisorptionsmethoden zurückzuführen sind und keine realen Poren widerspiegeln [330, 331].

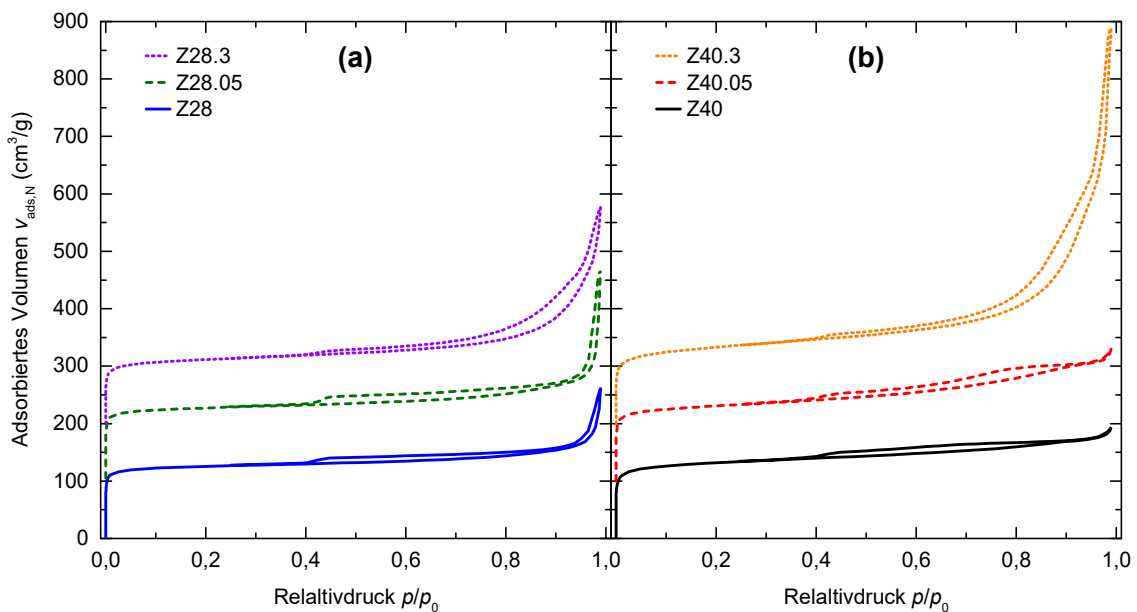


Abbildung 4.8: Hochoflösende Ar-Physisorptionsisothermen der Zeolithpulver basierend auf Z28 (a) und Z40 (b) aufgenommen bei 87 K. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit jeweils mit einem vertikalen Versatz von $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufgetragen.

4.5 Fazit

Abbildung 4.9 fasst die relativen Änderungen der Zeolitheigenschaften, die in diesem Abschnitt diskutiert wurden, für die hierarchischen Zeolithe Z28.05, Z28.3, Z40.05 und Z40.3 im Vergleich zu ihren jeweiligen Ausgangsmaterialien Z28 und Z40 zusammen. Diese Illustration soll verdeutlichen, dass keine einfache Korrelation zwischen jeglichen dieser Messgrößen, weder untereinander noch mit dem Grad der alkalischen Behandlung (bspw. in Form der verwendeten NaOH-Konzentration) offensichtlich ist. Dies ist eventuell auf den kleinen Stichprobenumfang zurückzuführen. Jedoch kann geschlossen werden, dass die alkalische Behandlung dieser Zeolithe von komplexen Wechselwirkungen multipler Parameter der physikochemischen Zeolitheigenschaften gekennzeichnet ist. Dazu gehören die Säureeigenschaften, Gehalt unterschiedlicher Si- und Al-Gruppen bzw. -Funktionalitäten, Porenstruktur und Partikelgröße, -textur und -morphologie.

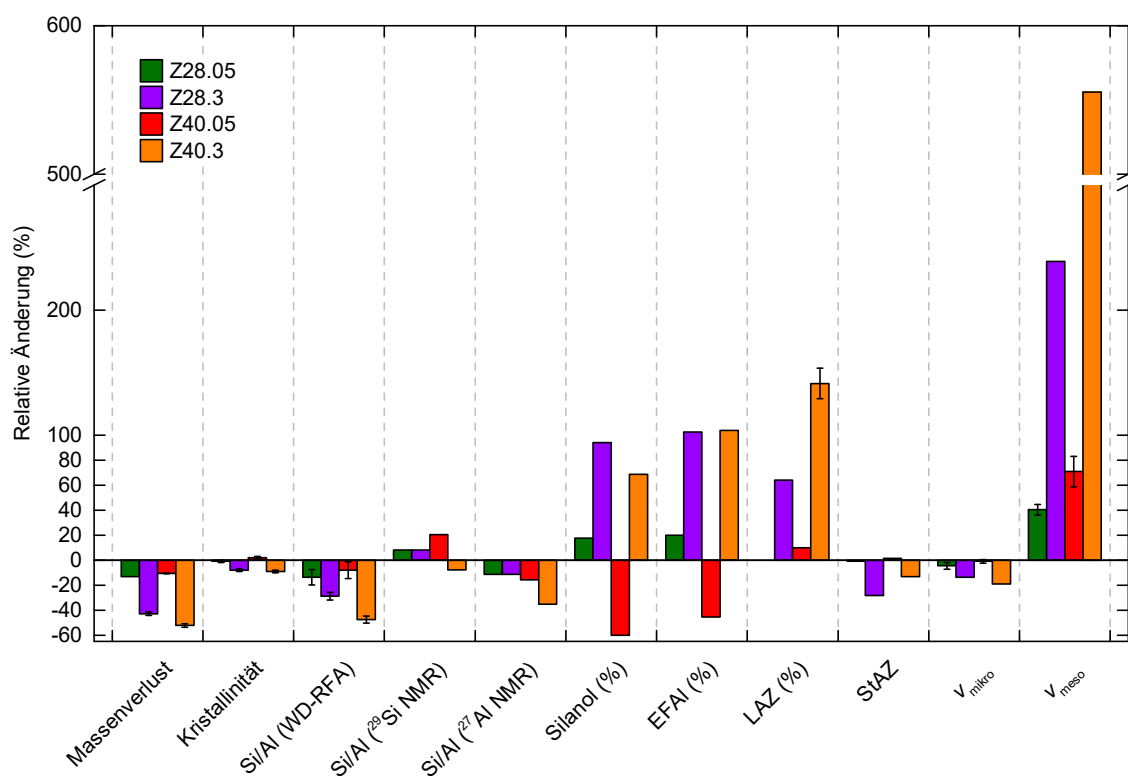


Abbildung 4.9: Relative Änderungen verschiedener Eigenschaften der hierarchischen ZSM-5-Zeolithpulver verglichen mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien Z28 und Z40. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen von Messungen, die jeweils mindestens doppelt durchgeführt wurden. Die Ordinatenachse hat zwischen 300 % und 500 % eine Unterbrechung zum Zweck der besseren Lesbarkeit.

Um ein verbessertes Verständnis der Modifikation dieser Materialcharakteristika durch die alkalische Behandlung herzustellen, wurde ein schematisches Modell der komplexen involvierten Prozesse auf Basis der in diesem Kapitel gemachten Beobachtungen entwickelt. Der vorgeschlagene Mechanismus, der von Arbeiten von M. Ogura *et al.* [168, 178], J. Groen *et al.* [170] und S. Svelle *et al.* [150] inspiriert wurde, ist in Abbildung 4.10a-c dargestellt.

Die unbehandelten Ausgangszeolithe Z28 und Z40 zeigen eine Partikelmorphologie, die aus Aggregaten mikroporöser ZSM-5-Kristallite besteht, welche durch amorphe Alumosilikatdomänen und nicht-umgesetzte Phasen aus der Synthese verbunden und zusammengehalten werden (Abbildung 4.10a). Diese Domänen befinden sich an Korngrenzen der ZSM-5-Kristallite, enthalten okkludierte, nach außen abgeschlossene *intrapartikuläre* Mesoporen (sog. Flaschenhalsporen, engl. *ink bottle pores*) und haben einen verhältnismäßig hohen Anteil an Defekten, wie bspw. Silanolgruppen, hydroxylierten Al-Spezies oder anderen Al-Gruppen.

In der Literatur wurde gezeigt, dass derartige Gruppen sowie *intrakristalline* Defekte wie Silanolnester über eine geringe kristalline Stabilität gegen die alkalische Auflösung verfügen [176, 177]. Deshalb werden diese während der milden alkalischen Behandlung sehr schnell abgebaut. Demzufolge sind die Aufweitung *intrapartikulärer* Mesoporen und der Abbau interner Defekte mit geringen Änderungen der oberflächlichen Erscheinung der Partikel die vorrangigen Mechanismen der Porenmodifikation und Mesoporenbildung bei Z28.05 und Z40.05 (Abbildung 4.10b). Generell sind die Oberflächen der Mesoporen charakterisiert durch die Anwesenheit isolierter Silanolgruppen (Si-OH) [59, 123, 124]. Darüber hinaus erhöht das zusätzliche Mesoporenvolumen effektiv die Anzahl der Zugänge zum Mikroporennetzwerk der Zeolithe, was vermutlich wiederum die durchschnittliche Länge der internen Diffusionspfade verkürzt [56]. Allerdings werden während der milden Behandlung auch eine gewisse Menge an realuminierten Al-Gruppen und EFAl-Spezies, wie bspw. (partiell) hydroxylierte Al-Spezies, aluminaartige Partikel oder kationische Al-Spezies, gebildet. Diese wirken sich nicht nur auf die unterschiedlichen Aspekte der Zeolithazidität wie Art, Stärke und Zugänglichkeit der Säurezentren aus, sondern haben auch leicht verminderte Si/Al-Verhältnisse im Gesamtmaterial und die Verringerung des spezifischen Mikroporenvolumens zur Folge.

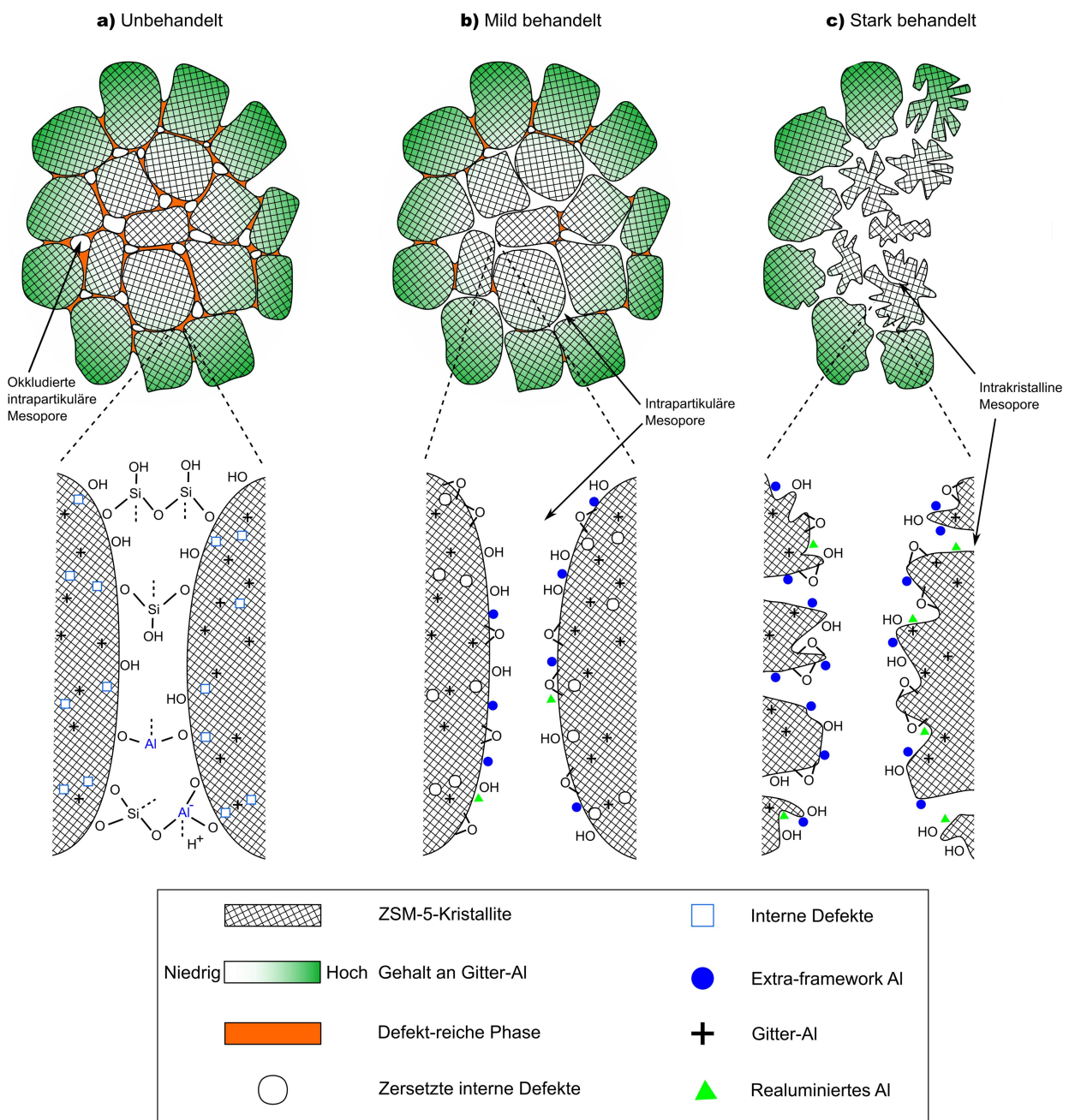


Abbildung 4.10: Darstellung der fortschreitenden Zersetzung eines H-ZSM-5-Partikels mit begleitender Mesoporenbildung während der Behandlung im alkalischen Medium, inspiriert von Arbeiten von M. Ogura *et al.* [168, 178], J. Groen *et al.* [170] und S. Svelle *et al.* [150].

Diese Effekte sind besonders ausgeprägt während der stärkeren alkalischen Behandlung bei Z28.3 und Z40.3. Hier werden große Anteile des Materialvolumens größtenteils einheitlich durch den Angriff des alkalischen Mediums aufgelöst (Abbildung 4.10c). Vorrangig werden aber interne Defekte der Zeolithgitterstruktur aufgeweitet. Obwohl dabei eine hohe relative Kristallinität von ≥ 90 % erhalten bleibt, führt dieser Prozess zu einer deutlichen Änderung der Partikelmorphologie und einer ausgeprägten Bildung *intrakristalliner* Mesoporen und eines signifikanten Anteils isolierter Silanolgruppen [59, 123, 124]. Diese Mesoporen sind untereinander verbunden und außerdem offen zur äußeren Partikeloberfläche.

Des Weiteren beeinflusst der Prozess auf drastische Weise die Art, Stärke und Zugänglichkeit der Säurezentren. Ein wichtiger Grund ist die Bildung signifikanter Mengen von EFAl-Spezies und deformierter (realumierter) Al-Gitterspezies. Jedoch sind auch einige ZSM-5-Kristallite, die sich nahe der äußeren Aggregatoberfläche befinden und aufgrund von Al-Zonierung einen relativ hohen Anteil an Gitter-Al haben, zumindest oberflächlich wenig von der intrakristallinen Mesoporenbildung betroffen (Abbildung 4.10c). Dies wurde hier durch die stabilisierenden und porendirigierenden Effekte sowohl von Gitter-Al als auch von EFAl-Spezies begründet, wie sie auch in der Literatur berichtet wurden (Abschnitt 2.3.3.2) [173].

5

ERGEBNISSE & DISKUSSION II: Katalysatoreigenschaften – Einfluss der Formgebung

In Kapitel 4 wurde ein umfassendes Verständnis des Zusammenspiels zwischen Zeolitheigenschaften und deren Modifikation durch die alkalische Behandlung hergestellt. Basierend darauf beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Auswirkung der Katalysatorformgebung mittels Extrusion unter Zugabe unterschiedlicher keramischer Binder auf die Charakteristika der so erzeugten technischen Katalysatorkontakte (Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Beispielhafter hierarchischer Zeolithformkörper Z40.05-A vor der Zerkleinerung

5.1 Extrudierfähigkeit

Bei der Identifizierung robuster Rezepturen (Tabelle 3.4) für die Herstellung der Extrudate ist insbesondere die reproduzierbare Erzeugung bildsamer, extrudierfähiger Zeolith/Binder-Pasten maßgeblich. Auch der komplikationsfreie Betrieb der eingesetzten Laborapparate ist entscheidend. Im Hinblick auf diese Zielvorgabe wurden für den Vorgang der Pastenerzeugung als hauptsächliche Einflussfaktoren der verwendete Binderpräkursor und die eingesetzte Menge an HEC-Lösung identifiziert. Andere Parameter, wie z.B. die Konzentration an HEC in der Lösung (4 % g/g), die Art der Dosierung der HEC-Lösung (Zutropfen in die Knetkammer mit einer Spritze) die Rotationsgeschwindigkeit der Nockenrotoren der Knetmaschine und die Knetdauer (20 min), wurden konstant gehalten [296]. Die so beobachteten Phänomene werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Die pyrogene Kieselsäure Aerosil® 150 als Ausgangsmaterial für SiO₂-Binder weist eine sehr geringe Schüttdichte auf. Bei der Pastenerzeugung mit diesem Material, Zeolithpulver und wässriger HEC- und NH₃-Lösung führt der hydrophobe Charakter des Aerosils dazu, dass die Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den Zeolithpartikeln, welche von Aerosil® umhüllt werden, behindert wird und die Haftkräfte zwischen den Teilchen vermindert werden. Mit zunehmender Knetzeit kommt es dadurch zur vermehrten Einlagerung und Verteilung von Luft in der Knetmasse. Dies bewirkt eine Volumenzunahme der Paste, die im Ergebnis eine relativ geringe Dichte aufweist (Abbildung 5.2a,b). Dadurch lässt sich die Paste sehr leicht, d. h. mit geringem Energieeintrag, extrudieren.

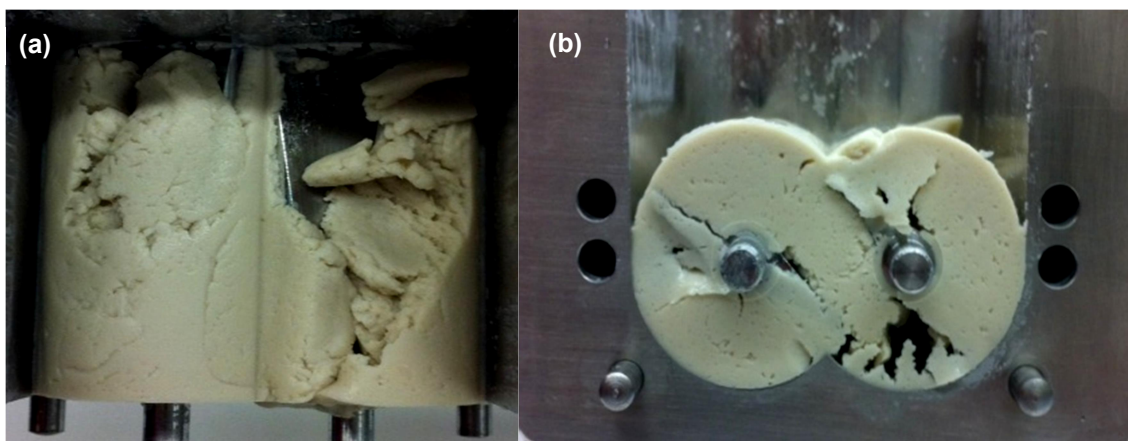
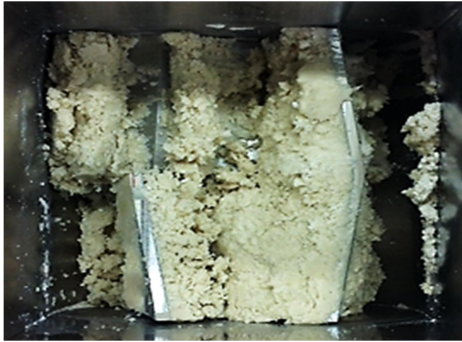
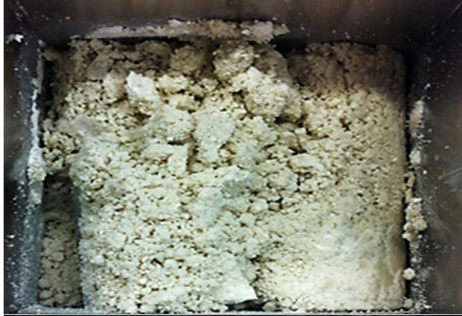





Abbildung 5.2: Fotografien der mit Aerosil® gebundenen Paste in der Knetkammer von oben (a) und vorne (b). Die Volumenzunahme durch die Einlagerung von Luft ist deutlich zu erkennen.

Bei der Pastenerzeugung mit dem Pseudoböhmit-Pulver Pural® SB1 als Präkursor des γ -Al₂O₃-Binders (Abschnitt 3.1.1.2) wird mit steigender Knetzeit eine Volumenverringering der Knetmasse beobachtet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die im Pseudoböhmit-Pulver enthaltenen Agglomerate durch den steigenden mechanischen Energieeintrag immer weiter zerkleinert werden bis schlussendlich lediglich Primärpartikel in der Größenordnung von 10 nm in der Paste vorliegen [296]. Durch diesen Vorgang entsteht unter der Voraussetzung der Verwendung der korrekten Mengen an Pulver und HEC-Lösung (Zustand 5, Tabelle 5.1) eine bildsamer, sehr dichte, viskose Paste. Deren rheologische Eigenschaften sind für die Extrusion sehr vorteilhaft, machen aber auch einen erhöhten Energieeintrag erforderlich. Außerdem ist die innere Reibung dieser Paste sehr hoch, weshalb der Einsatz einer wassergekühlten Knetkammer erforderlich war (Abschnitt 3.1.3.1).

Tabelle 5.1: Einfluss der HEC-Menge und des Pulvergehalts (20 % g/g Binder und 80 % g/g Zeolith) auf die Pastenerzeugung [296]

Zustand der Knetmasse	Fotografie der Masse in der Knetkammer von oben	Auswirkung	Maßnahme
(1) Passendes HEC-Pulver-Verhältnis, aber wenig Masse in der Knetkammer		Die Masse haftet an den Nockenrotoren und wird deswegen nicht durchmischt.	Zugabe Pulvergemisch (Überführung in Zustand 2)
(2) Passende Menge an Pulvergemisch, aber Mangel an HEC-Lösung		Die Masse ist zu trocken, somit nicht extrudierfähig und wird außerdem nicht gut durchmischt.	Zugabe HEC-Lösung (Überführung in Zustand 5)
(3) Passende Menge an Knetmasse, aber Überschuss an HEC-Lösung		Die Masse ist zu feucht. Es ist keine Umformung zu formstabilen Extrudaten möglich.	Zugabe Pulvergemisch (Überführung in Zustand 4)
(4) Passendes HEC-Pulver-Verhältnis, aber zu viel Masse		Ablagerung des Materials in dem leeren Volumen oberhalb der Rotorblätter, keine ausreichende Durchmischung.	Entnahme eines Teils der Mischung für optimale Durchmischung (Überführung in Zustand 5)
(5) Optimale Menge an Pulver und HEC-Lösung		Extrudierfähige Masse, die intensiv durchmischt wird.	Kneten für 20 min, anschließend Extrusion der Paste

5.2 Extrudatmorphologie

Mögliche Einflüsse der Binder auf die Morphologie der Katalysatorformkörper werden anhand von REM-Aufnahmen der Z28-basierten Extrudate, die in Abbildung 5.3a-e gezeigt sind, analysiert. Analoge Befunde und Schlussfolgerungen, wie sie im Folgenden diskutiert werden, können jedoch auch auf Basis der Z40-Serie gemacht werden (Abbildung 5.4a-e).

Bei den Extrudaten mit SiO_2 -Binder, Z28-S und Z28.05-S, existieren klar getrennte Zeolithpartikel und Binderagglomerate (Abbildung 5.3d,e; schwarze bzw. weiße Pfeile). Dementsprechend haben diese Materialien eher das Erscheinungsbild physikalischer Mischungen der beiden Pulver als eng miteinander vermengter und verbundener Zeolith-Binder-Matrizen. Im Gegensatz dazu sind derartige Matrizen bei den Extrudaten Z28-A, Z28.05-A und Z28.3-A (Abbildung 5.3a-c) vorhanden. Hier überdeckt und verbindet der Al_2O_3 -Binder die Zeolithpartikel wie eine Decke [198]. Der Grund ist, dass der Aluminabinder während der Kalzinierung bei $540\text{ }^\circ\text{C}$ einen Phasenübergang vom Pseudoböhmit-Präkursor (AlOOH) zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchläuft [332]. Als weitere Konsequenz sind die auffallenden Unterschiede in der Oberflächenmorphologie der Zeolithpartikel in Pulverform (Abbildung 4.1a-c) in den Alumina-gebundenen Extrudaten auch nicht mehr deutlich erkennbar. Der SiO_2 -Binder durchläuft hingegen während der Kalzinierung nur eine (teilweise reversible) Dehydroxylierung der oberflächlichen Silanole. Dies wird von der Bildung sowohl (deformierter) oberflächlicher Siloxangruppen als auch von Wasserstoff-Brückenbindungen und einiger verbrückender O-Atome zwischen Binder- und Zeolithpartikel begleitet [213, 333].⁶³

Jedoch scheint der Silikabinder in den Extrudaten insgesamt besser mit den Zeolithpartikeln vermengt zu sein. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der inneren Oberfläche des Z28-S (Abbildung 5.5a,b) erscheint diese sehr ähnlich der äußeren Oberfläche (Abbildung 5.3d). Es werden im Gegensatz zum Aluminabinder keine Einschlüsse reiner Binderpartikel beobachtet (Abbildung 5.5c,d; schwarze Pfeile).⁶⁴ Dies deutet darauf hin, dass beim Aluminabinder womöglich eine höhere Knetzeit oder der Einsatz eines Dispergators zur Peptisierung (Abschnitt 2.4) angezeigt ist, um die Vermischung der Alumina- und Zeolithkomponenten und damit die mechanische Stabilität der Extrudate zu erhöhen.

Die Unterschiede zwischen den beiden Bindern sind auch in den jeweiligen REM-Aufnahmen und Röntgendiffraktogrammen zu beobachten. In den REM-Aufnahmen reiner Silikaextrudate wird deutlich, dass dieses Material aus feinen Partikelagglomeraten besteht (Abbildung 5.6a). Der Aluminabinder hingegen zeigt eine kontinuierliche Phase mit einer rauen Oberfläche aus verwachsenen Primärpartikeln (Abbildung 5.6b). Die Diffraktogramme des Aluminabinders weisen deutlich unterschiedliche Beugungsmuster vor und nach der Kalzinierung mit jeweils scharf ausgeprägten Reflexen auf, während der amorphe Silikabinder beinahe identische Diffraktogramme ohne größere Reflexe zeigt (Abbildung 5.7).

⁶³ Diese Unterschiede in der Umwandlung während der Kalzinierung sind auch die vorrangigen Gründe für die drastisch erhöhte mechanische Stabilität, die üblicherweise für Alumina-gebundene Formkörper im Vergleich zu Silika-gebundenen beobachtet wird, zumindest ohne weitere Additive.

⁶⁴ Dies ist hier am Beispiel des Z28-S und Z28-A gezeigt. Entsprechende Beobachtungen wurden auch für alle weiteren Zeolithextrudate gemacht. Die Zusammensetzung der eingeschlossenen reinen Aluminapartikel wurde außerdem mit EDX überprüft (Ergebnisse hier nicht gezeigt).

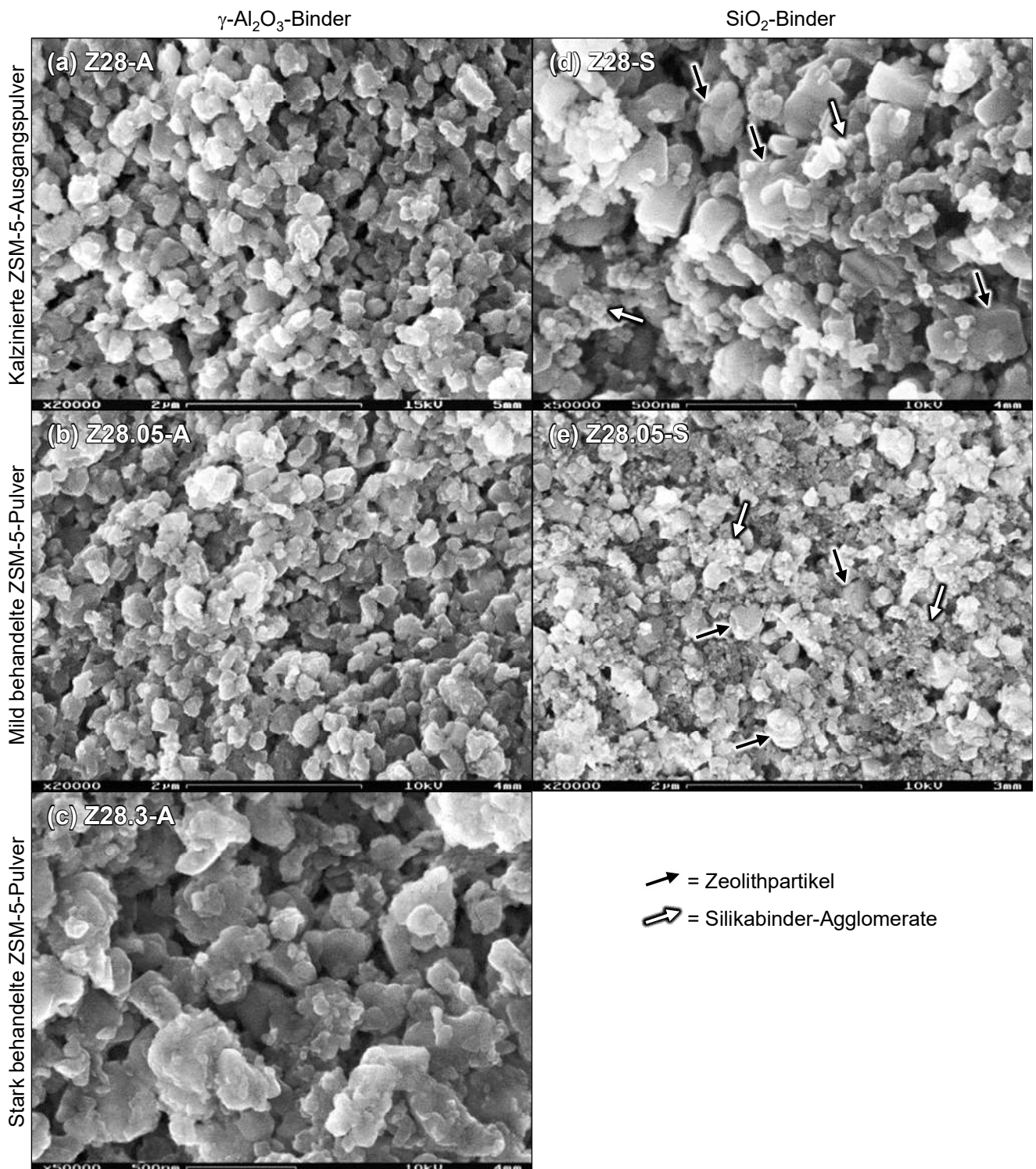


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Formkörper Z28-A (a), Z28.05-A (b), Z28.3-A (c), Z28-S (d) und Z28.05-S (e). Die Bilder wurden an der Außenoberfläche von Proben aufgenommen, die mit Pt- und C-Filmen besputtert wurden. Weitere experimentelle Details und Maßstabsbalken können den Unterschriften der einzelnen Bilder entnommen werden. Schwarze und weiße Pfeile markieren jeweils Zeolithpartikel und Binderagglomerate bei den silikagebundenen Z28-S (d) und Z28.05-S (e).

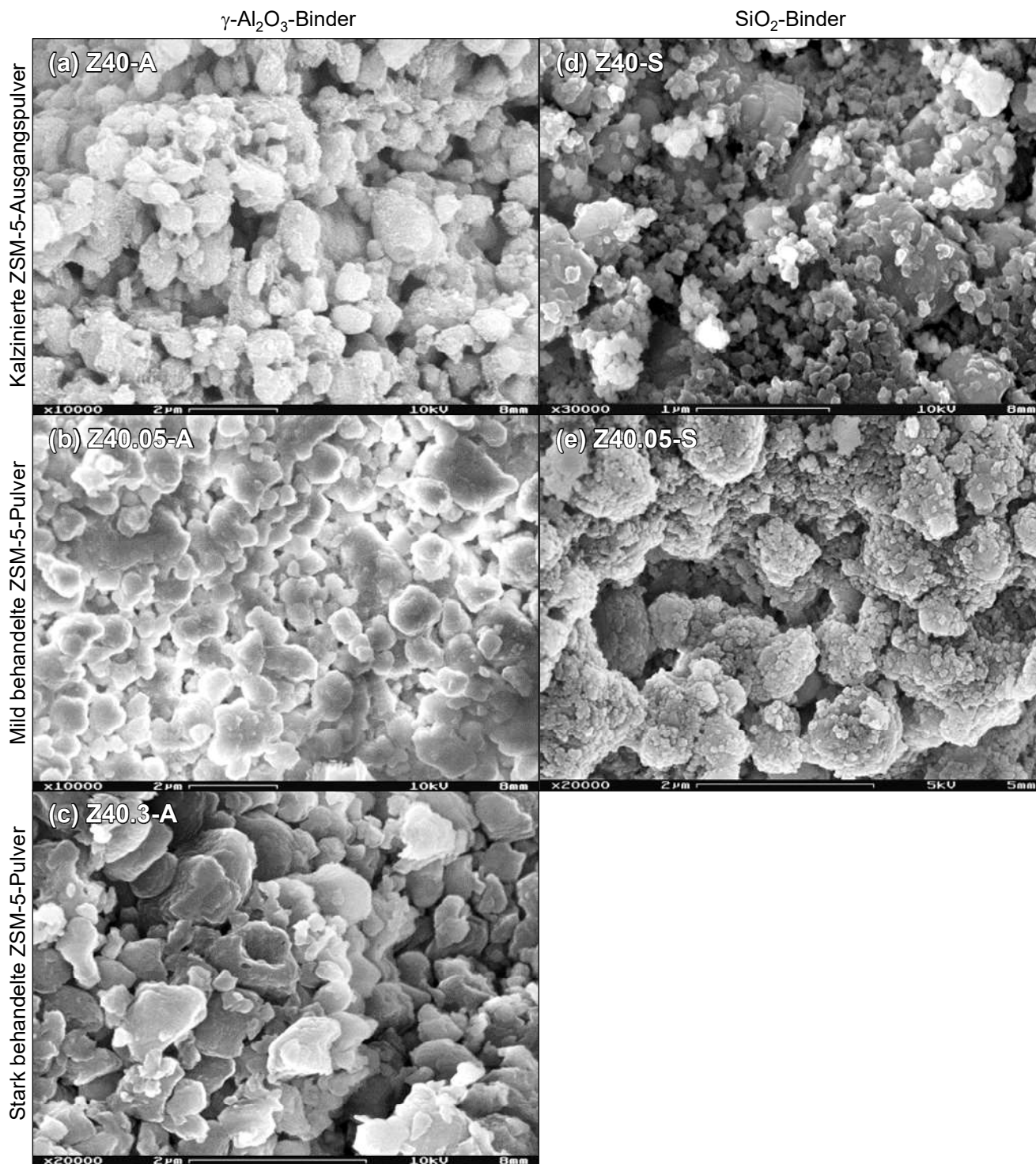


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Formkörper Z40-A (a), Z40.05-A (b), Z40.3-A (c), Z40-S (d) und Z40.05-S (e). Die Bilder wurden an der Außenoberfläche von Proben aufgenommen, die mit Pt- und C-Filmen besputtert wurden. Weitere experimentelle Details und Maßstabsbalken können den Unterschriften der einzelnen Bilder entnommen werden.

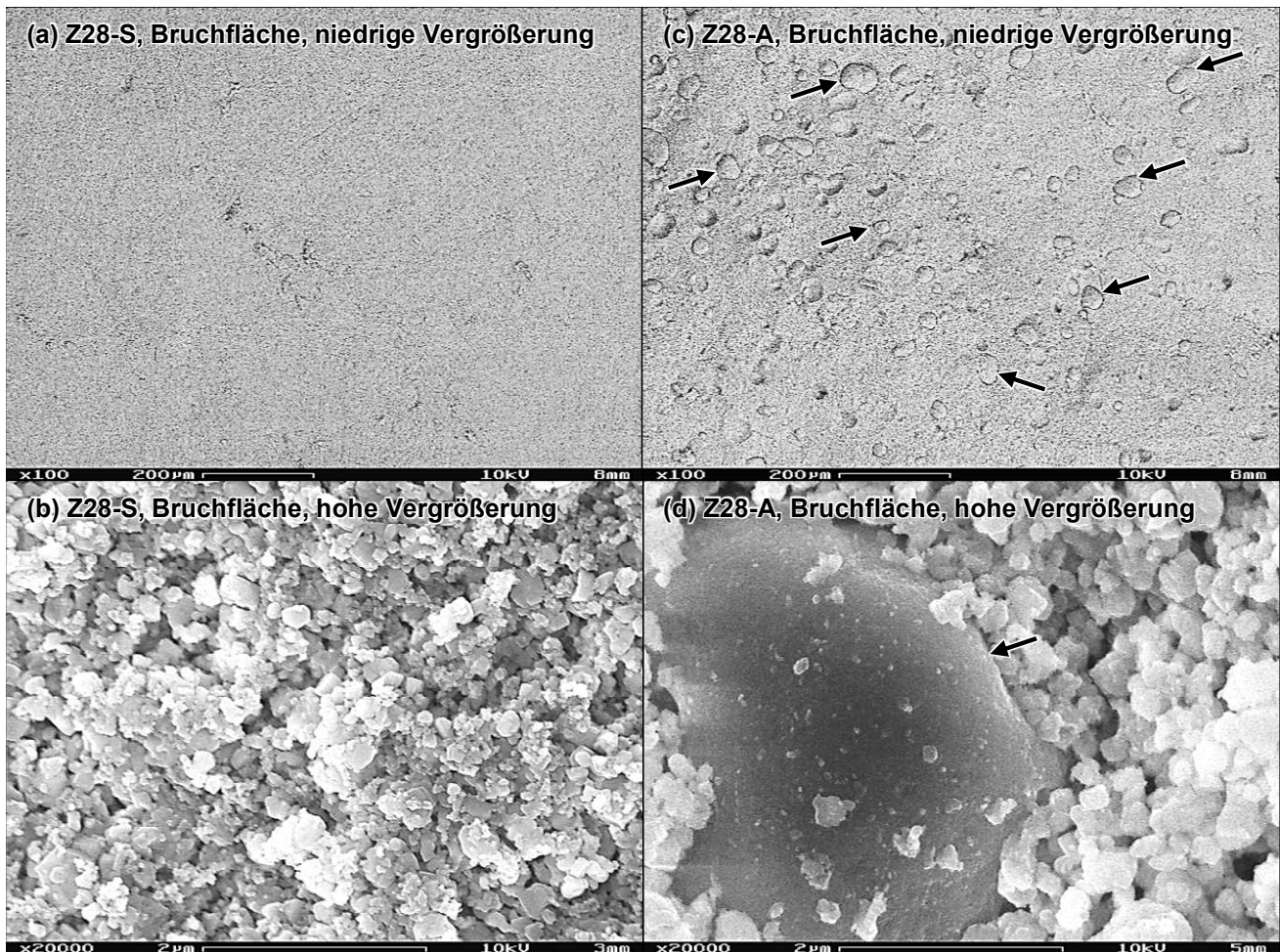


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen der inneren Oberfläche der H-ZSM-5-Formkörper Z28-S (a,b) und Z28-A (c,d), jeweils in 100-facher Vergrößerung (a,c) und 20000-facher Vergrößerung (b,d). Die Bilder wurden an Proben aufgenommen, die der Länge nach mittig zerteilt und anschließend mit Pt- und C-Filmen besputtert wurden. Weitere experimentelle Details und Maßstabsbalken können den Unterschriften der einzelnen Bilder entnommen werden. Schwarze Pfeile markieren exemplarisch eingeschlossene, reine Aluminaartikel bei Z28-A (c,d).

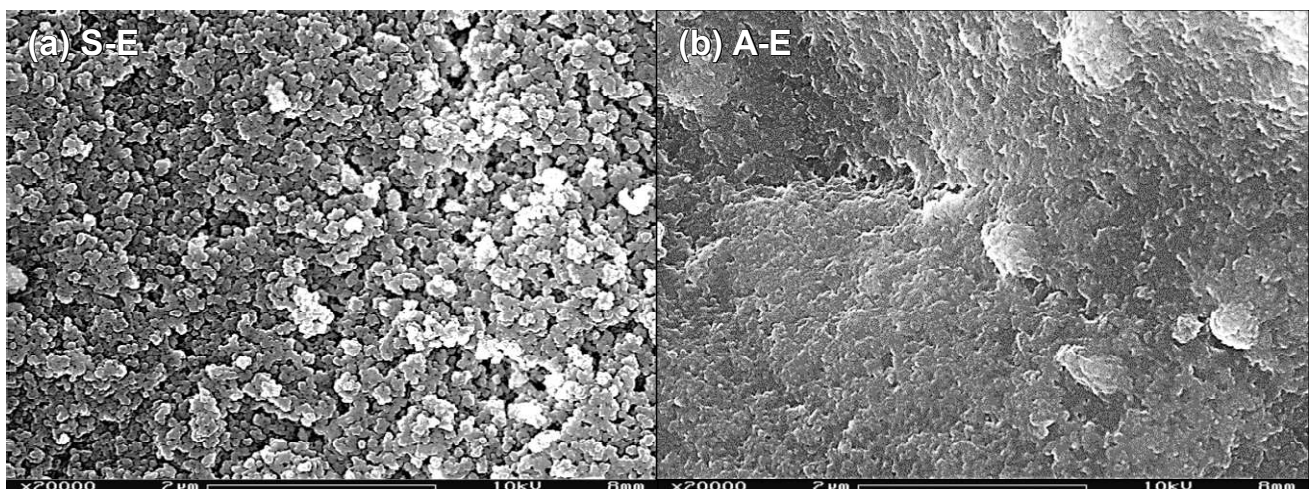


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der reinen Silikaextrudate S-E (a) und Aluminaextrudate A-E (b). Die Bilder wurden an Proben aufgenommen, die mit Pt- und C-Filmen besputtert wurden. Weitere experimentelle Details und Maßstabsbalken können den Unterschriften der einzelnen Bilder entnommen werden.

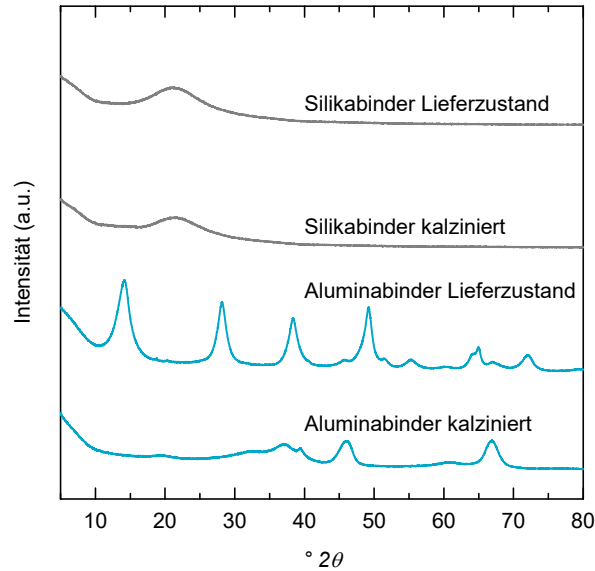


Abbildung 5.7: Röntgendiffraktogramme der reinen Binderpulver vor und nach jeweiliger Kalzinierung. Die Diffraktogramme sind zur besseren Lesbarkeit vertikal versetzt aufgetragen.

5.3 Extrudatporosität

Der Einfluss der zwei unterschiedlichen Bindersorten auf die Katalysatorporosität wird mit Ar-Physisorptionsmessungen bei 87 K untersucht. Die sich ergebenden kumulativen Porenvolumenverteilungen sind in Abbildung 5.8a-d aufgetragen und die übrigen Ergebnisse in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

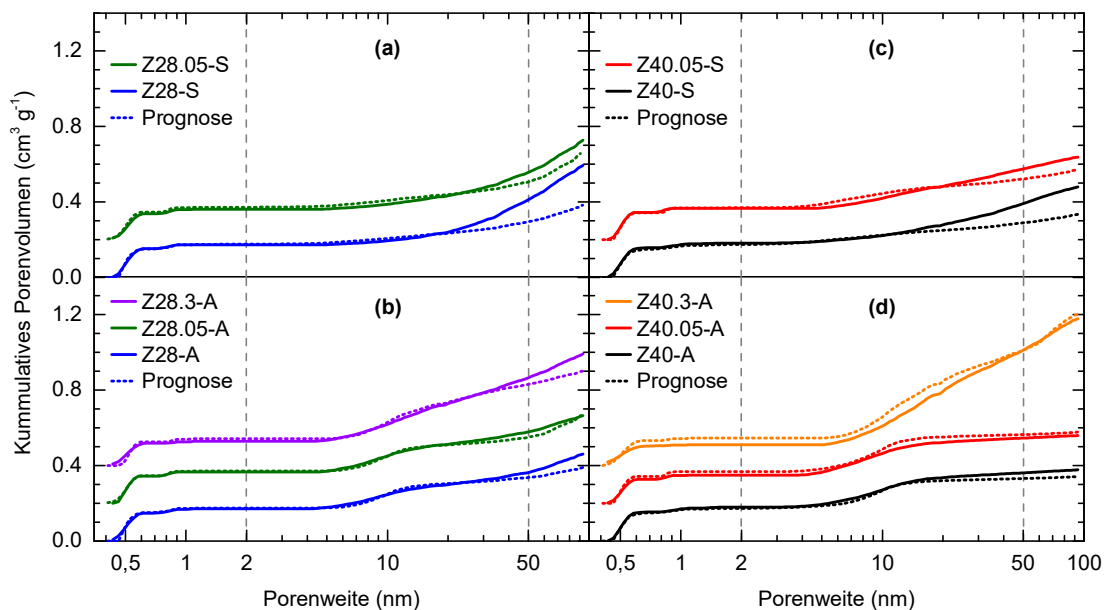


Abbildung 5.8: Semi-logarithmische Auftragung der jeweiligen kumulativen Porenvolumenverteilungen der Extrudate basierend auf Z28 (a,b) und Z40 (c,d). Durchgezogene und gepunktete Linien zeigen jeweils gemessene bzw. entsprechende, auf Basis reiner Pulvermessungen theoretisch prognostizierte Daten. Letztere werden durch die Addition der Porenvolumenverteilungen der jeweiligen kalzinierten Zeolith- und Binderpulver entsprechend ihrem Anteil an der Trockenmasse an den Extrudaten berechnet, z. B. Z28.05-A (Prognose) = 0,8 Z28.05 + 0,2 A. Die Kurven der einzelnen Materialien sind zur besseren Lesbarkeit jeweils mit einem vertikalen Versatz von 0,2 cm³ g⁻¹ aufgetragen. Die grauen, gestrichelten, vertikalen Linien bei 2 und 50 nm kennzeichnen jeweils die oberen Grenzen der spezifischen Mikro- bzw. Mesoporenvolumina, v_{micro} und v_{meso} .

Tabelle 5.2: Textureigenschaften der Zeolithextrudate und Binder aus hochauflösenden Ar-Physisorptionsmessungen bei 87 K^a

Katalysator	s_{BET}^b (m ² g ⁻¹)	t-plot ^c			NLDFT ^d	
		s_{micro} (m ² g ⁻¹)	s_{extern} (m ² g ⁻¹)	v_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	v_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	v_{meso} (cm ³ g ⁻¹)
A	164,3 ± 0,5	0,0	164,3 ± 0,5	0,000	0,000	0,520 ± 0,003
S	116,9	0,0	116,9	0,000	0,004	0,303
A-E	174,5	0,0	174,5	0,000	0,000	0,497
S-E	105,7	0,0	105,7	0,000	0,000	0,885
Z28-E	375,2	302,2	72,9	0,110	0,169	0,225
Z28-A	379,5	289,7	89,8	0,106	0,170	0,194
Z28-S	368,9	307,0	61,9	0,112	0,174	0,238
Z28.05-A	347,7	287,8	59,9	0,105	0,161	0,196
Z28.05-S	370,5	280,7	89,8	0,102	0,166	0,212
Z28.3-A	318,8	205,1	113,7	0,076	0,128	0,337
Z40-E	383,8	290,8	93,0	0,107	0,171	0,223
Z40-A	398,7	290,2	108,5	0,107	0,179	0,182
Z40-S	386,5 ± 1,4	305,8 ± 0,6	80,7 ± 2,0	0,113 ± 0,000	0,181 ± 0,000	0,208 ± 0,002
Z40.05-A	349,5	232,6	116,9	0,084	0,150	0,195
Z40.05-S	353,6 ± 8,5	293,2 ± 19,0	60,4 ± 13,3	0,106 ± 0,006	0,160 ± 0,006	0,214
Z40.3-A	320,7	192,0	128,8	0,071	0,111	0,501

^aErgebnisse von Messungen, die mindestens doppelt durchgeführt wurden, werden als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben. ^bBerechnet aus dem Relativdruckbereich $0,001 \leq p/p_0 < 0,1$ in Übereinstimmung mit Rouquerol-Kriterien [306, 307]. ^cBerechnet aus dem Relativdruckbereich $0,2 \leq p/p_0 < 0,5$. ^dAnwendung eines NLDFT-Kernels, der für Zeolithe mit zylindrischen Poren wie bspw. ZSM-5 entwickelt wurde, auf den Adsorptionsast der Isothermen. Die Werte für die spezifischen Mikro- und Mesoporenvolumina, v_{micro} bzw. v_{meso} , werden jeweils aus den kumulativen Porenvolumenverteilungen bei 2 nm bzw. im Bereich 2 – 50 nm abgelesen.

Der Silikabinder fügt generell Meso- und Makroporen mit breiter Verteilung und Weiten über 4 nm, speziell über 10 nm, hinzu (Abbildung 5.8a,c). Der Aluminabinder hingegen fügt Mesoporen in einem definierteren Bereich zwischen 3 und 20 nm hinzu (Abbildung 5.8b,d). Letztere entsprechen den intrinsischen Mesoporen der γ -Al₂O₃-Phase, während Erstere mit der Ausbildung einer signifikanten Menge interpartikulären Volumens zwischen den Silika- und Zeolithpartikeln zusammenhängen (Abbildung 5.9). Weitere Belege hierfür ergeben sich aus der Kurvenform der Physisorptionsisothermen (Abbildung 5.10a,b). Hier zeigen die Silika-gebundenen Extrudate sehr steile, asymptotische Anstiege des adsorbierten Volumens für Relativdrücke nahe 1,0; wohingegen die Alumina-gebundenen Pendanten Hystereseschleifen mit einem deutlichen Anteil einer H2b-Hysterese⁶⁵ nach der IUPAC-Klassifizierung [144] aufweisen. Beide Phänomene korrelieren mit dem Physisorptionsverhalten der reinen Bindermaterialien (vgl. Abbildung 5.10c).

Dass die Silika-gebundenen Proben Z28-S, Z28.05-S und Z40-S den Charakter einer physikalischen Mischung haben, wurde anhand der REM-Aufnahmen in Abschnitt 5.2 festgestellt. Vergleicht man die gemessenen und prognostizierten Porenvolumenverteilungen (Abbildung 5.8, durchgezogene vs. gepunktete Linien), wird dies erneut offenkundig. Hier findet sich jeweils ein stark erhöhter Anteil interpartikulärer Meso- und Makroporosität oberhalb von 20 nm (Abbildung 5.8a,c). Des Weiteren ist die Zugänglichkeit der zeolithischen Mikroporen durch die Zugabe des Silikabinders hier nicht oder nur wenig beeinflusst. Das jeweils gemessene spezifische Mikroporenvolumen v_{micro} (Tabelle 5.2) entspricht jeweils in etwa dem kalkulierten Wert. Für Z40-S ist v_{micro} bei 2 nm sogar leicht erhöht im Vergleich zu dem rechnerisch prognostizierten Wert (Abbildung 5.8c).

⁶⁵ Der Hysteresetyp H2b wird durch das Vorliegen eines Netzwerkes von Mesoporen hervorgerufen, welches eine breite Größenverteilung der Porenöffnungen zur äußeren Oberfläche aufweist [144].

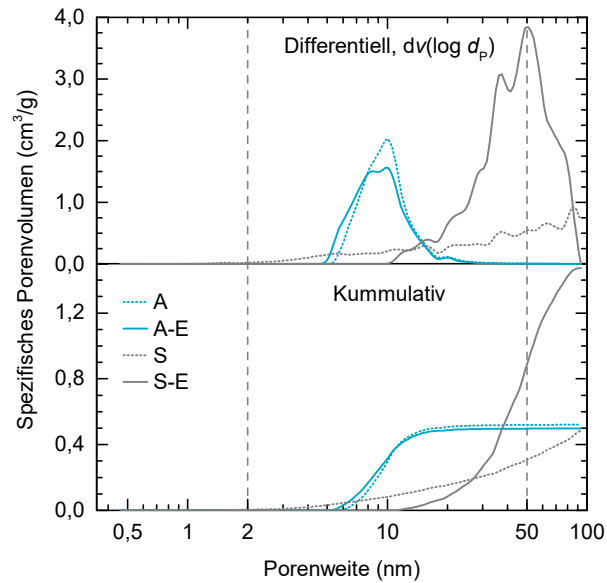


Abbildung 5.9: Semi-logarithmische Porenvolumenverteilungen der reinen SiO_2 - und Al_2O_3 -Binder als Pulver (S bzw. A) und Extrudate (S-E bzw. A-E) in differentieller ($dv(\log d_p)$, oberes Panel) und kumulativer Auftragung (unteres Panel). Die grauen, gestrichelten vertikalen Linien bei 2 und 50 nm kennzeichnen jeweils die oberen Grenzen der spezifischen Mikro- und Mesoporenvolumina, v_{micro} und v_{meso} .

In Bezug auf die Alumina-gebundenen Materialien stimmen die jeweiligen gemessenen und prognostizierten Mikroporenvolumina ≤ 2 nm für Z28-A, Z28.05-A und Z40-A sehr gut überein. Dies bedeutet, dass der Aluminabinder die Zugänglichkeit der Zeolithmikroporen in diesen Extrudaten nicht beeinflusst.

Speziell für Z28.3-A und Z40.3-A, sowie in geringerem Ausmaß für Z40.05-A, wird jedoch ein gewisser Verlust des jeweiligen spezifischen Mikroporenvolumens, v_{micro} , beobachtet. Trotzdem ist auch für Z28.3-A und Z40.3-A das signifikante zusätzliche intrakristalline Mesoporenvolumen, v_{meso} (Tabelle 5.2), der pulverförmigen Entsprechungen Z28.3 und Z40.3 messbar (Abschnitt 4.4). In Abbildung 5.8b,d belegen die durchgezogenen Linien für Z28.3-A und Z40.3-A stark erhöhte Mesoporenvolumina, insbesondere für Porenweiten oberhalb von 10 nm. Allerdings ist die offenporige, schwammartige Morphologie dieser hierarchischen Zeolithpartikel anfällig für einen engeren Kontakt zwischen der jeweiligen Zeolith- und Binderphase. Dadurch werden Teile der mikroporösen Zeolithdomänen möglicherweise vollständig vom Aluminabinder bedeckt. Das Ergebnis sind geringere Messwerte für v_{micro} als erwartet. Zumindest partiell scheinen die intrinsischen Mesoporen der Aluminaphase (Abbildung 5.9) deshalb nicht die Zugänglichkeit der zeolithischen Mikroporen gewährleisten zu können. Dieser Effekt scheint bei Z40.05-A und Z40.3-A stärker ausgeprägt zu sein als bei Z28.3-A. Eine mögliche Ursache sind die Unterschiede in der Partikelgröße der Zeolithe, d. h. größere Aggregate und kleinere Zeolithkristallite bei den Z40-basierten Zeolithen (vgl. Abschnitt 4.1, Abbildung 4.1).

Z28-A, Z28.05-A und Z28.3-A weisen allesamt Meso- und Makroporenvolumina oberhalb von 20 – 30 nm auf, die höher als die jeweiligen berechneten Werte sind (Abbildung 5.8b). Diese Abmessungen sind in der Größenordnung der Partikel, die für Z28-basierte Zeolithpulver in Abschnitt 4.1 beobachtet wurden (vgl. Abbildung 4.1). Die Größe der Zeolithpartikel hat also Einfluss auf das zugängliche Porenvolumen während der Formgebung mit Aluminabinder. Demgegenüber wird ein derartiges Verhalten bei den Z40-basierten Extrudaten nur für Z40-A beobachtet, während Z40.05-A und Z40.3-A ähnliche prognostizierte und gemessene Porenvolumen ab 20 nm Porenweite aufweisen (Abbildung 5.8d).

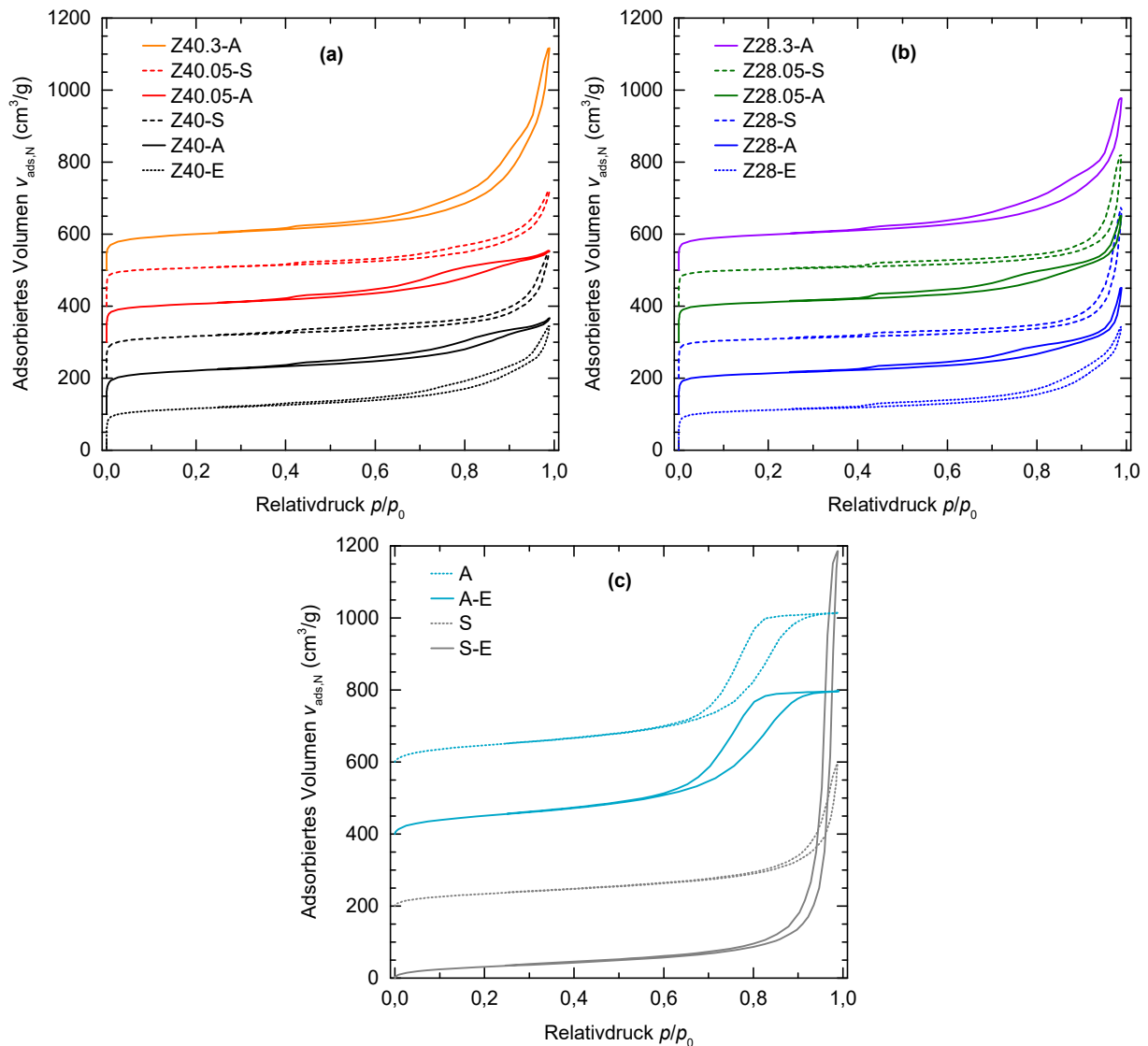


Abbildung 5.10: Hochauflösende Ar-Physorptionsisothermen der Zeolithextrudate basierend auf Z28 (a) und Z40 (b) sowie der reinen Binderpulver und -extrudate (c) aufgenommen bei 87 K. Die Kurven sind zur besseren Lesbarkeit jeweils mit einem vertikalen Versatz von $200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufgetragen.

5.4 Zeolithkristallinität

Die meisten Extrudate zeigen einen hoch-kristallinen **MFI**-Charakter unabhängig von den verwendeten Bindertypen und Zeolithen (Abbildung 5.11). Ähnlich wie die reinen Zeolithpulver ohne Binderzugabe (Tabelle 4.1) weisen alle Extrudate mit Ausnahme von Z40.3-A eine hohe relative Kristallinität von 90 – 106 % verglichen mit den entsprechenden kommerziellen Vergleichsmaterialien Z28-E und Z40-E auf (Tabelle 5.3). Bemerkenswerterweise zeigen Extrudate, die auf den mild behandelten Zeolithen basieren, d. h. Z28.05-A, Z28.05-S, Z40.05-A und Z40.05-S, sehr ähnliche relative Kristallinitäten im Vergleich mit den Extrudaten auf Basis der unbehandelten Zeolithe, d. h. Z28-A, Z28-S, Z40-A und Z40-S. Dieses Verhalten spiegelt die Trends, die für die reinen Zeolithpulver gezeigt wurden (Abschnitt 4.2.2), wider und verdeutlicht, dass die Zeolithkristallinität bei diesen Proben unbeeinflusst vom jeweiligen Binder zu sein scheint. Im Gegensatz dazu ist die stark reduzierte relative Kristallinität des Z40.3-A (76 %), die womöglich durch den engeren Kontakt zwischen hierarchischer Zeolith- und Aluminabinderphase (Abschnitt 5.3) verursacht wird, eine potenzielle Erklärung für das reduzierte Mikroporenvolumen, das für dieses Material gemessen wurde (Abbildung 5.8d).

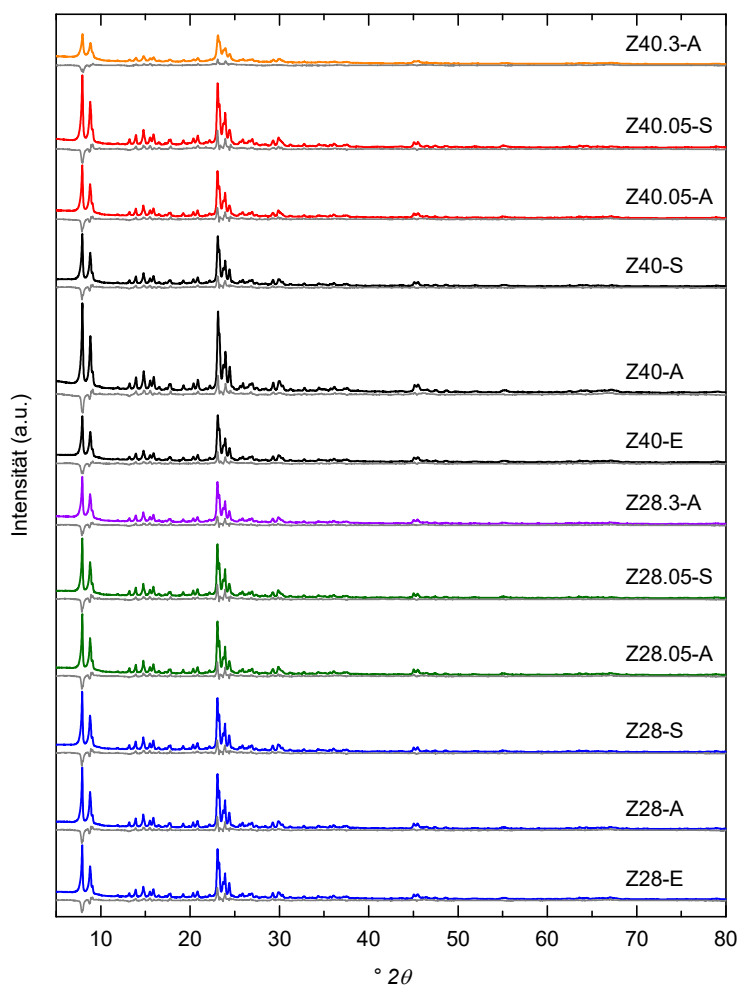


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramme der Zeolithextrudate basierend auf Z28 und Z40. Die grauen Linien zeigen die entsprechenden Differenzkurven aus den gemessenen und mittels Rietveld-Refinement berechneten Profilen. Die Diffraktogramme sind zur besseren Lesbarkeit vertikal versetzt aufgetragen.

Tabelle 5.3: Chemische Eigenschaften der Zeolithextrudate basierend auf Z28 und Z40

Katalysator	$I_{\text{XRD,rel}}^a$ (%)		StAZ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	
	XRD	$\text{NH}_3\text{-TPD}^b$	Berechnet ^c	Relative Differenz
Z28-A	105	281	235	20 %
Z28-S	105	252	235	7 %
Z28.05-A	103	258	233	11 %
Z28.05-S	106	271	233	16 %
Z28.3-A	91	242	169	43 %
Z40-A	99	234	218	7 %
Z40-S	102	275	218	26 %
Z40.05-A	101	222	220	1 %
Z40.05-S	104	239	220	9 %
Z40.3-A	76	201	189	6 %

^aRelative Kristallinität berechnet nach Gleichung (3.1) in Bezug auf die kommerziellen Referenzproben Z28-E bzw. Z40-E. ^bStarke Säurezentren (StAZ), bestimmt aus $\text{NH}_3\text{-TPD}$ (Abschnitt 3.2.7). ^cRechnerisch prognostizierter Gehalt an rein-zeolithischen StAZ basierend auf einem angenommenen Massenanteil von 80 % g/g des jeweiligen Zeolithpulvers (Tabelle 4.1, Abschnitt 4.2.1) ohne Beitrag des Binders.

5.5 Katalysatorazidität

Hinsichtlich der Gehalte an StAZ (Tabelle 5.3) können erneut Ähnlichkeiten zwischen den Zeolithextrudaten und den korrespondierenden Pulvern festgestellt werden. Diese Werte wurden aus den jeweiligen Hochtemperatursignale der NH_3 -TPD-Profile berechnet, welche in Abbildung 5.12a-d gezeigt sind. Die StAZ-Mengen der Z28-basierten Extrudate, mit Ausnahme von Z28-S (vgl. Fußnote 66, S. 90), sind generell erhöht im Vergleich mit den jeweils analogen Z40-basierten Pendanten. Das höhere nominelle Si/Al-Verhältnis ist wahrscheinlich der Grund hierfür. Außerdem zeigen die Extrudate Z28.3-A und Z40.3-A, die auf den stärker behandelten Zeolithen basieren (Abbildung 5.12a,c), Verschiebungen der Hochtemperaturmaxima hin zu niedrigeren Desorptionstemperaturen und auch deutlich reduzierte StAZ-Gehalte (Tabelle 5.3). Mit großer Wahrscheinlichkeit wird dies durch Änderungen der aziden Eigenschaften der entsprechenden hierarchischen Zeolithpulver Z28.3 und Z40.3 durch die alkalische Behandlung (Abschnitt 4.3), d. h. Bildung von Mesoporen, Kristalldefekten, EFAl-Spezies und deren Einfluss auf Säurezentrendiversität, hervorgerufen.

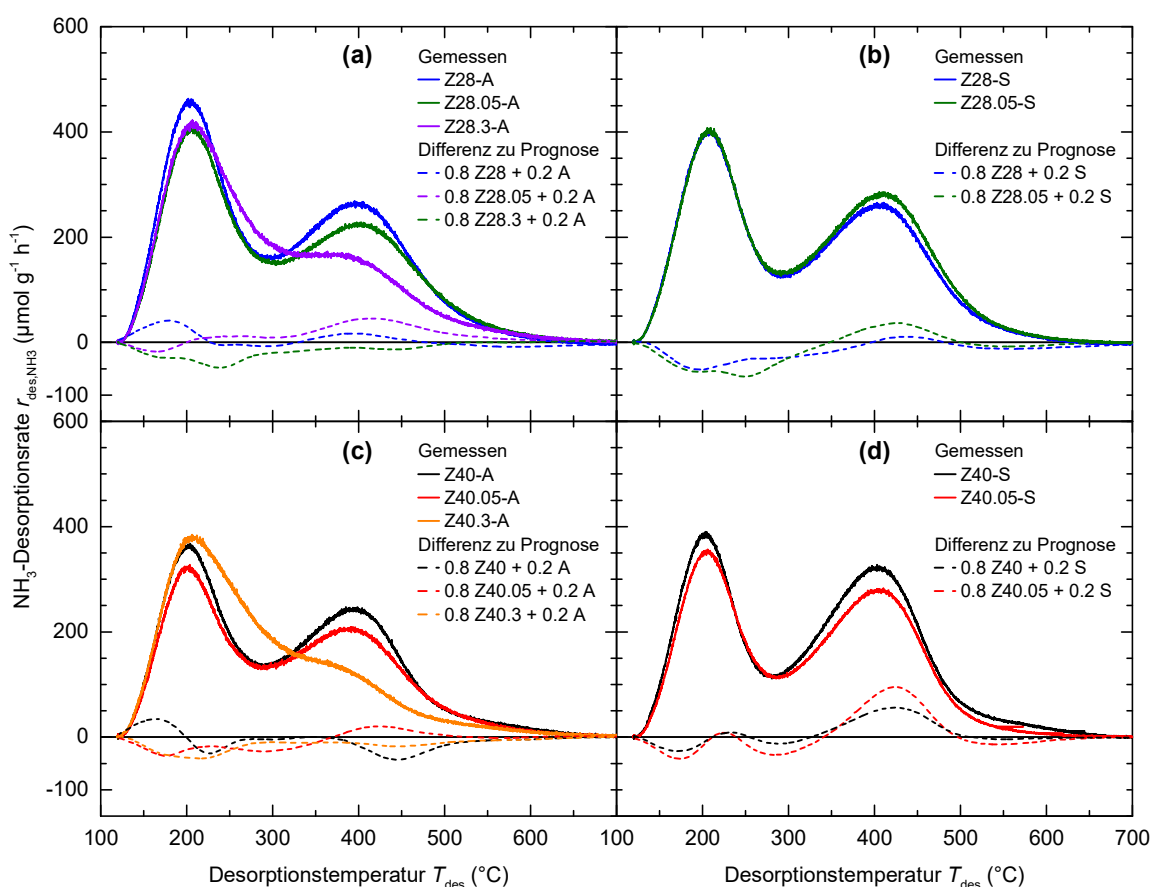


Abbildung 5.12: NH_3 -TPD-Profile der Zeolithextrudate basierend auf der Z28- (a,b) bzw. Z40-Serie (c,d). Durchgezogene Linien zeigen gemessene Daten. Gestrichelte Linien bilden Differenzkurven zwischen Messdaten und rechnerisch prognostizierten NH_3 -TPD-Profilen ab. Letztere wurden durch Addition der NH_3 -TPD-Profile der jeweiligen kalzinierten Zeolith- und Binderpulver entsprechend ihrem Anteil an der Trockenmasse der Extrudate (80 bzw. 20 % g/g) berechnet.

Wahrscheinlich hat der Aluminabinder einen Einfluss auf die aziden Eigenschaften der Extrudate, da dieser eine schwache Lewis-Azidität mit sich bringt (vgl. Abschnitt 2.4.3.1) [199, 200]. Diese manifestiert sich in einem Maximum der NH_3 -Desorptionsrate bei ca. 230 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Schulter bei etwa 300 $^{\circ}\text{C}$ im NH_3 -TPD-Profil des Aluminas (Abbildung 5.13). Außerdem ist bekannt, dass Aluminabinder die Azidität der Zeolithkomponente durch die Migration von Al-Spezies direkt beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.4.3.2) [46, 77, 189, 195, 196, 198, 204-208].

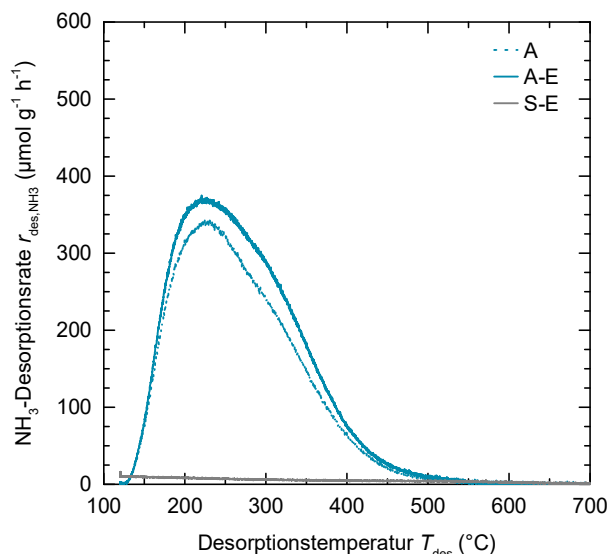


Abbildung 5.13: NH₃-TPD-Profilen der reinen SiO₂- und Al₂O₃-Binder als Pulver (A) bzw. Extrudate (S-E bzw. A-E)

Die hier präsentierten Ergebnisse weisen darauf hin, dass der verwendete Pseudoböhmitbinder den StAZ-Gehalt für alle Katalysatoren überproportional steigert (Tabelle 5.3, Abschnitt 5.4). Außerdem werden leichte Verschiebungen der Hochtemperaturmaxima der gemessenen NH₃-TPD-Profilen hin zu geringeren und zu höheren Temperaturen verglichen mit den jeweiligen prognostizierten Profilen beobachtet (Abbildung 5.12a,c; als gestrichelte Linien dargestellte Differenzkurven).

In Vorgriff auf die nachfolgende Diskussion können ähnliche Schlussfolgerungen auch für die Ergebnisse an den Silika-gebundenen Materialien gezogen werden. Im Allgemeinen haben die Silika-gebundenen Extrudate einen höheren StAZ-Gehalt als die entsprechenden Alumina-gebundenen Proben (Tabelle 5.3).⁶⁶ Deshalb scheint der Silikabinder die starke Zeolithazidität überproportional zu verstärken, und dies in höherem Maße als der Aluminabinder. Im Vergleich wird darüber hinaus eine stärker ausgeprägte Trennung der jeweiligen Nieder- und Hochtemperaturmaxima der NH₃-TPD-Profilen für Z28-S, Z28.05-S, Z40-S und Z40.05-S beobachtet (Abbildung 5.12b,d). Dies wird durch die deutlichen Hochtemperatursignale der gestrichelten Linien in den Graphen weiter veranschaulicht. Gegenüber den Alumina-gebundenen Proben zeigt die Z40-S-Serie diesen Effekt eindeutiger als die Z28-S-Serie. Insgesamt kann dies als Hinweis gewertet werden, dass der Mechanismus der Modifikation starker Säurezentren unter Verwendung des Silikabinders sich von dem des Aluminabinders unterscheidet.

Dass ein derartiger aziditätssteigernder Mechanismus überhaupt beobachtet wird, war anfangs zu erwarten, weil der reine Silikabinder im Gegensatz zum Aluminabinder keine intrinsische Azidität aufweist. In Abbildung 5.13 wird keinerlei Interaktion mit NH₃ während der TPD gemessen. In der Tat sind jedoch aziditätssteigernde Effekte, d. h. Bildung zusätzlicher Si(OH)Al-Gruppen (BAZ) durch Migration von Si aus dem Binder in das Zeolithgitter bei gleichzeitiger Heilung von Defekten und Abbau von LAZ und EFAl-Spezies, in der Literatur bekannt (vgl. Abschnitt 2.4.3.2) [77, 206, 211-213]. Aerosil® 150 hat zudem einen sehr geringen Gehalt an Verunreinigungen von unter 0,2 % (Tabelle 3.2). Für die in der vorliegenden Arbeit erzeugten Extrudate kann eine faktische Abwesenheit von Na-Verunreinigungen deshalb angenommen werden. Derartige Silika-Zeolith-Interaktionen sollten also den StAZ-Gehalt relativ zu den pulverförmigen Zeolithen erhöhen oder zumindest nicht vermindern [196, 198]).

⁶⁶ Auch hier ist Z28-S wieder die Ausnahme.

5.6 Fazit

Generell finden sich die Trends bezüglich Zeolithkristallinität, Azidität und zusätzlicher Mesoporosität, die bei der Untersuchung der pulverförmigen Zeolithe beobachtet wurden (Kapitel 4), ebenfalls in den entsprechenden Katalysator-extrudaten.

Die Zugänglichkeit der Mikroporen wird bei der Verwendung des Silikabinders nicht beeinflusst, da die Katalysator-kontakte in diesem Fall einer physikalischen Mischung ähneln. Dementsprechend wird hier auch ein erhöhter Anteil von interpartikulären Meso- und Makroporen vorgefunden. Demgegenüber bildet der Aluminabinder eng verbundene Matrizen mit den Zeolithpartikeln. Diese weisen zwar die zusätzlichen intrinsischen Mesoporen des Aluminas auf, im Falle der stark alkalisch behandelten Zeolithe aber auch ein verringertes spezifisches Mikroporenvolumen.

Hinsichtlich der Azidität der Katalysatorextrudate kann sowohl für den Silika- als auch für den Aluminabinder ein gewisser Einfluss auf die Zeolithazidität festgestellt werden. Der Silikabinder weist keine eigene Azidität auf, bewirkt aber die Heilung von Gitterdefekten und den Abbau von EFAl. Der resultierende aziditätsverstärkende Effekt erscheint etwas stärker als der des γ -Al₂O₃, welches seine mittelstarke Lewis-Azidität mit sich bringt. Folglich müssen die jeweiligen Mechanismen der Aziditätsmodifikation zwischen Binder und (hierarchischen) Zeolithen weiter untersucht werden. Hier könnten zusätzliche ²⁷Al und ²⁹Si MAS NMR-Messungen an den Formkörpern, verbunden mit IR-Spektroskopie unter Einsatz von Sondenmolekülen unterschiedlicher Größe weitere Einblicke liefern. So könnten die Art, Stärke und vorrangige Lage der Säurezentren aufgeklärt werden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen generell die Wichtigkeit auf, Gehalte an Verunreinigungen wie Na oder an amorphen Fremdphasen der Zeolithe und Binder bei der Materialauswahl kritisch in Betracht zu ziehen. Diese haben möglicherweise großen Einfluss auf die Zeolithazidität durch Prozesse wie (Festkörper-)Ionentausch oder Dampfbehandlung (*Steaming*) während der Kalzinierung. Derartige Vorgänge können die Migration von Gitteratomen, die Bildung und den Abbau von EFAl-Spezies, sowie die Heilung von Gitterdefekten beeinflussen. Derartige Phänomene müssen zwingend berücksichtigt werden, wenn der Einfluss des Binders auf die starke, intrinsische Azidität geformter Zeolithkatalysatoren untersucht werden soll. Dies ist für die Interpretation der Ergebnisse unerlässlich. Außerdem ist dies entscheidend für die Auswahl

1. der Art des verwendeten Bindersystems,
2. des Zeitpunkts und der Art des Ionentauschs, d. h. vollständige vs. partielle Umwandlung der Zeolithkomponente in ihre H-Form,
3. der Prozedur der Kalzinierung, d. h. Temperatur, Dauer, Heizrate, oxidierende/reduzierende/inerte Atmosphäre vs. Vakuum.

6

ERGEBNISSE & DISKUSSION III: Reaktionstechnische Untersuchungen – Katalysatorschnelltestung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Versuche hatten das Ziel, die Zeolithextrudate in einer zeitlich verkürzten Versuchsreihe auf folgende, sich teilweise überlagernde Aspekte zu untersuchen:

- Katalytische Aktivität,
- Deaktivierungsverhalten,
- Produktspektrum bei unvollständigem Umsatz,
- Zusammensetzung der erzeugten flüssigen Produktfraktion.

Hierzu wurde bei der Testung ausgehend von der niedrigsten *WHSV* von $3,3 \text{ h}^{-1}$ die Katalysatorbelastung schrittweise bei parallel steigender Standzeit (*TOS*) erhöht, d. h. ohne den Katalysator zwischenzeitlich zu regenerieren (vgl. Abschnitt 3.3.3.2). Dabei wurden Temperatur (375 °C), Druck (30 bar) und DME-Konzentration (6 % mol/mol in Ar) konstant gehalten, um annähernd isotherme Bedingungen zu realisieren und insbesondere hinsichtlich des Druckes eine industrienahe Applikation abzubilden. Die Temperatur von 375 °C wurde gewählt, da diese in Vorarbeiten und in der Literatur als optimal für eine maximale Benzinausbeute [24] und langsame Deaktivierung [262] identifiziert wurde.

Für die anschließende Auswertung der Katalysatorleistung waren insbesondere folgende Gesichtspunkte wichtig:

- Vergleich mit kommerziellen Vergleichsmaterialien (Einfluss des Formgebungsverfahrens),
- Einfluss der alkalischen Behandlung bzw. der in Kapitel 4 beobachteten Modifikationen,
- Einfluss des Ausgangszeolithen (Azidität, Morphologie, Partikelgröße),
- Einfluss des eingesetzten Binders,
- Verknüpfung dieser Erkenntnisse mit den Katalysatoreigenschaften.

Des Weiteren wurden die gebrauchten, teilweise deaktivierten Katalysatoren eingehend mittels Ar-Physisorption und XRD inklusive Rietveld-Verfeinerung untersucht, um auch Erkenntnisse über mögliche Unterschiede im Deaktivierungsmechanismus zu gewinnen.

6.1 Katalysatoraktivität und Deaktivierungsstabilität

6.1.1 Vergleich der effektiven Katalysatoraktivität mit steigender $WHSV$

Abbildung 6.1a,b zeigt die Ergebnisse der Katalysatorschnelltestung hinsichtlich der (effektiven) katalytischen Aktivität im DTG-Prozess⁶⁷ und der Resistenz gegen die Deaktivierung. Die beiden kommerziellen Vergleichskatalysatoren Z28-E und Z40-E zeigen hier jeweils hohe initiale DME-Umsätze von 90,2 bzw. 90,3 % und auch eine starke Abnahme des DME-Umsatzes mit steigender $WHSV$. Verglichen damit weist die Mehrheit der selbst hergestellten Extrudate, mit Ausnahme des Z40.05-S, einen weniger oder vergleichbar stark abfallenden DME-Umsatz auf, jedoch teilweise mit etwas niedrigerem initialen DME-Umsatz von 85 – 94 %.

Allgemein ist auffällig, dass die Z40-Serie im Vergleich mit den entsprechenden Z28-Äquivalenten meist einen etwas geringeren initialen DME-Umsatz bei $WHSV = 3,3 \text{ h}^{-1}$ von 85 – 90 % vs. 87 – 94 % und auch eine geringere Abnahme des DME-Umsatzes verzeichnet. Letzteres zeigt sich auch bei dem in Tabelle 6.1 aufgetragenen Vergleich des DME-Umsatzes bei einer $WHSV$ von $3,3 \text{ h}^{-1}$ zu Beginn und nach Ende der in Abbildung 6.1 dargestellten Versuchsreihe. Hier beträgt die Differenz zwischen initialem und finalem DME-Umsatz für die Z40-basierten Extrudate 5 – 38 % und für die Z28-basierten Katalysatoren 27 – 56 %.

Es wird darüber hinaus deutlich, dass Z40.05-A hinsichtlich der Katalysatoraktivität und Stabilität gegen Deaktivierung in diesen Experimenten insgesamt die besten Ergebnisse liefert.⁶⁸ Nur Z40-A, der aber in Abbildung 6.1b eine allgemein geringere Aktivität aufweist, zeigt eine geringere Differenz zwischen den DME-Umsätzen in den Wiederholungsversuchen (5,4 %, Tabelle 6.1). Grund für die höhere effektive Aktivität von Z40.05-A könnte die verbesserte Zugänglichkeit der Aktivzentren in den zeolithischen Mikroporen sein, die durch die Auflösung amorpher Anteile während der alkalischen Behandlung erreicht wird (vgl. Abschnitt 4.5, Abbildung 4.10)

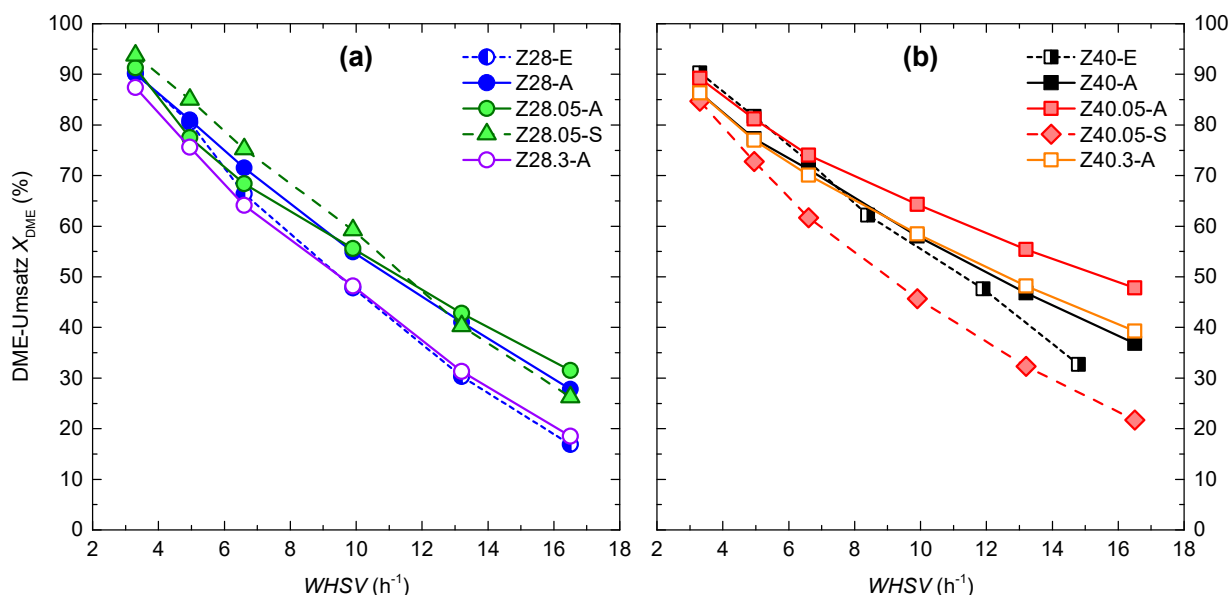


Abbildung 6.1: DME-Umsatz X_{DME} als Funktion der $WHSV$ an Z28- (a) und Z40-basierten (b) Extrudaten (Bedingungen: $375 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar , $\tilde{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine TOS von 6 h wieder.

⁶⁷ Da die hier vorgestellten Ergebnisse unter integralen und nicht unter differentiellen Bedingungen gemessen wurden, handelt es sich bei der hier diskutierten katalytischen Aktivität um die effektive Aktivität und nicht um die intrinsische Aktivität.

⁶⁸ Auch in der Z28-Serie ist das mild behandelte und Alumina-gebundene Pendant Z28.05-A in dieser Hinsicht der beste Katalysator. Jedoch deaktiviert dieser deutlich schneller als sein Äquivalent Z40.05-A.

Des Weiteren ist bemerkenswert, dass die Silika-gebundenen Extrudate verglichen mit Alumina-gebundenen Katalysatoren zu einer schnelleren Deaktivierung neigen. Der Silika-gebundene Z40.05-S zeigt gegenüber Z40.05-A nicht nur durchweg niedrigere DME-Umsätze, sondern auch insgesamt eine stark erhöhte Deaktivierungsneigung (Abbildung 6.1b). Für Z40.05-S beträgt die Differenz der DME-Umsätze in den Wiederholungsversuchen 38 %, für Z40.05-A hingegen nur 6 % (Tabelle 6.1). Diese Tendenz gilt auch für den Vergleich zwischen Z28.05-A und Z28.05-S (26 bzw. 39 % Differenz, Tabelle 6.1). Auf Basis dieser beiden Beispiele kann festgehalten werden, dass der Bindertyp die katalytische Aktivität und das Deaktivierungsverhalten in hohem Maße beeinflusst und nicht nur als inerte Verdünnungskomponente angesehen werden darf. In der Literatur wird bspw. von Michels *et al.* von ähnlichen Effekten in MTH – Prozessen berichtet [80]. Als Grund wird vermutet, dass die Mesoporen des Aluminas mit deren intrinsischer Lewis-Azidität als „Reservoir“ für Koksverbindungen und -vorläufer fungieren und somit eine langsame Verkokung der zeolithischen Mikroporen bewirken.

Für die intrakristallinen Mesoporen des Z28.3-A (Abschnitt 4.4) ist ein derartiger, hinsichtlich des Widerstandes gegen Deaktivierung förderlicher Effekt nicht feststellbar. Z28.3-A zeigt nach Z28-E die am stärksten ausgeprägte Deaktivierungsneigung (Abbildung 6.1). Z40.3-A hingegen zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie Z40-A, und dies obwohl Ersterer über stark verringerte Werte der Zeolithkristallinität, des spezifischen Mikroporenvolumens und des Gehalts an starken Säurezentren verfügt (Tabelle 5.3, Abschnitt 5.4). Das signifikant höhere Mesoporenvolumen des Z40.3-A verglichen mit Z40-A scheint diese Effekte also im Gegensatz zum Z28.3-A auszugleichen.

Tabelle 6.1: Vergleich des jeweiligen DME-Umsatzes im initialen und finalen Versuch nach Abschluss der *WHSV*-Versuchsreihe

Katalysator	X_{DME} (%)		ΔX_{DME} (%)
	Versuch 1	Versuch 7	Differenz
	<i>WHSV</i> = 3,3 h ⁻¹	<i>WHSV</i> = 3,3 h ⁻¹ (Wiederholung)	Versuch 1 - Versuch 7
Z28-E	90,2	34,1	-56,1
Z28-A	90,1	58,0	-32,1
Z28.05-A	91,3	64,8	-26,5
Z28.05-S	93,7	55,0	-38,7
Z28.3-A	87,4	42,6	-44,8
Z40-E	90,3	62,8	-27,5
Z40-A	86,3	80,9	-5,4
Z40.05-A	89,2	82,8	-6,4
Z40.05-S	84,7	47,0	-37,7
Z40.3-A	86,3	75,7	-10,6

6.1.2 Vergleich der axialen Temperaturprofile

Eine weitere Methode für die qualitative Beurteilung der Ausprägung der Katalysatordeaktivierung ist der Vergleich der axialen Temperaturprofile während der Wiederholungsversuche mit einer *WHSV* von 3,3 h⁻¹. Diese sind in Abbildung 6.2a-j dargestellt. Die Fläche unter der Kurve der axialen Temperaturabweichung vom Sollwert 375 °C, $\Delta T_{\text{R,axial}}$, ist hier näherungsweise proportional zur freigesetzten Reaktionswärme und damit zum DME-Umsatz.

Hervorzuheben ist, dass Z40-A und insbesondere Z40.05-A, die auch schon in Abschnitt 6.1.1 die geringste Deaktivierungstendenz erkennen ließen, hier ebenfalls die geringsten Abweichungen der beiden Profile zeigen. Darüber hinaus sind in Abbildung 6.2 sowohl die Profilhöhen für die Z28-Serie beim ersten Versuch (schwarze Kurven) als auch deren Unterschiede zu den Wiederholungsversuchen (graue Kurven) insgesamt größer als für die Z40-Serie. Nur Z40.05-S zeigt eine größere Abweichung der beiden Profile als sein Äquivalent Z28.05-S. Dies bestätigt erneut die allgemein höhere initiale Aktivität und ausgeprägtere Deaktivierungsneigung der Z28-basierten Extrudate. Anzumerken ist hierbei, dass $\Delta T_{\text{R,axial}}$ in keinem Fall einen Wert von 4 K überschreitet. Dies belegt, dass die gezeigten Versuche unter annähernd isothermen Bedingungen durchgeführt wurden.

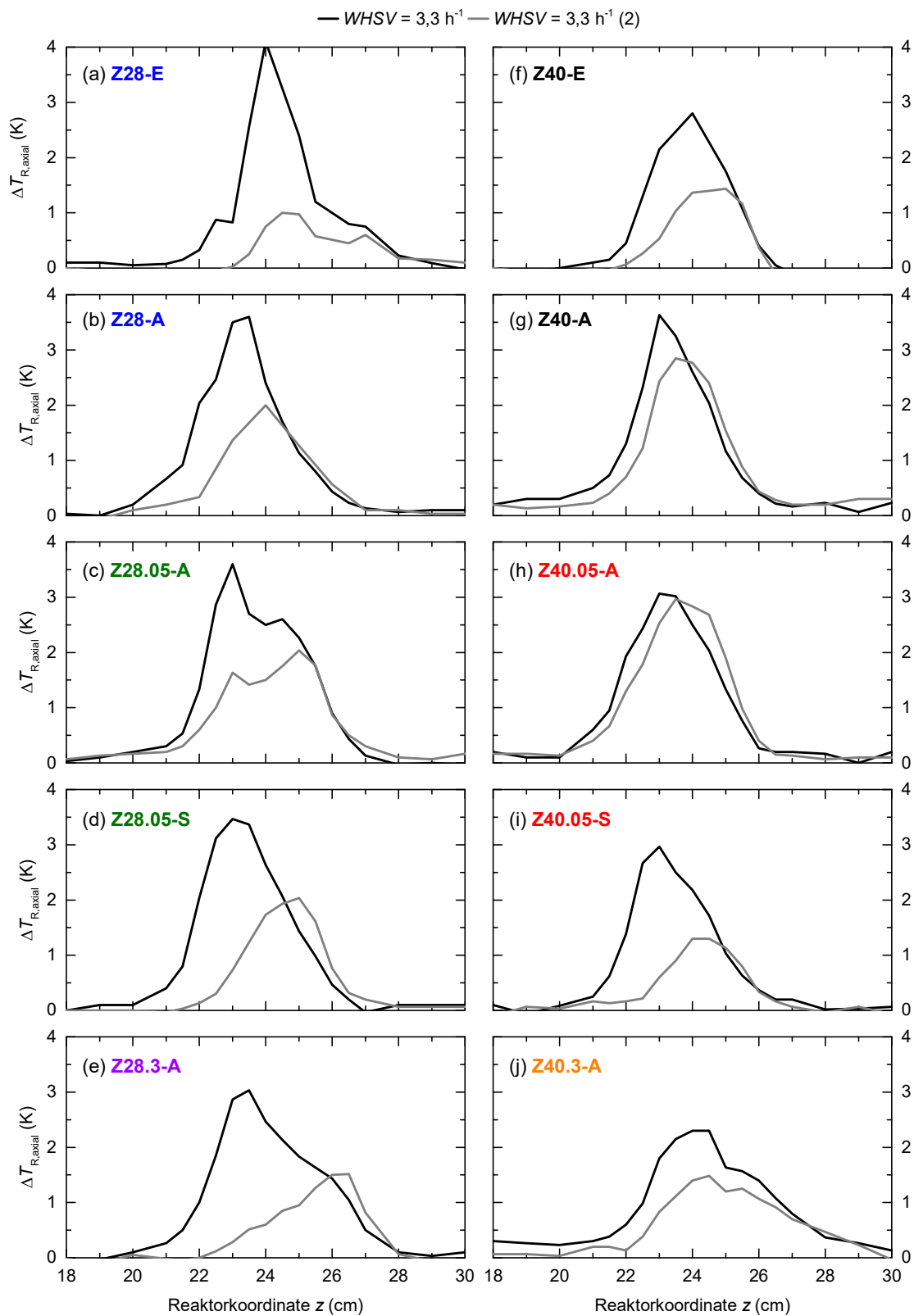


Abbildung 6.2: Vergleich der axialen Temperaturprofile in den Katalysatorschüttungen von Z28- (a-e) und Z40-basierten (f-j) Extrudaten zu Beginn und Ende der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: $375 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar , $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\% \text{ mol/mol}$ in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Für die Berechnung von $\Delta T_{R,\text{axial}}$ wurde jeweils das axiale Temperaturprofil der Katalysatorschüttung unter reinem Ar-Inertgasstrom ohne DME-Zufuhr von axialen Temperaturprofilen während der Reaktion subtrahiert.

6.2 Analyse der (teilweise) deaktivierten Katalysatorextrudate

Um Aufschluss über mögliche funktionale Zusammenhänge zwischen den Katalysatoreigenschaften und der Deaktivierungsneigung zu geben, wurden die gebrauchten Extrudate aus der Schnelltestung mittels Ar-Physisorption, XRD und REM charakterisiert. Dazu wurden diese nach Ausbau des Reaktors zunächst durch Siebung von der SiC-Inertkomponente abgetrennt. Außerdem wurde die Massenänderung der gebrauchten Extrudate durch Rückwaage und der Koksgehalt durch TGA in oxidierender Atmosphäre bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Anhang in Tabelle A.15, Tabelle A.16 und Tabelle A.17 dargestellt.

Die Auswertung der XRD-Messungen (Abbildung A.3) erfolgte hier mittels Rietveld-Verfeinerung, um die Einheitszellendimensionen der frischen und gebrauchten Katalystoren vergleichen zu können (Abschnitt 3.2.1). Rojo-Gama *et al.* stellten bei deaktivierten, Koks-beladenen H-ZSM-5-Katalysatoren eine systematische Verformung der orthorhombischen Einheitszelle hin zu einer scheinbar kubischen Einheitszelle fest [300]. Diese graduelle Verformung geht mit einer Stauchung bzw. Streckung des a - bzw. b -Einheitszellenvektors einher, was von der Anwesenheit bestimmter aromatischer Spezies (Koksvorläufer) in den zeolithischen Mikroporen verursacht wird. Die Autoren schlugen daher die Differenz ($a - b$) als effektives, einfach zugängliches Maß der Katalysatordeaktivierung vor, da sie diese Größe für einzelne H-ZSM-5-Katalysatoren sowohl mit dem Koksgehalt als auch mit den Änderungen der BET-Oberflächen und den veränderten Anzahl an zugänglichen Säurezentren korrelieren konnten.

Diesem Vorgehen entsprechend wurde eine Korrelationsmatrix erstellt, welche in Tabelle 6.2 dargestellt ist. Hierfür wurden die ($a - b$)-Differenz und andere Maße der Katalysatordeaktivierung auf lineare Zusammenhänge untereinander überprüft. Das heißt, es wurde für jedes Messgrößenpaar eine lineare Regression durchgeführt und das resultierende Bestimmtheitsmaß, R^2 , in der Tabelle aufgetragen. Abgesehen von dem Zusammenhang zwischen der Änderung der BET-Oberfläche, ΔS_{BET} , und der Änderung des Mikroporenvolumens aus NLDFT-Berechnungen, $\Delta v_{\text{micro,NLDFT}}$, ($R^2 = 0,99$),⁶⁹ werden hier für die meisten Messgrößen keine guten Korrelationen gefunden ($R^2 < 0,90$). Im Unterschied zu den Arbeiten von Rojo-Gama *et al.* [300], in denen vollständig oder teilweise deaktivierte sowie frische Proben desselben ZSM-5-Katalysators verglichen wurden, werden in dieser Arbeit nicht nur diverse ZSM-5, sondern auch Extrudate mit unterschiedlichen Bindern verglichen. Beides hat großen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften (vgl. Kapitel 5) und somit vermutlich auch auf die vorherrschenden Deaktivierungsmechanismen, was die schlechten linearen Korrelationen erklärt. Beispielsweise geht die ($a - b$)-Differenz von einer Deaktivierung aus, die allein durch die Füllung und Blockierung der Mikroporen verursacht wird (interne Verkokung). Die Bedeckung der äußeren Partikeloberfläche mit Koks wird dabei vernachlässigt. Bei bestimmten Zeolithen kommt dieser externen Verkokung möglicherweise verstärkte Bedeutung zu (vgl. Abschnitt 2.6.4). Entsprechend wurden die in Tabelle 6.2 grau hinterlegten Zusammenhänge in Abbildung 6.3a-c und Abbildung 6.4a-c graphisch aufgetragen, um etwaige Ausreißer zu identifizieren.

Tabelle 6.2: Korrelationsmatrix diverser Messgrößen der Katalysatordeaktivierung in der Katalysatorschnelltestung. Aufgetragen sind jeweils das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression zwischen folgenden Größen: Differenz der Einheitszellenvektoren a und b , Differenz des DME-Umsatzes in Versuchen 1 und 7 ($WHSV = 3,3 \text{ h}^{-1}$), Katalysatormassenänderung, Koksgehalt und die relativen Änderungen der spezifischen BET-Oberflächen sowie der Mikro- und Mesoporenvolumina aller untersuchter Katalysatoren.^a

Messgröße	Bestimmtheitsmaß der linearen Regression R^2						
	$a - b$	ΔX_{DME}	$\Delta m_{\text{Katalysator}}$	w_{Koks}	ΔS_{BET}	$\Delta v_{\text{micro,NLDFT}}$	$\Delta v_{\text{meso,NLDFT}}$
$a - b$	-	0,64	0,18	0,09	0,68	0,67	0,08
ΔX_{DME}		-	0,12	0,04	0,51	0,51	0,15
$\Delta m_{\text{Katalysator}}$			-	0,71	0,05	0,09	0,51
w_{Koks}				-	0,00	0,00	0,76
ΔS_{BET}					-	0,99	0,00
$\Delta v_{\text{micro,NLDFT}}$						-	0,00

^aZusammenhänge mit fett gedrucktem Bestimmtheitsmaß sind in Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 graphisch aufgetragen.

⁶⁹ Obwohl das BET-Modell zur Berechnung der spezifischen Oberfläche mikroporöser Zeolithe streng genommen nicht geeignet ist [144], suggeriert dieses Ergebnis die Eignung der BET-Oberfläche für den Vergleich der Mikroporosität unterschiedlicher (teilweise) deaktivierter Zeolithe.

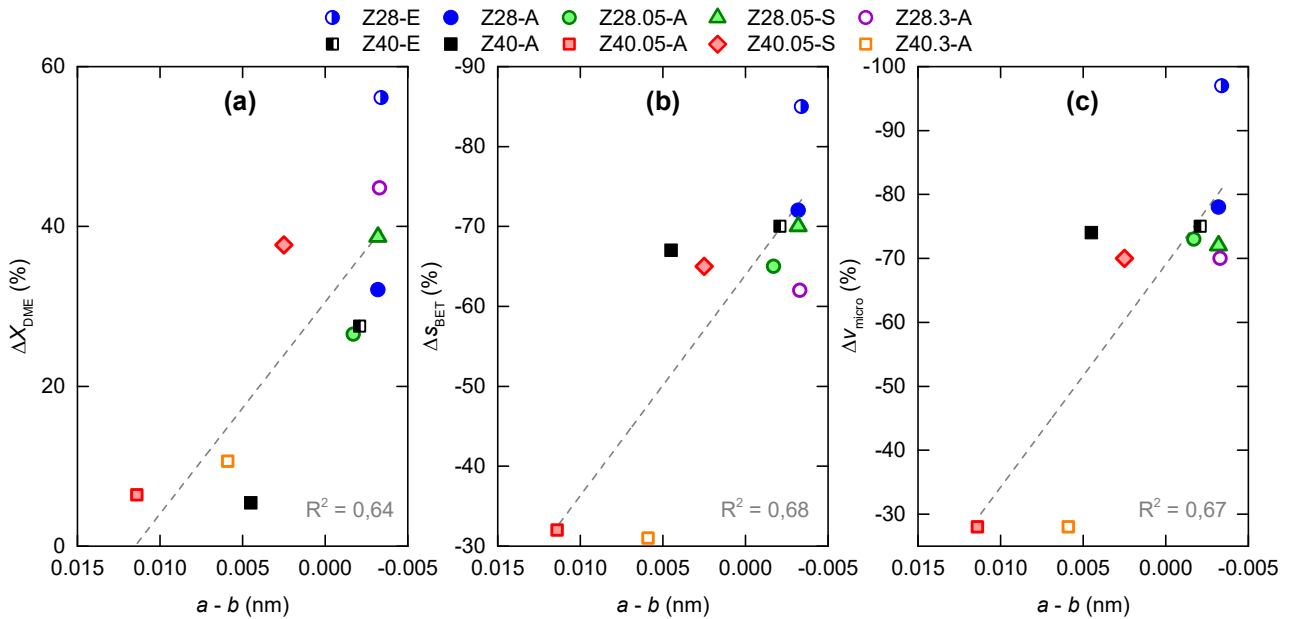


Abbildung 6.3: Auftragung der Änderungen des DME-Umsatzes (a), der spezifischen BET-Oberfläche (b) und des Mikroporenvolumens (c) über die Differenz der a - und b -Einheitszellvektoren der Katalysatoren nach der Schnelltestung. Zusätzlich sind die jeweilige lineare Regression und deren Bestimmtheitsmaß farblich grau aufgetragen. Die Skalierung der Achsen folgt der zunehmenden Abweichung vom jeweiligen frischen Katalysator.

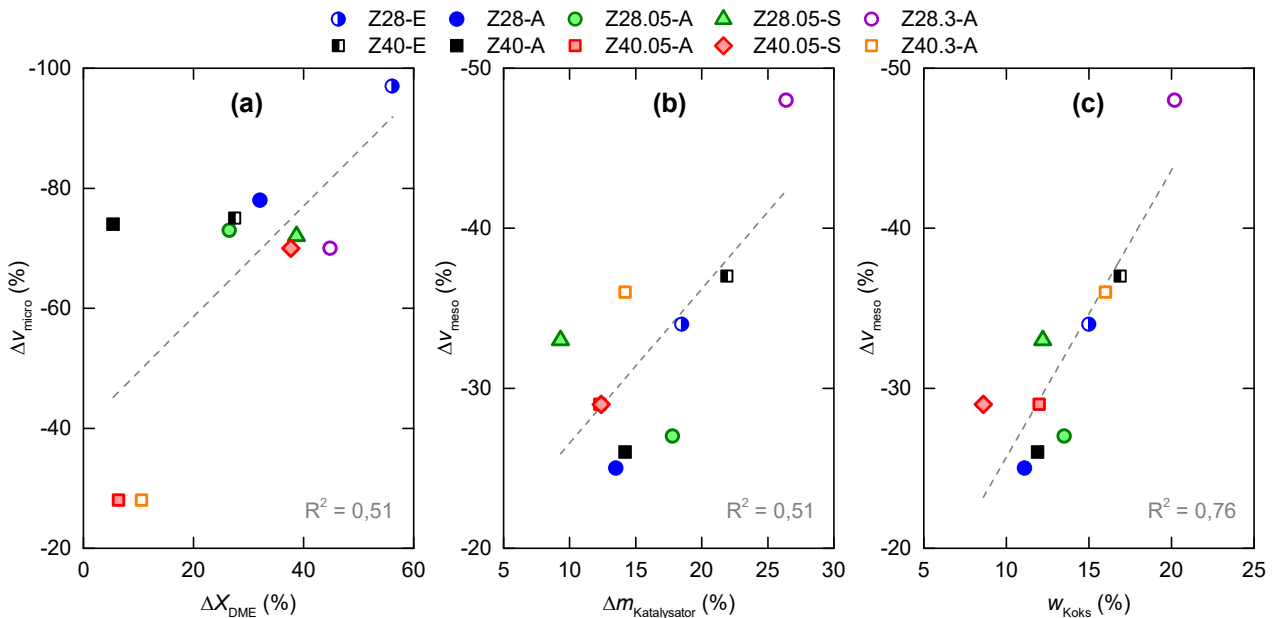


Abbildung 6.4: Auftragung der Änderungen der Mikro- (a) und Mesoporenvolumina (b,c) aus NLDFT-Berechnungen über die Änderungen des DME-Umsatzes (a), die Zunahme der Masse (b) bzw. den Koksgehalt (c) der Katalysatoren nach der Schnelltestung. Zusätzlich sind die jeweilige lineare Regression und deren Bestimmtheitsmaß farblich grau aufgetragen. Die Skalierung der Achsen folgt der zunehmenden Abweichung vom jeweiligen frischen Katalysator.

Generell ist hier zunächst festzuhalten, dass es Hinweise für einen Zusammenhang zwischen der $(a - b)$ -Differenz und der Deaktivierungstendenz, ΔX_{DME} (Differenz des DME-Umsatzes in Versuchen 1 und 7 der Katalysatorschnelltestung, vgl. Tabelle 6.1, Abschnitt 6.1.1), sowie der relativen Änderungen der spezifischen Mikroporenvolumina, Δv_{micro} (Tabelle A.16), gibt (Abbildung 6.3a,c).⁷⁰ Dies entspricht den Erwartungen, da die Verzerrung der ZSM-5-Einheitszelle nach der Hypothese von Rojo-Gama *et al.* durch die Anwesenheit von Koks vorläufern in den Mikroporen verursacht wird [300]. Dies resultiert in einer Verringerung von v_{micro} und somit in einer Blockierung der aktiven Zentren für die DTG-Umwandlungsreaktionen, d. h. dem Verlust der effektiven katalytischen Aktivität.

Dementsprechend scheint sich ein Zusammenhang zwischen ΔX_{DME} und Δv_{micro} zu ergeben (Abbildung 6.4a). Allerdings ist kein Zusammenhang zwischen Δv_{micro} und w_{Koks} bzw. $\Delta m_{\text{Katalysator}}$ festzustellen ($R^2 = 0,00$ bzw. $0,09$; Tabelle 6.2). Dies deutet darauf hin, dass bereits eine kleine Koks menge ausreicht, um die Mikroporen zu blockieren bzw. die darin lokalisierten Aktivzentren für die Reaktanden unzugänglich zu machen und den Katalysator somit zu deaktivieren. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass im Mikroporennetzwerk des ZSM-5-Gitters eine Blockierung der Poren mündungen für eine Unzugänglichmachung der Aktivzentren ausreicht und hierfür keine vollständige Füllung des Porenvolumens erforderlich ist.⁷¹

Stattdessen scheinen Zusammenhänge zwischen Δv_{meso} und w_{Koks} bzw. $\Delta m_{\text{Katalysator}}$ zu bestehen (Abbildung 6.4b,c). Dies lässt darauf schließen, dass sich der Großteil des Koks in den Mesoporen anlagert. Allerdings wird keine Korrelation zwischen Δv_{meso} und ΔX_{DME} gefunden ($R^2 = 0,15$; Tabelle 6.2). Insgesamt deuten diese Beobachtungen darauf hin, dass Mesoporen und interpartikuläre Volumina im Zusammenhang mit der Verkokung hauptsächlich als „Depot“ für Koks-komponenten und -vorläufer fungieren, wie schon in Abschnitt 6.1.1 vermutet. Möglicherweise hat dies sogar einen positiven Effekt auf den Erhalt der katalytischen Aktivität.

Unterschiede gibt es hier zwischen den Extrudaten mit Alumina- und Silikabinder. Beim Alumina werden sowohl die intrinsischen Mesoporen des Binders mit Porenweiten von 3 – 20 nm, als auch das interpartikuläre Volumen mit größeren Porenweiten mit Koks bedeckt (Abbildung A.4a,b). Dabei bildet sich teilweise auf der äußeren Oberfläche eine charakteristische raue Struktur aus, die in REM-Aufnahmen der Alumina-gebundenen Extrudate der Z28-Reihe sowie bei Z40-E, Z40-A und Z40.05-A vorgefunden wird (Abbildung 6.5a-c,e; Abbildung 6.6a-c). Bei den Silika-gebundenen Extrudaten Z28.05-S und Z40.05-S wird die interpartikuläre Oberfläche kaum mit Koks bedeckt. Die REM-Aufnahmen dieser gebrauchten Katalysatoren unterscheiden sich oberflächlich nicht von den frischen Extrudaten und die Zeolithpartikel sind jeweils deutlich zu erkennen (vgl. Abbildung 6.5d und Abbildung 5.3e). Vermutlich ähnelt auch deshalb bei dem gebrauchten Z28.05-S die Porenvolumenverteilung im Mesoporenbereich stark der Verteilung des frischen Katalysators (Abbildung A.4a).

Für den Silika-gebundenen Z28.05-S wird im Vergleich mit Z28.05-A größere Werte für ΔX_{DME} und $(a - b)$ gemessen, obwohl Δv_{micro} ähnlich ist (Abbildung 6.3c, Abbildung 6.4a). Womöglich hat die externe Verkokung bei der Verwendung des Silikabinders einen negativen Einfluss auf die Katalysatordeaktivierung, da Z28.05-S ebenfalls trotz kleinerer Werte für $\Delta m_{\text{Katalysator}}$ und w_{Koks} einen größeren Δv_{meso} -Wert aufweist.

Bei Z40.05-S scheint im Gegensatz dazu die interne Verkokung zu überwiegen. Beim Vergleich des Z40.05-S mit Z40.05-A weist Ersterer für Δv_{micro} , ΔX_{DME} und $(a - b)$ sehr viel höhere Werte auf (Abbildung 6.3), während $\Delta m_{\text{Katalysator}}$ und Δv_{meso} ähnlich sind (Abbildung 6.4b,c). Möglicherweise ist der Aluminabinder in diesem Falle besonders effektiv im Abtransport und Einlagerung der Koks-komponenten und -vorläufer. Dies gilt auch für Z40.3-A, für welchen ebenfalls relativ niedrige Werte von Δv_{micro} , ΔX_{DME} und $(a - b)$ gemessen werden. Allerdings hat hier das signifikant höhere zeolithische Mesoporenvolumen sicher ebenfalls einen Einfluss. Einzig Z40 bildet die Ausnahme in dieser Reihe, da er bei ähnlich niedrigem ΔX_{DME} und $(a - b)$ deutlich höhere Δv_{micro} -Werte als Z40.05-A und Z40.3-A zeigt (Abbildung 6.3a,c).

⁷⁰ Auch zwischen ΔX_{DME} und ΔS_{BET} ist ein analoger Zusammenhang zu erkennen (Abbildung 6.3b), welcher aber die Korrelation zwischen ΔS_{BET} und Δv_{micro} zurückzuführen ist ($R^2 = 0,99$; Tabelle 6.2). Da v_{micro} allerdings die zeolithische Mikroporosität physikalisch besser beschreibt als S_{BET} (s. Fußnote 69, S. 97), konzentriert sich die Diskussion an dieser Stelle auf erstere Größe.

⁷¹ Der Füllgrad der Mikroporen mit Koks wird also durch die mittels Physisorption gemessene Abnahme des Mikroporenvolumens, Δv_{micro} , überschätzt.

Weiterhin ist festzustellen, dass für alle Z28-basierten Extrudate durchweg höhere ($a - b$)-Werte gemessen werden als für die Z40-basierten Pendanten. Besonders auffällig ist hierbei Z28-E, der hohe Werte von ($a - b$), Δv_{micro} und ΔX_{DME} vereint. Möglicherweise kommt hier der gesteigerte StAZ-Gehalt der Z28-Zeolithe eine erhöhte Bedeutung bezüglich der Deaktivierung zu (vgl. Abschnitt 5.3).

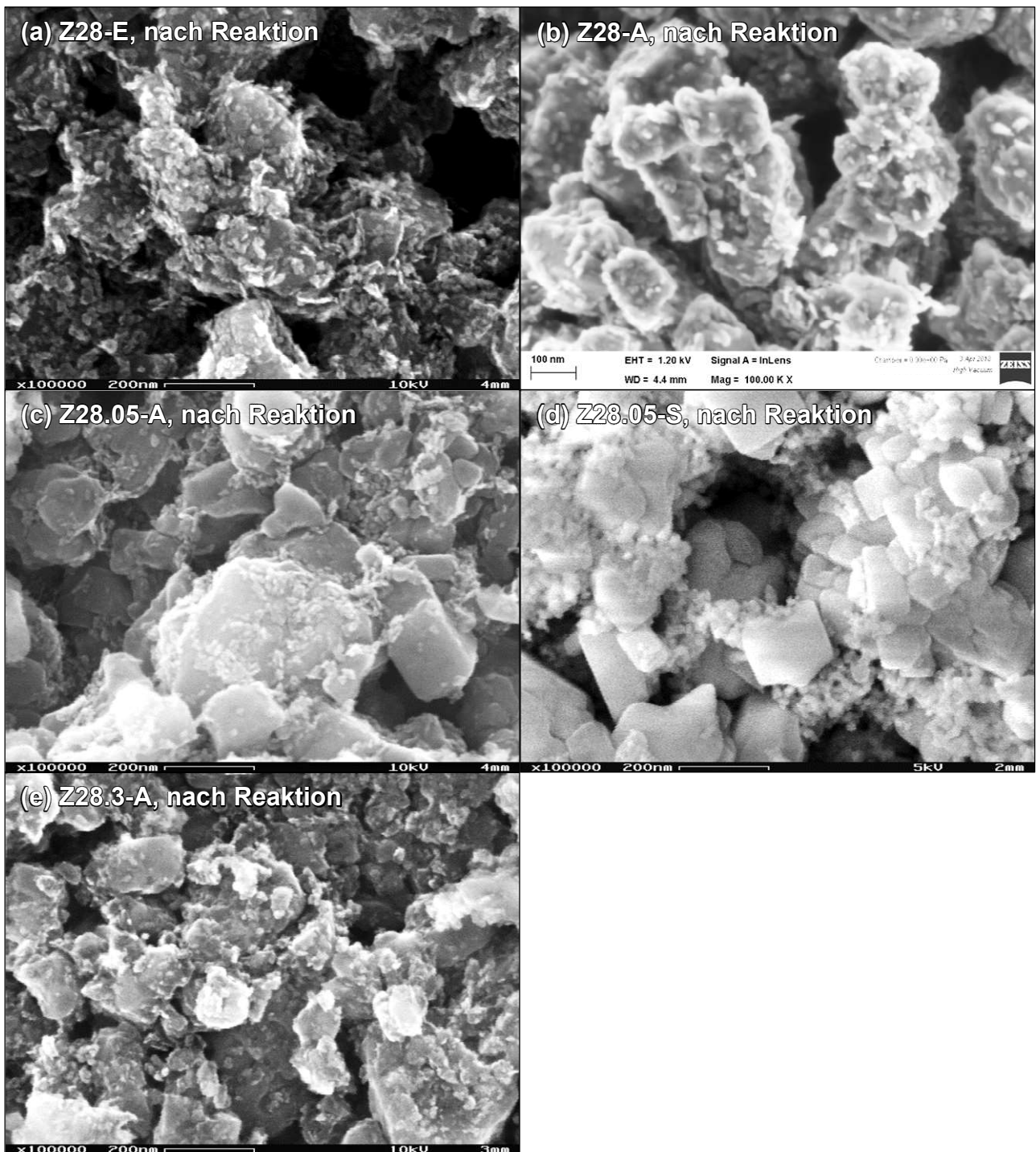


Abbildung 6.5: REM-Aufnahmen der gebrauchten H-ZSM-5-Formkörper Z28-E (a), Z28-A (b), Z28.05-A (c), Z28.05-S (d) und Z28.3-A (e) nach der Katalysatorschnelltestung. Die Bilder wurden an der Innenoberfläche von Proben aufgenommen. Weitere experimentelle Details und Maßstabsbalken können den Unterschriften der einzelnen Bilder entnommen werden.

Zusammenfassend ergibt die Analyse der gebrauchten Katalysatoren, dass die Blockierung der Mikroporen bzw. deren Zugänge (interne Verkokung) der dominante Grund für die Deaktivierung ist, obwohl sich hier nur ein kleiner Teil des Kokses abgelagert. Ein Großteil des Kokses befindet sich in den Mesoporen und im interpartikulären Volumen (externe Verkokung). Insbesondere im Falle der Alumina-gebundenen Extrudate bewirken die Mesoporen des Binders einen beschleunigten Abtransport und eine Einlagerung von Koksverläufern, was die interne Verkokung verlangsamt. Bei den stärker aziden Katalysatoren der Z28-Reihe und bei den Silika-gebundenen Extrudaten ist sie jedoch aufgrund einer erhöhten Dichte an starken Säurezentren beschleunigt.

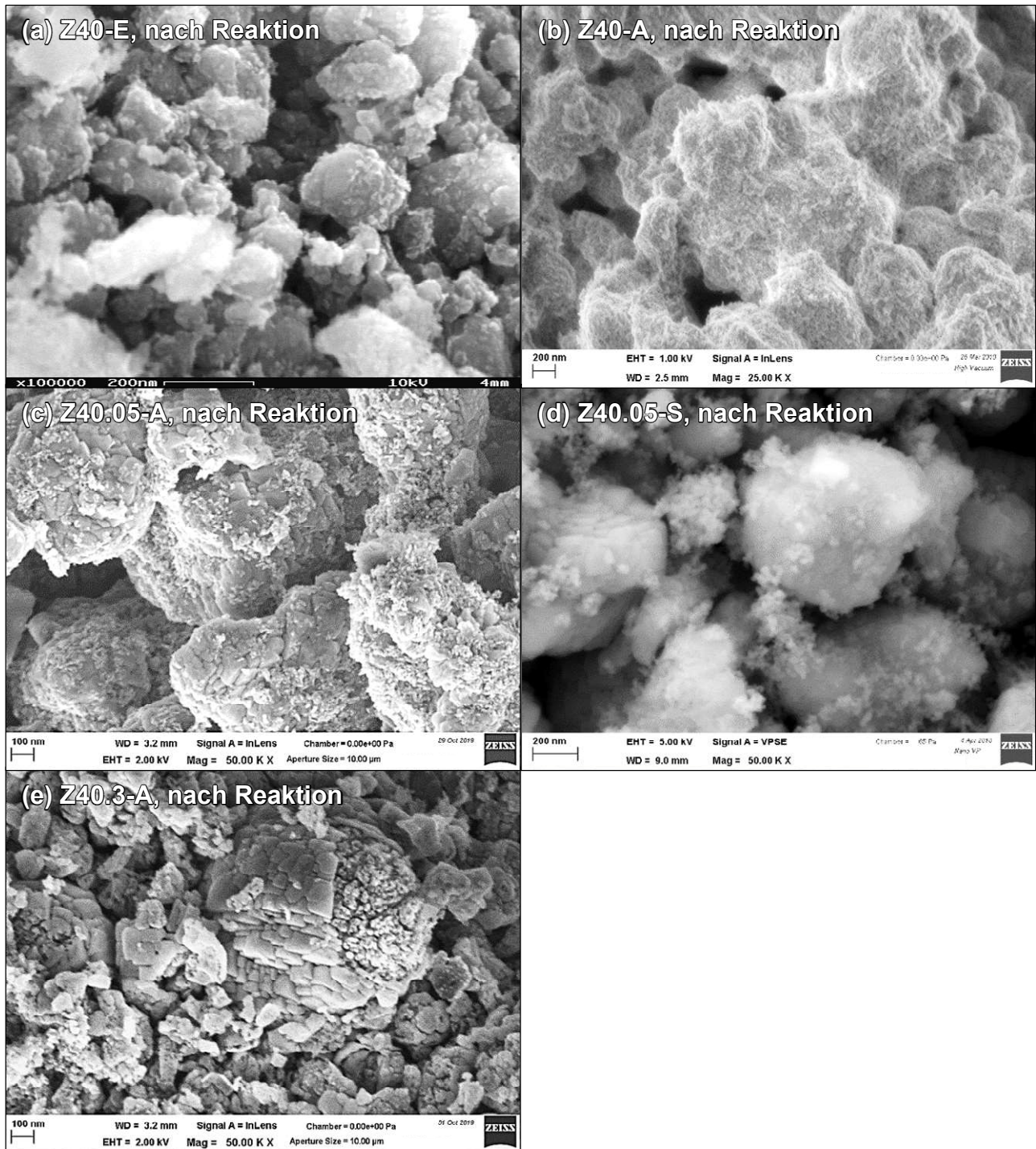


Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen der gebrauchten H-ZSM-5-Formkörper Z40-E (a), Z40-A (b), Z40.05-A (c), Z40.05-S (d) und Z40.3-A (e) nach der Katalysatorschnelltestung. Die Bilder wurden an der Innenoberfläche von Proben aufgenommen. Weitere experimentelle Details und Maßstabsbalken können den Unterschriften der einzelnen Bilder entnommen werden.

6.3 Selektivität

6.3.1 Kurzkettige Olefine: Ethen und Propen

Die kurzkettigen Olefine Ethen und Propen der Fraktionen C2 und C3 sind wichtige Nebenprodukte des DTG-Prozesses und bei DTO- bzw. MTO-Prozessen die Zielprodukte (vgl. Abschnitt 2.5). Im Dual-Zyklus-Mechanismus zählen sie sowohl als Zwischen- als auch als Abgangsprodukte. Ein weiterer Bildungsmechanismus ist das Cracking höherer Produkte auf der äußeren Katalysatoroberfläche. So geben sie Aufschluss über den dominierenden Reaktionspfad der jeweiligen Katalysatoren (vgl. Abschnitt 2.6.3).

Abbildung 6.7a-d zeigt die Ethen- bzw. Propen-Selektivitäten aus der Katalysatorschnelltestung als Funktion des abnehmenden DME-Umsatzes. Sowohl Ethen als auch Propen zeigen hier näherungsweise lineare Verläufe für alle Katalysatoren mit Werten zwischen ca. 2,5 und 16 %, wobei die Selektivität zu Ethen jeweils höher ist als die zu Propen. Da Ethen ein vorrangiges Abgangsprodukt des Aromatenzyklus ist, ist dieser gegenüber dem Olefinzyklus, dessen vorrangiges Abgangsprodukt Propen ist, bei den hier untersuchten Katalysatoren möglicherweise bevorzugt. Als Grund für die steigende Selektivität zu kurzkettigen Olefinen mit abnehmendem DME-Umsatz kann ein stärkerer Beitrag des Olefinzyklus zur Produktbildung (vgl. Abschnitt 2.6.3) oder ein verstärktes Cracking höherer Produkte vermutet werden.

Die höchsten Ethen- und Propen-Selektivitäten über die komplette Spanne des DME-Umsatzes werden von Z28.3-A und Z40.3-A erzielt, welche über die größte zeolithische Mesoporosität verfügen. Dies begünstigt eventuell den Stofftransport dieser kurzkettigen Produkte aus den Mikroporen. Die niedrigsten Ethen- und Propen-Selektivitäten liefern hingegen Z40-E, Z40-A und Z40.05-A, die Katalysatoren mit den größten Zeolithpartikeln und relativ niedrigen Mesoporenvolumina (Tabelle 5.2, Abschnitt 5.3). Auch in der Reihe der Z28-basierten Extrudate erreichen Z28-A und Z28.05-A mit jeweils äquivalent niedriger, zeolithischer Mesoporosität die niedrigsten Ethen- und Propen-Selektivitäten über einen breiten Bereich des DME-Umsatzes.

Bezüglich des Einflusses des Binders fällt beim Vergleich von Z28.05-S mit Z28.05-A bzw. von Z40.05-S mit Z40.05-A auf, dass die Silika-gebundenen Katalysatoren jeweils erhöhte Selektivitäten zu den kurzkettigen Olefinen aufweisen. Als Gründe kommen die gesteigerte Azidität von Z28.05-S und Z40.05-S im Vergleich mit den Alumina-gebundenen Pendants (vgl. Tabelle 5.3, Abschnitt 5.4) und/oder die unterschiedliche Porosität der Binder infrage (vgl. Abschnitt 5.3).

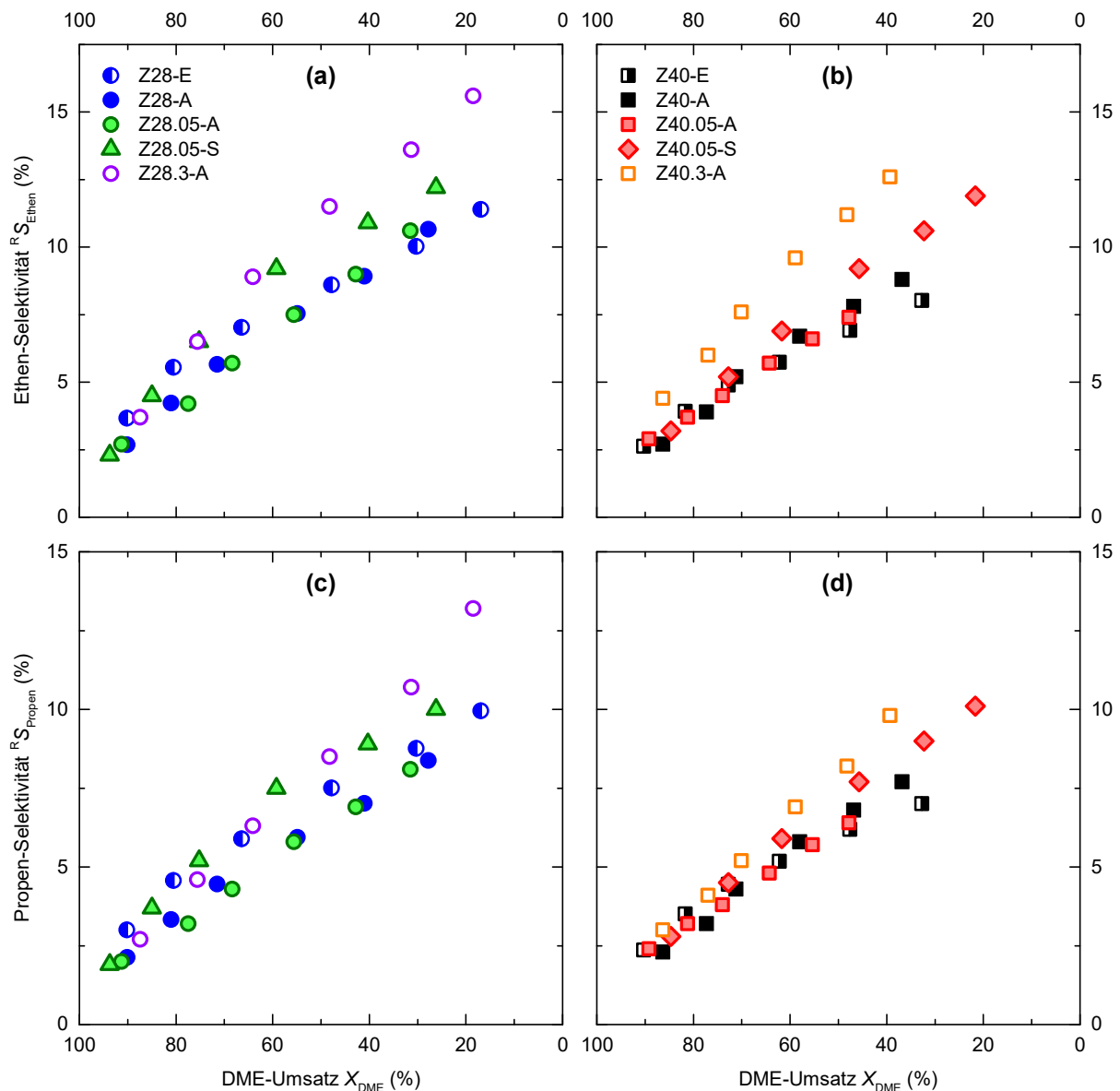


Abbildung 6.7: Reaktorselectivitäten R_S zu Ethen (a,b) und Propen (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine *TOS* von 6 h wieder. Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem abnehmenden DME-Umsatz.

Betrachtet man das Verhältnis der Ethen- zur Propen-Selektivität (Ethen/Propen-Verhältnis, Abbildung 6.8a,b), so ist dieses für die meisten Katalysatoren größtenteils unabhängig vom DME-Umsatz und liegt für die Z40-Reihe zwischen ca. 1,1 und 1,2 bzw. für die Z28-Reihe mit etwas größerer Streuung zwischen ca. 1,15 und 1,35. Ausnahmen sind die stark desilizierten Z28.3-A und Z40.3-A, welche nicht nur höhere Werte von teilweise $> 1,4$ zeigen, sondern auch eine starke Abnahme des Ethen/Propen-Verhältnisses bei geringen DME-Umsätzen. Mögliche Erklärungen sind die unterschiedliche Gewichtung verschiedener Deaktivierungsmechanismen oder gesteigerte Produktdiffusivitäten aufgrund der erhöhten zeolithischen Mesoporenvolumina dieser Katalysatoren verglichen mit den anderen Extrudaten. Auffällig ist außerdem, dass Z28-E und Z40-E jeweils die geringsten Ethen/Propen-Verhältnisse zeigen. Dieser Effekt hängt mechanistisch womöglich mit der gesteigerten C6-C9-Selektivität dieser Extrudate zusammen.

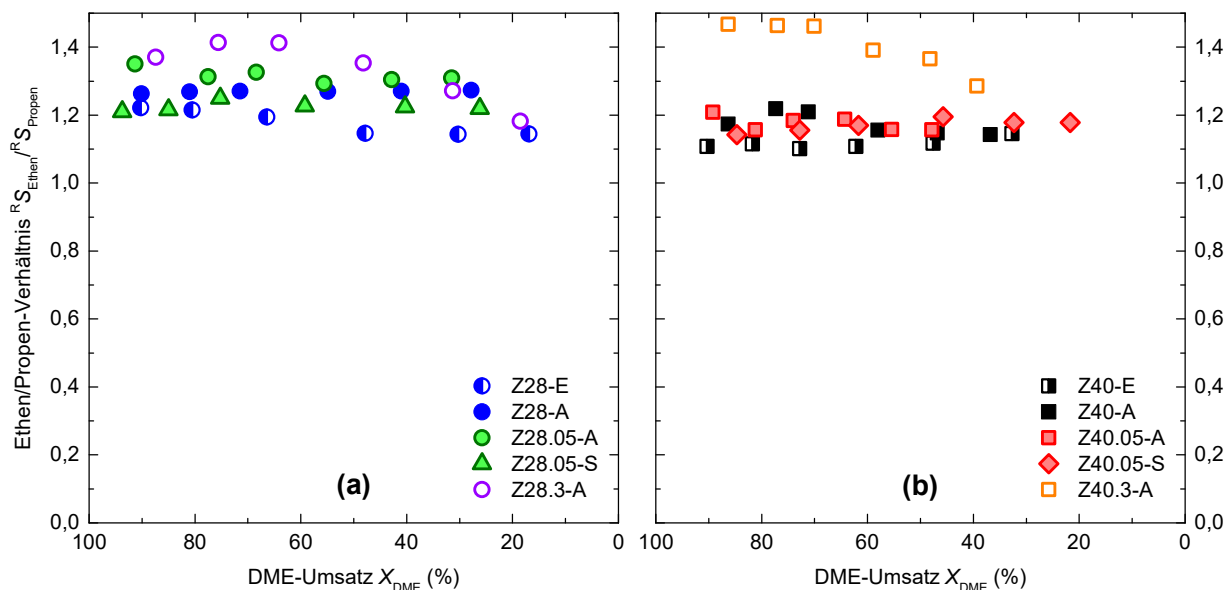


Abbildung 6.8: Verhältnisse der Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Ethen und Propen an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\bar{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine TOS von 6 h wieder. Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem abnehmenden DME-Umsatz.

6.3.2 Kurzkettige Alkane: Propan

Bei den kurzkettigen Alkanen ist insbesondere Propan von Interesse, da es im Dual-Zyklus-Mechanismus als wichtiges Bindeglied zwischen Olefin- und Aromaten-Zyklus fungiert (Abschnitt 2.6.3). Propan nimmt als Abgangsprodukt des Wasserstofftransfers eine Schlüsselrolle bei dem Aufbau der Aromaten des Kohlenwasserstoff-Pools ein.⁷² Wie in Abbildung 6.9a,b zu erkennen ist, ist die Propan-Selektivität zu Beginn der Testung bei hohen Umsätzen sehr hoch mit Werten von 15 bis 22 % und nimmt mit abnehmenden DME-Umsätzen stark ab auf 2 bis 3 %. Diese Ergebnisse bestätigen die Beteiligung des Propans bei dem Aufbau des Kohlenwasserstoff-Pools und im Wasserstofftransfer des Dual-Zyklus-Mechanismus.

Wie auch schon bei den kurzkettigen Olefinen (Abschnitt 6.3.1), zeigen die auf den stark desilzierten Zeolithen basierenden Z28.3-A und Z40.3-A bei der Bildung von Propan eine deutliche Abweichung von den restlichen Katalysatoren, in diesem Fall aber hin zu niedrigen Werten. Eventuell hängt diese verminderte Wasserstofftransfer-Aktivität mit der geringeren Azidität dieser Katalysatoren zusammen. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass der Kohlenwasserstoff-Pool hier mengenmäßig kleiner ist, was sich auch mit den niedrigeren Kristallinitäten und den relativ geringen, spezifischen Mikroporenvolumina dieser beiden Katalysatoren deckt (vgl. Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3).

Bezüglich der Propan-Selektivität zeigen Z28.05-S und Z40.05-S im Vergleich mit Z28.05-A und Z40.05-A im Gegensatz zu den Ethen- und Propen-Selektivitäten unterschiedliche Ergebnisse. Z28.05-S hat eine niedrigere Propan-Selektivität als Z28.05-A, bei Z40.05-S ist es verglichen mit Z40.05-A umgekehrt. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, dass Z28.05-S und Z28.05-A je nach Berechnungsmethode vergleichbare spezifische Mikroporenoberflächen und -volumina aufweisen, während für Z40.05-A durch die teilweise Bedeckung der Zeolithkristallite durch den Aluminabinder eine durchweg niedrigere Mikroporosität als Z40.05-S gemessen wird (vgl. Tabelle 5.2, Abschnitt 5.3).

⁷² Auch Ethan als weiteres kurzkettiges Alkan nimmt am Wasserstofftransfer und an der Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools teil. Allerdings wurden in den hier diskutierten Versuchen Ethan-Selektivitäten von maximal 0,65 % gemessen (vgl. Abbildung A.5) – also Werte, die sehr viel geringer sind als die entsprechenden Propan-Selektivitäten. Die Diskussion der Ergebnisse konzentriert sich dementsprechend an dieser Stelle auf Propan.

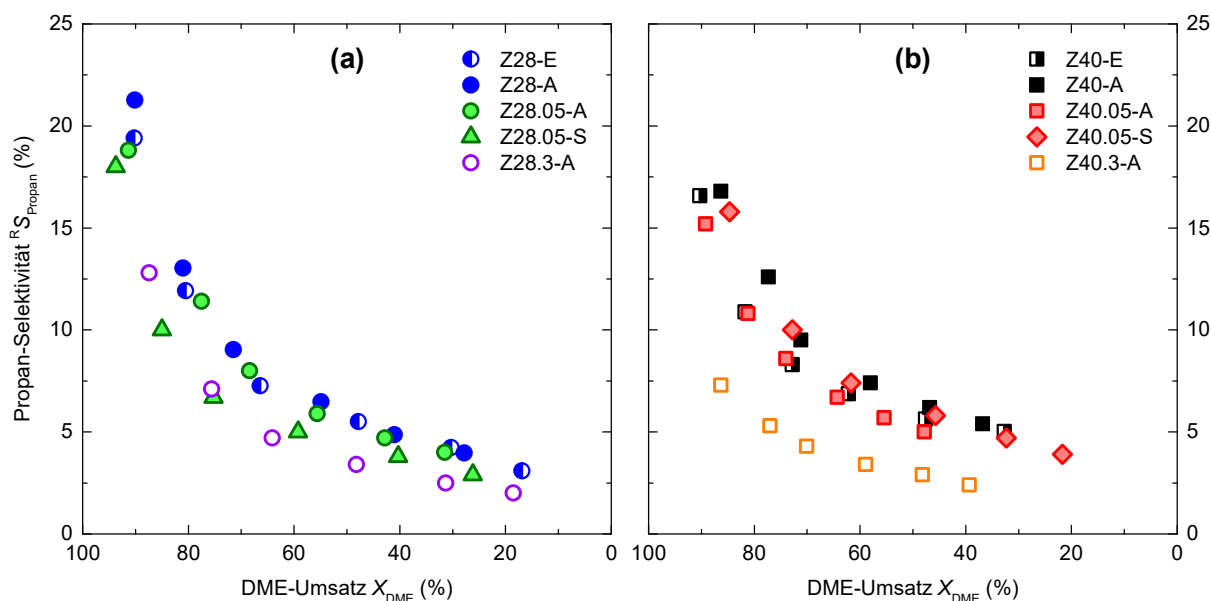


Abbildung 6.9: Reaktorselektivitäten $R_{S_{\text{Propan}}}$ zu Propan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine TOS von 6 h wieder. Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem abnehmenden DME-Umsatz.

6.3.3 Fraktionen C4, C5, C6-C9 und C10+

Im Bereich möglicher Benzinkomponenten wird zunächst die Fraktion der Produkte mit vier C-Atomen (Fraktion C4), also die Summe der Butan- und Butenisomere, betrachtet. Diese fallen klassischerweise aufgrund ihres Flüssiggas-Charakters nicht in den Benzinbereich. Unter bestimmten Voraussetzungen werden allerdings auch C4-Komponenten gewissen Ottokraftstoffen beigemischt, um beispielsweise den normgerechten Dampfdruck des Kraftstoffs in kälteren Klimazonen zu gewährleisten. Außerdem haben Butanisomere einen relativ geringen kommerziellen Wert, sodass deren Beimischung zu Ottokraftstoffen einen attraktiven Verwertungspfad dieser Produkte darstellt [13].

In der Katalysatorschnelltestung stellt die Fraktion C4 eine der vorrangigen Produktfraktionen mit Selektivitäten zwischen ca. 12 und 25 % dar, insbesondere zu Beginn der Versuche. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 6.10a,b aufgetragen. Während die Ethen- und Propen-Selektivitäten mit sinkendem DME-Umsatz steigen (vgl. Abbildung 6.7), nimmt die C4-Selektivität für alle Katalysatoren mit ähnlicher Steigung ab, aber auf unterschiedlichem Niveau.

Die Selektivitäten zu C5-Komponenten als erster Benzinfraktion im engeren Sinne sind in Abbildung 6.10c,d gezeigt. Hier sind die Werte trotz einer gewissen Streuung größtenteils konstant und liegen für alle selbst hergestellten Katalysatoren auf einem ähnlichen Niveau zwischen etwa 11,5 und 15 %. Die C5-Selektivität durchläuft dabei teilweise ein breites Maximum für DME-Umsätze von 30 bis 90 %.

Auffällig ist, dass die beiden kommerziellen Katalysatoren Z28-E und Z40-E bei den beiden relativ großen Produktfraktionen C4 und C5 niedrigere Werte als die selbst hergestellten Katalysatoren aufweisen. Dies hängt vermutlich mit dem verringerten Ethen/Propen-Verhältnis (Abbildung 6.8) und der erhöhten Selektivität zur Fraktion C6-C9 (Abbildung 6.11) zusammen.

Die Kombination aus verringerter C4- und erhöhter C6-C9-Selektivität wird auch für den Vergleich zwischen den Silika-gebundenen Z28.05-S bzw. Z40.05-S und den Alumina-gebundenen Z28.05-A bzw. Z40.05-A beobachtet. Im Gegensatz zu Z28-E und Z40-E betrifft dies allerdings nicht die Fraktion C5.

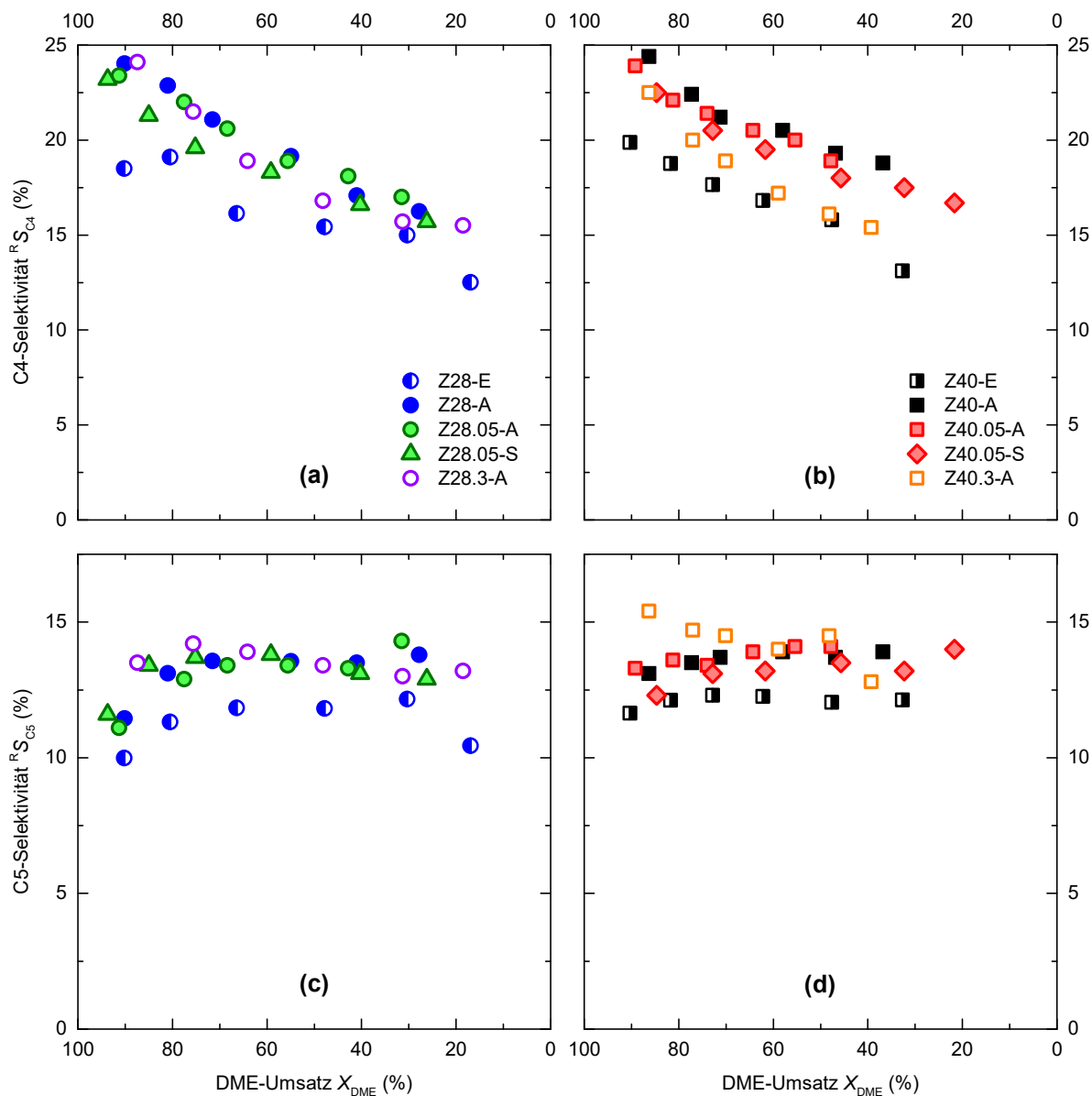


Abbildung 6.10: Reaktorselectivitäten R^S zu den Fraktionen C4 (a,b) und C5 (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\hat{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine *TOS* von 6 h wieder. Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem abnehmenden DME-Umsatz.

Kohlenwasserstoffe der Fraktion C6-C9, d. h. mit sechs bis neun C-Atomen, sind die Hauptbestandteile der meisten Ottokraftstoffe und somit das Zielprodukt der DTG-Umwandlung. Wie in Abbildung 6.11a,b deutlich wird, ist diese Fraktion in der Katalysatorschnelltestung letztendlich für einen weiten Bereich an DME-Umsätzen das Hauptprodukt. Generell geht die C6-C9-Selektivität für DME-Umsätze zwischen 70 und 90 % durch ein Maximum und erreicht Werte von 29,0 % (Z28-A) bis 33,7 % (Z28.05-S). Bei niedrigen DME-Umsätzen werden für Z28.3-A und Z40.05-S jedoch auch relativ niedrige Werte von ca. 12 bzw. 20 % gemessen.

Die höchsten C6-C9-Selektivitäten von teilweise $> 35\%$ werden von den kommerziellen Referenzmaterialien Z28-E und Z40-E erreicht, welche wie oben beschrieben bereits verringerte C4- und C5-Selektivitäten aufwiesen. Auch für hierarchische Zeolithe sind die Werte verglichen mit Z28-A und Z40-A für die meisten DME-Umsätze erhöht. In der Z40-Reihe scheint dies ebenfalls mit der Abnahme der C4-Fraktion zusammenzuhängen (vgl. Abbildung 6.10).

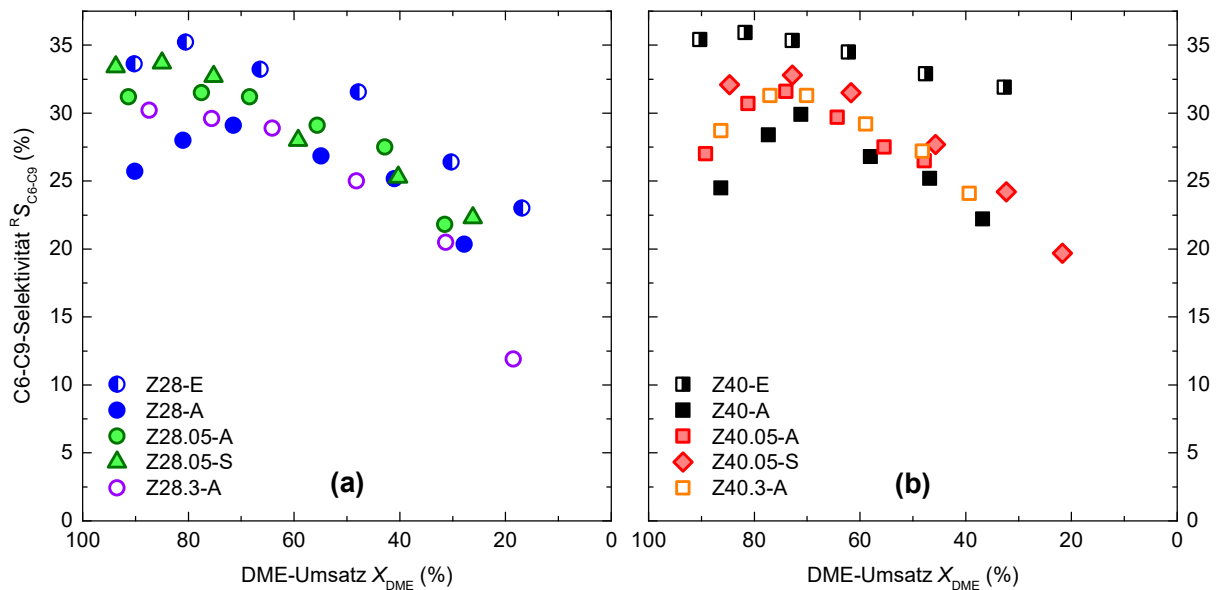


Abbildung 6.11: Reaktorselektivitäten $R_{S_{C6-C9}}$ zur Fraktion C6-C9 an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\bar{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine TOS von 6 h wieder. Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem abnehmenden DME-Umsatz.

Die C10+-Fraktion enthält größtenteils Aromaten und Komponenten mit 10 bis 11 C-Atomen, wie z. B. Durol (vgl. Abschnitt 2.6.3), da höher aufgebaute Poly-Aromaten die Mikroporen des ZSM-5 aufgrund der Formselektivität nicht verlassen können. Trotz guter Oktanzahl sind diese Produkte wegen hoher Dichte, niedrigem Dampfdruck und hoher Rußneigung nicht im Ottokraftstoff erwünscht [14]. Insbesondere Durol ist aufgrund seines hohen Schmelzpunktes zudem eine kritische Komponente [27].

Die entsprechenden C10+-Selektivitäten sind in Abbildung 6.12a,b aufgetragen. Es wird deutlich, dass diese Produktfraktion von allen Produkten die höchste Varianz zwischen einzelnen Messpunkten aufweist. Dabei werden Werte von 7,5 bis 17,5 % erreicht und teilweise wird eine Zunahme dieser Selektivität bei niedrigen DME-Umsätzen beobachtet.

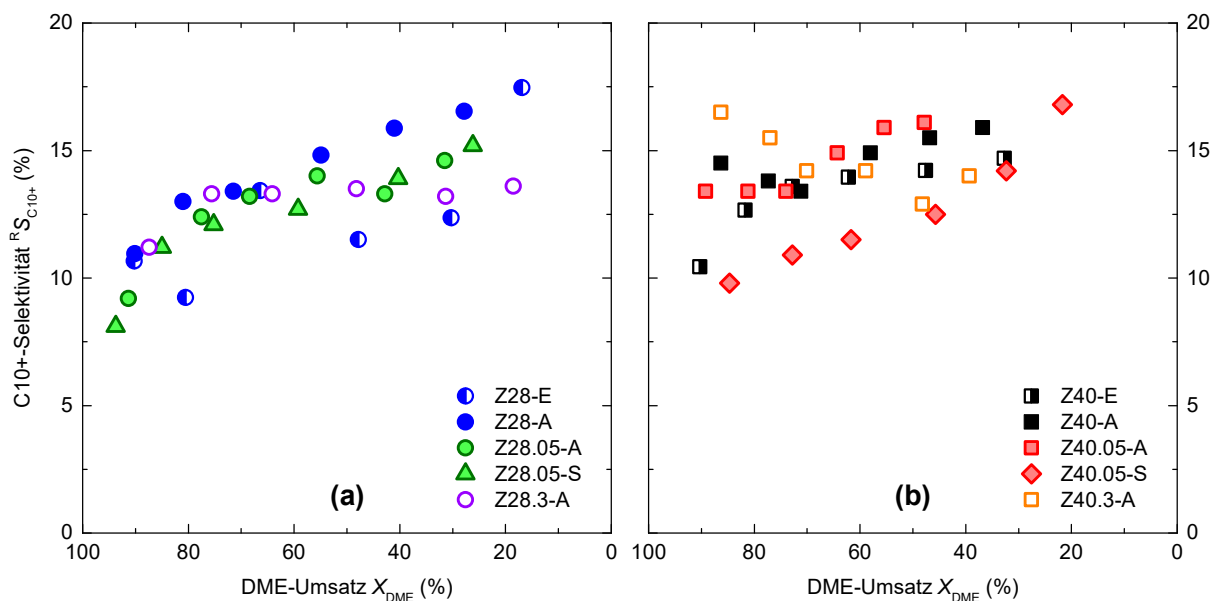


Abbildung 6.12: Reaktorselektivitäten $R_{S_{C10+}}$ zur Fraktion C10+ an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\bar{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine TOS von 6 h wieder. Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem abnehmenden DME-Umsatz.

Abschließend ist bezüglich der Qualität der mit den unterschiedlichen Katalysatoren in der Schnelltestung generierten Benzinfraktionen noch anzumerken, dass sich diese in ihren Zusammensetzungen nur minimal unterscheiden. Dies wurde mittels gaschromatographischer Untersuchung der kondensierten organischen Produktphasen festgestellt (vgl. Abschnitte 3.3.2.2 und 3.3.3.2). Als Beispiele sind Chromatogramme verschiedener Benzine in Abbildung 6.14 dargestellt. Die Hauptkomponenten bilden hier mit einem Gesamtanteil von ca. 70 % bis 80 % stets mehrfach methylierte und ethylierte (teilweise auch propylierte und butylierte), einkernige Aromaten mit 8 bis 10 C-Atomen (insbesondere Pseudocumol, Durol, Isodurool, Xylol, Ethylxylol und Ethyltoluol). Als weitere signifikante Bestandteile werden Isoparaffine mit 6 bis 9 C-Atomen und Napthene mit 8 oder 9 C-Atomen vorgefunden. Olefine finden sich nur in sehr geringen Anteilen in der flüssigen organischen Produktphase und auch Benzol wird durchweg nicht vorgefunden.

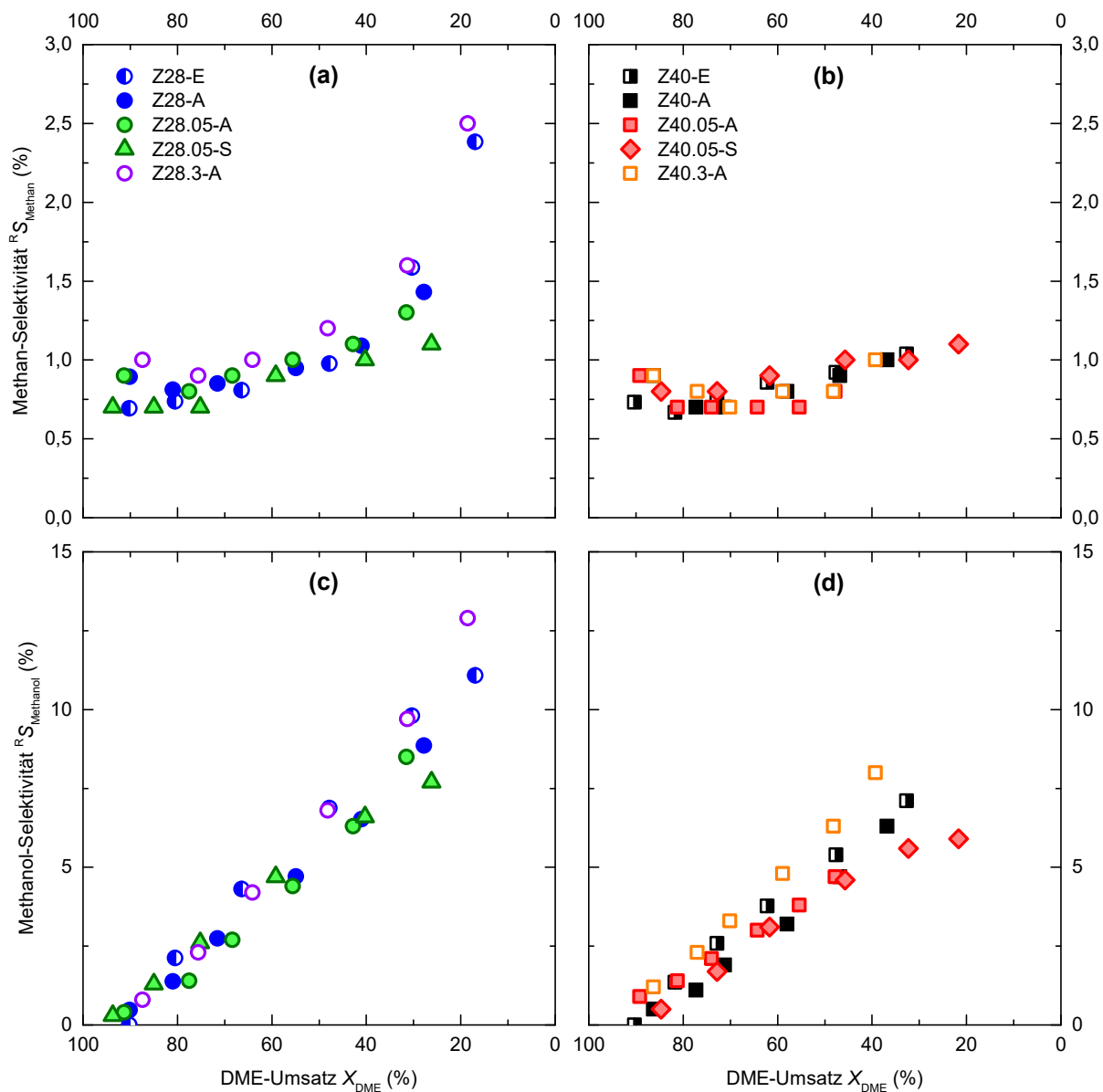


Abbildung 6.13: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu den Methan (a,b) und Methanol (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine TOS von 6 h wieder. Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem abnehmenden DME-Umsatz.

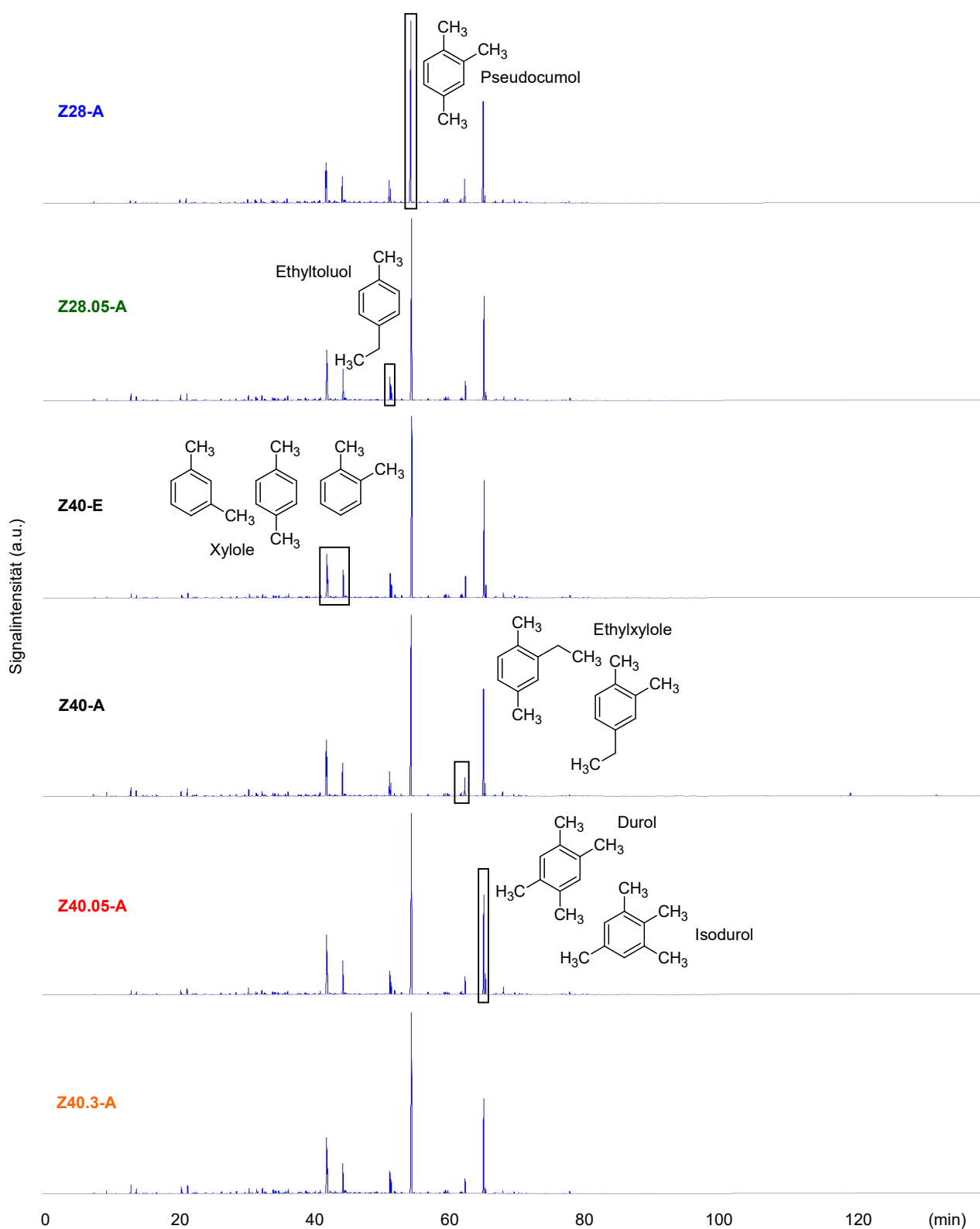


Abbildung 6.14: Chromatogramme der in der Katalysatorschnelltestung von Z28- und Z40-basierten Extrudaten aufgefangenen Benzinproben (vgl. Abschnitte 3.3.2.2 und 3.3.3.2, Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 \text{ h}^{-1}$). Die Signale der Hauptkomponenten sind in den verschiedenen Chromatogrammen hervorgehoben und die Komponenten jeweils mit Strukturformeln dargestellt.

6.3.4 Fraktion C1: Methan und Methanol

Methan und Methanol als Produkte der Fraktion C1 sind insbesondere als wichtige Marker der Katalysatordeaktivierung relevant. Methan als wasserstoffreiches Molekül begleitet Schulz *et al.* zufolge insbesondere den Aufbau höhermolekularer Koksbestandteile [288]. Methanol, mit dem DME über die De-/Hydratisierungsreaktion im thermischen Gleichgewicht steht (Gleichung (2.2), Abschnitt 2.6.1) und das an Zeolithen zudem langsamer als DME zu Kohlenwasserstoffen im Sinne einer MTH-Umwandlung umgesetzt wird [41-43], markiert die Deaktivierung der Katalysatoren für die DTH-Umwandlung. Die Selektivitäten zu diesen beiden Komponenten ist in Abbildung 6.13a-d (Abschnitt 6.3.3) gezeigt.

Hier kann festgehalten werden, dass die Methan-Selektivität bei Werten um 1 % liegt und für die meisten Katalysatoren eine leicht zunehmende Tendenz bei niedrigeren DME-Umsätzen aufweist. Insbesondere Z28-E und Z28.3-A zeigen auf bis zu 2,5 % steigende Werte für niedrige DME-Umsätze.

Demgegenüber steigt Methanol mit abnehmendem DME-Umsatz im betrachteten Bereich meist näherungsweise linear auf bis zu 13 % an. Die hier beobachtete Abnahme des DME-Umsatzes wird also sowohl durch die zwischen den Messpunkten gesteigerte Katalysatorbelastung (*WHSV*) als auch durch eine überlagerte Katalysatordeaktivierung für die DTH- bzw. MTH-Umwandlung hervorgerufen. Dieser Umstand entspricht dem Ziel der Katalysatorschnelltestung und deckt sich mit den DME-Umsätzen aus den Wiederholungsversuchen (Tabelle 6.1, Abschnitt 6.1.1).

Es ist festzuhalten, dass der Silika-gebundenen Z40.05-S deutlich geringere Methanol-Selektivitäten als alle anderen Extrudate bei niedrigen DME-Umsätzen zeigt, bei hohen Umsätzen jedoch einen ähnlichen Verlauf wie Z40.05-A erkennen lässt. Im Gegensatz dazu haben Z28.3-A, Z28-E und Z40.3-A jeweils höhere Methanol-Selektivitäten als die meisten anderen Katalysatoren bei niedrigen DME-Umsätzen.

6.3.5 Zusammenfassung zur Selektivität

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die auf stark desilizierten Zeolithen basierenden Z28.3-A und Z40.3-A im Vergleich zu den übrigen Zeolithen erhöhte Selektivitäten zu Ethen und Propen aufweisen und bei hohen DME-Umsätzen außerdem erhöhte Ethen/Propen-Verhältnisse. Dies deutet auf Unterschiede in der Gewichtung der Reaktionspfade, Deaktivierungsmechanismen oder Produktdiffusivität hin. Für Z28.3-A finden sich gesteigerte Anteile an Methan und Methanol, welche eine schnelle Deaktivierung bzw. Verkokung des Katalysators kennzeichnen, während bei Z40.3-A nur Methanol erhöht ist.

Auch zeigen Z28.3-A und Z40.3-A eine deutlich geringere Propan-Selektivität als der Rest der Extrudate. Mögliche Gründe sind eine geringere Wasserstofftransfer-Aktivität und ein mengenmäßig kleinerer Kohlenwasserstoff-Pool im relativ kleinen Mikroporenvolumen dieser Extrudate.

Bei den Komponenten der Fraktionen C4, C5 und C6-C9 zeigen die kommerziellen Vergleichskatalysatoren Z28-E und Z40-E die höchsten Selektivitäten zur Fraktion C6-C9 auf Kosten der C4- und C5-Produkte. Auch die hierarchischen Zeolithkatalysatoren zeigen gegenüber den unbehandelten Z28-A und Z40-A erhöhte Selektivitäten zur Fraktion C6-C9 über einen breiten Bereich des DME-Umsatzes – teilweise ebenfalls mit verringerten C4-Selektivitäten. Bei den GC-Analysen der kondensierten Benzinproben zeigten alle Katalysatoren eine sehr ähnliche Produktzusammensetzung mit einem Gesamtanteil von ca. 70 % bis 80 % an einkernigen Aromaten mit 7 bis 10 C-Atomen und kleineren Anteilen an Isoparaffinen mit 6 bis 9 C-Atomen sowie Napthenen mit 8 oder 9 C-Atomen.

Aufschlussreich ist der Vergleich zwischen Z40-A und Z40.3-A. Beide Katalysatoren zeigen bezüglich des DME-Umsatzes als Funktion der *WHSV* sehr ähnliche Verläufe (vgl. Abbildung 6.1, Abschnitt 6.1.1). Sie verfügen also über eine vergleichbare effektive Aktivität und Deaktivierungstendenz, obwohl Z40.3-A ein deutlich reduziertes Mikroporenvolumen, verringerte Kristallinität und niedrigeren Gehalt an starken Säurezentren aufweist (Tabelle 5.3, Abschnitt 5.4). Z40.3-A hat über den gesamten Bereich des DME-Umsatzes erhöhte Selektivitäten zu Methanol, Ethen, Propen und zur Fraktion C6-C9, und zwar auf Kosten von Propan und der Fraktion C4. Diese sind bei Z40-A erhöht. Methan und die Fraktion C5 liegen bei beiden Katalysatoren auf ähnlichem Niveau. Bei den C10+-Produkten hingegen erreicht Z40.3-A für hohe DME-Umsätze gesteigerte Werte und für niedrige DME-Umsätze niedrigere Werte.

Von all diesen Produkten zeigt bei Z40.3-A und Z40-A definitiv Propan den größten Unterschied (Abbildung 6.9b). Wie bereits vermutet, könnte neben einer verminderten Wasserstofftransfer-Aktivität ein mengenmäßig kleinerer Kohlenwasserstoff-Pool bzw. ein geringer Füllgrad der Mikroporen beim Z40.3-A hier die Erklärung sein. Für diesen wurden nämlich auch deutlich geringere Werte für Δv_{micro} gemessen als für Z40-A (vgl. Abbildung 6.4a). Bei Letzterem scheinen sich aber der relativ hohe Füllgrad der Mikroporen und die anfänglich hohe Propan-Selektivität im Gegensatz zu den saureren Z28-basierten Extrudaten nicht nachteilig auf die katalytische Aktivität auszuwirken.

6.4 Fazit

Als Ergebnis der in Kapitel 6 vorgestellten Katalysortestungen kann festgehalten werden, dass die Extrudate der Z40-Serie zwar eine niedrigere initiale Aktivität für die DTG-Umwandlung zeigen als die entsprechenden Z28-basierten Katalysatoren, aber auch einen stark verbesserten Widerstand gegen Deaktivierung. Grund ist vermutlich die höhere Azidität der Z28-Extrudate, die auf einem Zeolithen mit geringerem Si/Al-Verhältnis basieren.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass Silika-gebundene Extrudate schneller deaktivieren als entsprechende Alumina-gebundene Katalysatoren. Als mögliche Gründe kommen sowohl der aziditätssteigernde Effekt des Silikabinders (vgl. Abschnitt 5.5) als auch die unterschiedliche Porosität der beiden Binder in Betracht (Abschnitt 5.3). So ergab die vergleichende Charakterisierung der frischen und gebrauchten Katalysatoren Hinweise, dass die Mesoporen des Aluminas als „Reservoir“ für Koksverbindungen dienen bzw. den Abtransport von Koks vorläufern verstärken. Dies bewirkt im Einklang mit Literaturberichten eine langsamere Verkokung der zeolithischen Mikroporen [80]. Demgegenüber scheint der Silikabinder eine verstärkte Neigung zur Koksbildung und somit eine beschleunigte Deaktivierung zu verursachen. Plausibler Grund ist hier der gesteigerte Anteil starker Säurezentren in den Silika-gebunden Extrudaten verglichen mit ihren Alumina-gebundenen Pendanten.

Allgemein konnte gezeigt werden, dass die Blockierung der zeolithischen Mikroporen (interne Verkokung) der vorrangige Deaktivierungsmechanismus der hier untersuchten Katalysatoren ist, obwohl sich ein Großteil des Kokses in den Mesoporen und im interpartikulären Volumen befindet. Dabei wurden gemäß einer Hypothese aus der Literatur mögliche Zusammenhänge zwischen der Verzerrung des Zeolithgitters und der Blockierung der Mikroporen durch darin befindliche Kokskomponenten und dem sinkenden DME-Umsatz gefunden [300].

Ein dem Aluminabinder ähnlicher, im Sinne einer langsamen Katalysatordeaktivierung förderlicher Effekt kann beim Z40.3-A den zeolithischen Mesoporen zugeschrieben werden, welche durch die starke alkalische Behandlung generiert wurden. Diese Mesoporen bewirken hier ebenfalls einen effektiveren Abtransport der Koks vorläufer aus den Mikroporen des Zeolithgitters. Dies äußert sich auch in der sehr niedrigen Propan-Selektivität.

In Summe scheint sich bei den Alumina-gebundenen, hierarchischen Zeolithkatalysatoren der Z40-Reihe, d. h. Z40.05-A und Z40.3-A, ein synergistischer Effekt aus moderater Azidität und der Mesoporosität des Binders und der Zeolithe zu ergeben. Insbesondere der mild behandelte Z40.05-A verbindet im Vergleich mit den anderen hierarchischen sowie unbehandelten Zeolithen eine gesteigerte Selektivität zu der Benzinfraktion C6-C9 mit einem erhöhten Widerstand gegen Deaktivierung. Die Selektivität zur Fraktion C6-C9 fällt bei Z40.05-A zwar niedriger aus als beim kommerziellen Vergleichskatalysator Z40-E, der aber auch wesentlich schneller deaktiviert. Somit ist Z40.05-A ein ausgesprochen vielversprechender Kandidat für weiterführende Untersuchungen.

7

ERGEBNISSE & DISKUSSION IV: Reaktionstechnische Untersuchungen – Langzeitmessungen

Für die Wirtschaftlichkeit eines heterogen katalysierten Festbettverfahrens sind sowohl Produktausbeute als auch Standzeit bzw. Umsatzkapazität des eingesetzten Katalysators maßgebliche Faktoren. Diese lassen sich außerdem in der Lebenszeit-Ausbeute der einzelnen Produktfraktionen zu einem zentralen Leistungsparameter kombinieren. In diesem Kapitel werden reaktionstechnische Langzeitversuche vorgestellt und diskutiert, anhand derer diese Größen für die hierarchischen ZSM-5-Extrudate im Vergleich mit den entsprechenden, konventionellen ZSM-5-Formkörpern untersucht wurden.

Für diese Versuchsreihe wurde die *WHSV* bei einem Wert von $1,65 \text{ h}^{-1}$ ($\bar{\tau}_{\text{mod},0} = 1,67 \text{ g h mol}^{-1}$) für über 80 h konstant gehalten, d. h. zumindest bis ein DME-Umsatz von unter 50 % erreicht war (vgl. Abschnitt 3.3.3.3). Auch Temperatur (375 °C), Druck (30 bar) und DME-Konzentration (6 % mol/mol in Ar) waren konstant. Die Auswertung der Versuche erfolgte unter anderem durch Regression mit der Deaktivierungskinetik nach Janssens (s. Abschnitt 3.3.2.5), wodurch die effektive Katalysatoraktivität und der Widerstand gegen Deaktivierung quantifiziert werden konnten. Des Weiteren liefert die Betrachtung der Produktselektivitäten als Funktion des DME-Umsatzes bei konstanten Bedingungen Einblicke in die vorherrschenden Deaktivierungsmechanismen, was mit den Janssens-Parametern und Katalysatoreigenschaften (Kapitel 5) zur Erlangung eines besseren Verständnisses des Katalysatorverhaltens verknüpft werden kann.

Mit diesem Ziel werden die Daten in Ergänzung zu der in Kapitel 6 vorgestellten Versuchsreihe der Katalysatorschnelltestung hier ebenfalls in Hinblick auf die Einflüsse des Formgebungsverfahrens, des eingesetzten Binders und Ausgangszeoliths sowie des Grads der alkalischen Behandlung ausgewertet. Dementsprechend wurden für die Testung neben den kommerziellen Vergleichskatalysatoren Z28-E und Z40-E die entsprechenden, selbst hergestellten und auf konventionellen Zeolithen basierenden Z28-A und Z40-A als Referenzproben ausgewählt. Die Untersuchung des Einflusses der alkalischen Behandlung und des jeweiligen Ausgangszeoliths erfolgt hier durch Testung von Z28.05-A, Z40.05-A und Z40.3-A und die Analyse der Wirkung des Binders durch Vergleich des Z28.05-A mit Z28.05-S. Der Z40.3-A wurde zudem doppelt vermessen, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu überprüfen.

7.1 Katalysatoraktivität, -standzeit und -umsatzkapazität

7.1.1 Umsatz-Standzeit-Kurven und deren Auswertung nach dem Janssens-Modell

In Abbildung 7.1a,b sind die Ergebnisse der Langzeitmessung hinsichtlich des Standzeitverhaltens aufgetragen. Tabelle 7.1 fasst die daraus abgeleiteten, quantitativen Messgrößen zusammen. Die Alumina-gebundenen, hierarchischen Katalysatoren Z28.05-A, Z40.05-A und Z40.3-A erreichen deutlich höhere Standzeiten als die kommerziellen Referenzmaterialien Z28-E und Z40-E. Bei den Z40-basierten Extrudaten schneiden Z40.05-A und Z40.3-A in dieser Hinsicht wesentlich besser ab als Z40-A. Dieser erreicht eine etwas geringere Standzeit als Z40-E. In der Z28-basierten Reihe zeigt der äquivalente Z28-A im Gegensatz dazu eine wesentlich bessere Langzeitstabilität als die kommerzielle Referenz Z28-E und sogar eine etwas bessere Standzeit als Z28.05-A. In Einklang mit den in Abschnitt 6.1.1 diskutierten Ergebnissen der Katalysatorschnelltestung, scheint die alkalische Behandlung bei diesen Zeolithen mit höherem nominellen Al-Gehalt und kleineren Partikeln (vgl. Kapitel 4) also nur bedingt einen Vorteil hinsichtlich einer gesteigerten Langzeitstabilität zu bewirken.

Auch für Z40.3-A und Z40.05-A werden die Ergebnisse aus Abschnitt 6.1.1 in ihrer Tendenz bestätigt. Diese beiden Katalysatoren zeigen in den Langzeitversuchen ebenfalls stark verbesserten Widerstand gegen Deaktivierung. Sie erreichen die größten Umsatzkapazitäten – entsprechend dem Janssens-Modell bei einem DME-Umsatz von 50 % (vgl. Abschnitt 3.3.2.5) – mit 274 bzw. 362 $\text{g}_{\text{DME}} \text{g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$ (Tabelle 7.1). Dies stellt eine Steigerung von 33 % bzw. 76 % gegenüber Z40-E dar.⁷³ Bezogen auf den Zeolithanteil von 80 % g/g in den Extrudaten fallen allerdings diese Werte mit 342 bzw. 453 $\text{g}_{\text{DME}} \text{g}_{\text{Zeolith}}^{-1}$ sowohl geringer aus als die Werte von teilweise $> 900 \text{ g}_{\text{DME}} \text{g}_{\text{Zeolith}}^{-1}$, die in Vorarbeiten des IKFT an entsprechenden alkalisch behandelten Zeolithpulvern erreicht wurden [67, 68], als auch deren dort gezeigte Steigerung gegenüber den konventionellen Vergleichspulvern von bis zu 595 %. Dies verdeutlicht, dass Interaktionen des Aluminabinders mit den jeweiligen Zeolithen in den Katalysatorformkörpern (vgl. Abschnitt 5.6) die katalytische Leistung beeinflussen. Hier scheint es bei den unbehandelten Zeolithen einen positiven Effekt und bei den hierarchischen Zeolithen eine entsprechend abschwächende Wirkung auf die Langzeitstabilität der ausgeformten Katalysatoren zu geben.

Ein unterschiedlicher Effekt der beiden Bindertypen auf die Langzeitstabilität, der ebenfalls auch schon in Abschnitt 6.1.1 beobachtet wurde, ist hier ebenso beim Vergleich des Z28.05-A mit Z28.05-S zu erkennen. Der Silika-gebundene Z28.05-S erreicht nicht nur eine um 24 % geringere Umsatzkapazität verglichen mit Z28.05-A von 144 vs. 189 $\text{g}_{\text{DME}} \text{g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$ (Tabelle 7.1), sondern Z28.05-S zeigt auch als einziger Katalysator einen Deaktivierungsverlauf mit einer Stufe bei etwa 60 % DME-Umsatz (Abbildung 7.1a).⁷⁴ Alle anderen, Alumina-gebundenen Extrudate zeigen Verläufe ohne derartig ausgeprägte Stufen. Mögliche Gründe für das abweichende Verhalten des Z28.05-S könnten sowohl der wechselnde Einfluss zweier unterschiedlicher Deaktivierungsmechanismen als auch das Vorliegen zweier unterschiedlich aktiver oder deaktivierungsresistenter Aktivkomponenten sein. Da es bereits in Kapitel 6 Hinweise auf einen möglicherweise verstärkten Einfluss der externen Verkokung auf die Deaktivierung Silika-gebundener Extrudate gab, wird erstere Hypothese hier vorläufig als wahrscheinlicher gewertet.

Zur Einordnung dieser Ergebnisse sei außerdem auf die Reproduzierbarkeit der Versuche eingegangen. Da die Langzeitversuche mit großem experimentellem Zeitaufwand von teilweise mehreren Wochen pro Versuch verbunden waren, wurde die Reproduzierbarkeit anhand einer einfachen Wiederholung des Versuchs mit Z40.3-A überprüft. Abbildung 7.1b zeigt den Vergleich der beiden gemessenen $X_{\text{DME}}\text{-TOS}$ -Kurven Z40.3-A (1) und Z40.3-A (2). Diese sind augenscheinlich beinahe deckungsgleich. Auch die Berechnung der anfänglichen DME-Umsätze, Standzeiten, Umsatzkapazitäten und Janssens-Parameter zeigt eine Standardabweichung von maximal 3 % für k_{eff} ($2,762 \pm 0,083 \text{ mol g}_{\text{Katalysator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, Tabelle 7.1). Die Reproduzierbarkeit und statistische Signifikanz der hier diskutierten Verläufe des DME-Umsatzes kann daher als ausreichend bewertet werden.

⁷³ Verglichen mit Z40-A beträgt die relative Steigerung der Umsatzkapazität mit Z40.3-A und Z40.05-A sogar 47 % bzw. 95 %.

⁷⁴ Dieser ungleichmäßige Verlauf ist im Übrigen auch der Grund, warum für Z28.05-S keine zufriedenstellende Anpassung mit dem Janssens-Modell erreicht werden kann ($R^2 = 0,97$, Tabelle 7.1). Deshalb wird im Folgenden beim quantitativen Vergleich der Janssens-Parameter k_{eff} und a_d der verschiedenen Katalysatoren auch auf eine Einbeziehung von Z28.05-S verzichtet.

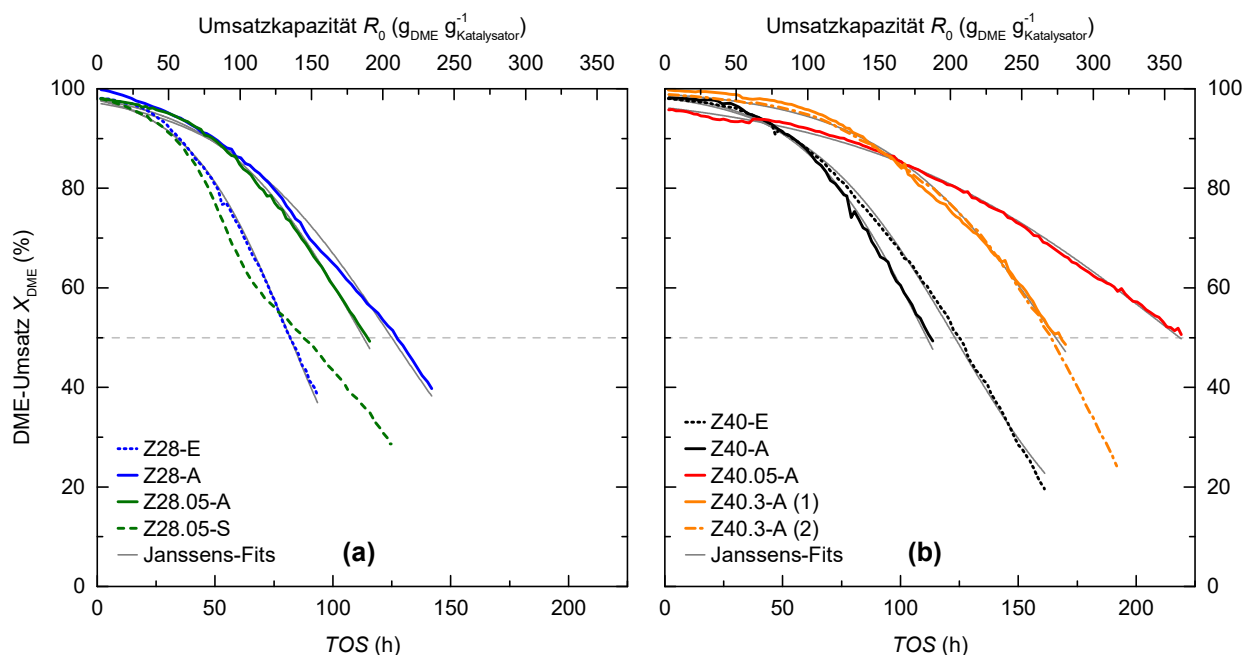


Abbildung 7.1: $X_{\text{DME}}\text{-TOS}$ -Kurven an Z28- (a) und Z40-basierten (b) Extrudaten (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$, $\tilde{\tau}_{\text{mod},0} = 1,67 \text{ g h mol}^{-1}$). Die grauen Linien geben jeweils die angepassten Janssens-Fits mit $R^2 > 0,99$ wieder. An der horizontalen, gestrichelten Linie bei einem DME-Umsatz von 50 % kann an den primären unteren Abszissen $TOS_{0,5}$ bzw. an den sekundären oberen Abszissen R_0 abgelesen werden.

Tabelle 7.1: Vergleich des anfänglichen DME-Umsatzes, der Standzeit, Umsatzkapazität und Janssens-Parameter der Zeolithextrudate in der Langzeittestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$, $\tilde{\tau}_{\text{mod},0} = 1,67 \text{ g h mol}^{-1}$)

Kenngröße	Katalysator							
	Z28-E	Z28-A	Z28.05-A	Z28.05-S	Z40-E	Z40-A	Z40.05-A	Z40.3-A ^a
$X_{\text{DME}} (TOS < 2 \text{ h}) (\%)^b$	98,1	99,8	98,0	98,1	98,0	98,1	95,8	99,3 ± 0,4
$TOS_{0,5} (\text{h})$	81,9	127,1	114,6	87,6	125,1	112,8	219,7	166,0 ± 2,1
$R_0 (\text{g}_{\text{DME}} \text{g}_{\text{Katalysator}}^{-1})$	135	210	189	144	206	186	362	274 ± 3
$R_0 (\text{g}_{\text{DME}} \text{g}_{\text{Zeolith}}^{-1})^c$	169	263	236	180	258	233	453	342 ± 4
$a_d (\text{g}_{\text{Katalysator}} \text{mol}^{-1})$	0,0203	0,0133	0,0147	(0,01822) ^d	0,0135	0,0150	0,0076	0,0102 ± 0,0002
$k_{\text{eff}} (\text{mol} \text{g}_{\text{Katalysator}}^{-1} \text{h}^{-1})$	2,264	2,128	2,278	(1,695) ^d	2,372	2,516	1,958	2,762 ± 0,083
R^2 (Janssens-Fit)	0,992	0,998	0,998	0,970	0,998	0,997	0,998	0,996 ± 0,001

^aDie Ergebnisse aus der Doppelbestimmung von Z40.3-A werden als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben. ^bDME-Umsatz beim ersten Messpunkt. ^cDME-Umsatzkapazität bezogen auf den konstanten Zeolithanteil von $w_{\text{Zeolith}} = 80\%$ g/g in den Katalysatorformkörpern. ^dAufgrund der verhältnismäßig schlechten Deckung des Janssens-Modells mit dem experimentellen $X_{\text{DME}}\text{-TOS}$ -Verlauf des Z28.05-S ($R^2 = 0,97$, s. Abbildung 7.1a) werden die berechneten Janssens-Parameter aus der weiteren Diskussion ausgenommen.

Die Regression der $X_{\text{DME}}\text{-TOS}$ -Verläufe nach Janssens liefert sehr gute Ergebnisse (Abbildung 7.1). Dem Janssens-Modell zufolge beschreibt k_{eff} das Gefälle des $X_{\text{DME}}\text{-TOS}$ -Verlaufs und a_d den Zeitpunkt, an dem X_{DME} auf 50 % zurückgegangen ist (vgl. Abschnitt 3.3.2.5). k_{eff} ist also kein Maß für die katalytische Aktivität im eigentlichen Sinne bzw. den initialen DME-Umsatz, wenn dieser wie in den hier diskutierten Versuchen nicht 100 % beträgt.⁷⁵ Dieser Umstand wird deutlich, wenn man in Tabelle 7.1 die Werte von $X_{\text{DME}} (TOS < 2 \text{ h})$ und k_{eff} vergleicht. Hier zeigt Z28-A mit 99,8 % initialem DME-Umsatz den höchsten Wert aller getesteten Katalysatoren. Dem gegenüber erreicht er aber mit $k_{\text{eff}} = 2,128 \text{ mol g}_{\text{Katalysator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ einen der niedrigsten Werte. Zwar verbindet der Z40.05-A im Gegensatz dazu den niedrigsten

⁷⁵ k_{eff} und a_d als Modellparameter des Janssens-Modells spiegeln keine intrinsischen katalytischen Aktivitäten wider, auch weil sie auf mehreren vereinfachenden Annahmen (vgl. Abschnitt 3.3.2.5) und auf der Auswertung integraler Messgrößen beruhen. Deshalb haben sie keine physikochemische Relevanz und dienen als Modellparameter lediglich dem Vergleich der hier jeweils unter identischen Bedingungen vermessenen Katalysatoren.

anfänglichen DME-Umsatz von 95,8 % mit einem geringen Ergebnis für k_{eff} von $1,958 \text{ mol g}_{\text{Katalysator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, aber Abbildung 7.2a macht deutlich, dass es keine Korrelation zwischen $X_{\text{DME}} (TOS < 2 \text{ h})$ und k_{eff} gibt.

Stattdessen korreliert a_d deutlich mit der Umsatzkapazität R_0 bzw. mit der dazu proportionalen Standzeit $TOS_{0,5}$ ($R^2 = 0,92$; vgl. Abbildung 7.2b). Es gilt je kleiner a_d , desto höher die erreichte $TOS_{0,5}$. Diese Ergebnisse bestätigen somit eine der Grundannahmen des Janssens-Modells (s. oben), obwohl bei den gewählten Bedingungen anfänglich kein DME-Vollumsatz herrschte.

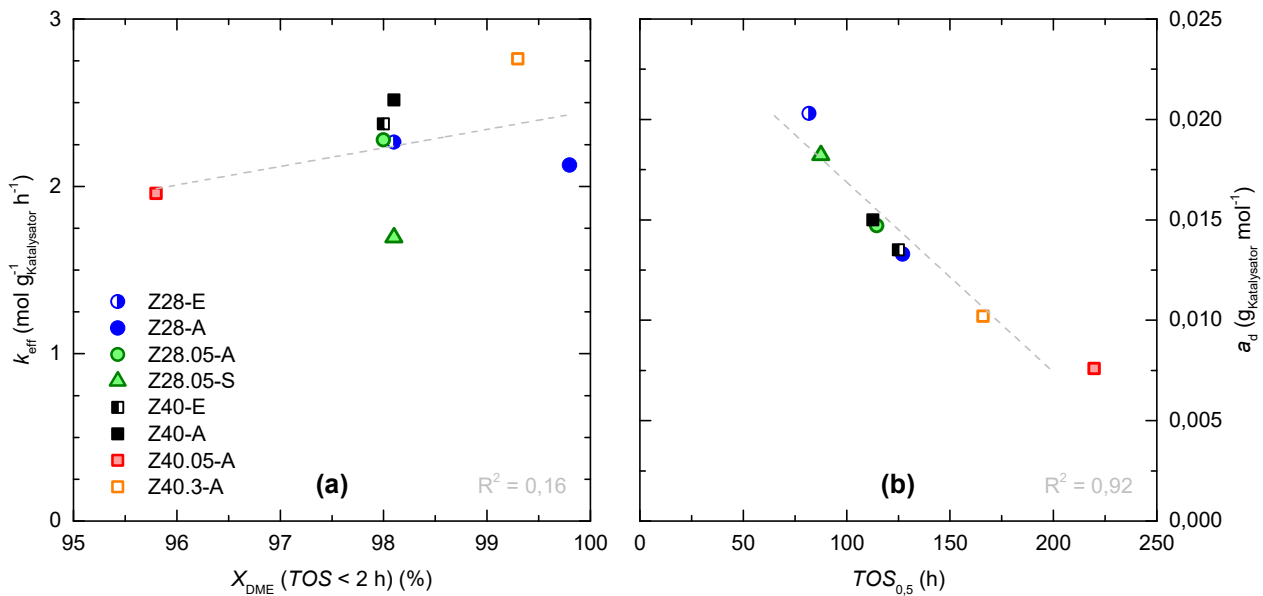


Abbildung 7.2: Auftragung der Janssens-Parameter k_{eff} (a) und a_d (b) über $X_{\text{DME}} (TOS < 2 \text{ h})$ bzw. $TOS_{0,5}$ der Katalysatoren in der Langzeitmessung. Zusätzlich sind die jeweilige lineare Regression und deren Bestimmtheitsmaß farblich grau aufgetragen.

7.1.2 Vergleich der axialen Temperaturprofile

Die katalytische Aktivität der verschiedenen Katalysatoren kann auch mittels der axialen Temperaturprofile im Reaktor während der Langzeitmessung veranschaulicht werden. Diese sind als Funktion der voranschreitenden Standzeit, TOS , und des parallel abnehmenden DME-Umsatzes, X_{DME} , in Abbildung 7.3a-h dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 erläutert, ist die Fläche unter der Kurve der axialen Temperaturabweichung vom Sollwert 375 °C , $\Delta T_{\text{R,axial}}$, dabei näherungsweise proportional zur freigesetzten Reaktionswärme und somit zum DME-Umsatz bzw. zur Katalysatoraktivität.

So erreicht bspw. der Z28-A mit höchstem initialem DME-Umsatz von 99,8 % (Tabelle 7.1) zu Beginn der Testung ($TOS = 4,2 \text{ h}$) den größten Wert von $\Delta T_{\text{R,axial}}$ mit 4,4 K bei einer Reaktorposition von 23 cm (Abbildung 7.3b).⁷⁶ Gleichzeitig zeigt Z28-A für DME-Umsätze $> 90 \%$ aber auch ein Voranschreiten des Temperaturmaximums um 1 cm bzw. weitere 2 cm nach jeweils 26 h und 49 h TOS . Danach verschiebt sich das Maximum nur noch geringfügig während hauptsächlich die Fläche unter der Kurve für zunehmend geringere DME-Umsätze sinkt. Z28-A zeigt daher eine relativ hohe Aktivität in einem geringen Bereich des Katalysatorbetts, welcher eine Halbwertsbreite von ca. 2,5 – 3,0 cm hat und sich mit zunehmender Standzeit aufgrund der fortschreitenden Deaktivierung in axialer Richtung durch das Bett bewegt. Bei diesem Verhalten handelt es sich um den *Burning-Cigar*-Effekt, der typisch für ZSM-5-Katalysatoren in MTH- und DTH-Verfahren ist (vgl. Abschnitt 2.6.4) [262].

⁷⁶ Wie bei den in Abschnitt 6.1.2 diskutierten Ergebnissen der Katalysatorschnelltestung werden also hier annähernd isotherme Bedingungen eingehalten.

Z28.05-A, Z40-E und Z40-A haben alle einen sehr ähnlichen initialen DME-Umsatz von ca. 98 %. Diese Katalysatoren haben zu Beginn der Testung ($TOS \leq 2,1$ h) ähnliche Maximalwerte von $\Delta T_{R,axial}$ mit 2,8 – 3,1 K bei einer Reaktorposition von jeweils 23,5 cm und auch einen vergleichbaren zeitlichen Verlauf der Profile (Abbildung 7.3c,e,f). In den ersten 25 h TOS verschiebt sich das Temperaturmaximum bei hohen DME-Umsätzen von > 95 % jeweils nicht oder maximal um 0,5 cm. Danach kommt es bei weiterhin hohen DME-Umsätzen von > 90 % zunächst zu einer Verbreiterung des Profils mit der mehr oder weniger starken Ausbildung einer Schulter bzw. eines zweiten Temperaturmaximums (Abbildung 7.3c,e,f; dunkelblaue Kurven). Diese Schulter wächst mit steigender Standzeit ($TOS > 66$ h) zunächst zum Hauptmaximum heran, während die Gesamtfläche unter den jeweiligen Kurven gemäß der dabei parallel abnehmenden DME-Umsätze von < 80 % zunehmend geringer wird. Diese Ähnlichkeiten in den Temperaturprofilen und deren zeitliche Entwicklung deckt sich außerdem mit den vergleichbaren $TOS_{0,5}$ -Werten von 113 bis 127 h, die von Z28.05-A, Z40-E und Z40-A erreicht werden (Tabelle 7.1). Diese Beobachtungen sprechen für eine ähnliche Aktivität dieser drei Katalysatoren, welche in einem *Burning-Cigar*-Effekt zum Ausdruck kommt mit einem breiteren $\Delta T_{R,axial}$ -Maximum, das sich langsamer durch das Katalysatorbett bewegt als bei Z28-A. Letztendlich resultiert aber eine ähnliche Umsatzkapazität für Z28-A, Z28.05-A, Z40-E und Z40-A.

Z28-E und Z28.05-S zeigen ebenfalls mit den oben genannten Katalysatoren übereinstimmende, initiale DME-Umsätze von ca. 98 % (Tabelle 7.1). Allerdings werden hier sehr breite und flache axiale Temperaturprofile zu Beginn der Versuche beobachtet (Halbwertsbreite ca. 6 cm). Die maximalen Temperaturerhöhungen betragen 2,1 bzw. 2,3 K ($TOS \leq 2,6$ h, Abbildung 7.3a,d). Auch verschieben sich die Temperaturprofile sehr schnell durch das Katalysatorbett. Es werden bereits für eine TOS von ca. 44 h jeweils DME-Umsätze von < 90 % gemessen, während sich das Temperaturmaximum zu diesem Zeitpunkt bei 28 bzw. 27 cm bereits am Ende des Betts befindet. Demzufolge handelt es sich bei Z28-E und Z28.05-S um mäßig aktive, aber schnell deaktivierende Katalysatoren.

Z40.05-A und Z40.3-A weisen zu Beginn der Testung ebenfalls sehr breite und flache axiale Temperaturprofile auf mit Halbwertsbreiten von ca. 5 cm bei $\Delta T_{R,axial}$ -Maximalwerten von 2,3 – 2,4 K ($TOS \leq 2,5$ h, Abbildung 7.3g,h). Hierbei kommt es mit steigender TOS zu einer langsamen Verschiebung der Profilmaxima in Richtung der anfänglichen Schultern, während über eine Standzeit von bis zu 90 h weiterhin sehr hohe DME-Umsätze von > 90 % gemessen werden. Erst nach über 100 h kommt es bei parallel langsam abnehmenden DME-Umsätzen zu einer Absenkung der Temperaturmaxima bei ca. 26 – 27 cm mit deutlicher Reduktion der Profilmflächen. Für Z40.3-A werden dabei durchweg höhere maximale Werte für $\Delta T_{R,axial}$ als für Z40.05-A beobachtet. Zudem bewegen sich die Temperaturmaxima bei Z40.3-A auch schneller durch die Schüttung. Daher scheint es sich bei Z40.3-A verglichen mit dem Z40.05-A um den aktiveren Katalysator zu handeln, der aber auch etwas schneller deaktiviert. Beide Extrudate zeichnen sich somit im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren durch eine etwas verminderte Aktivität aber stark verlangsamte Deaktivierung aus, was in hohen DME-Umsatzkapazitäten resultiert (Tabelle 7.1).

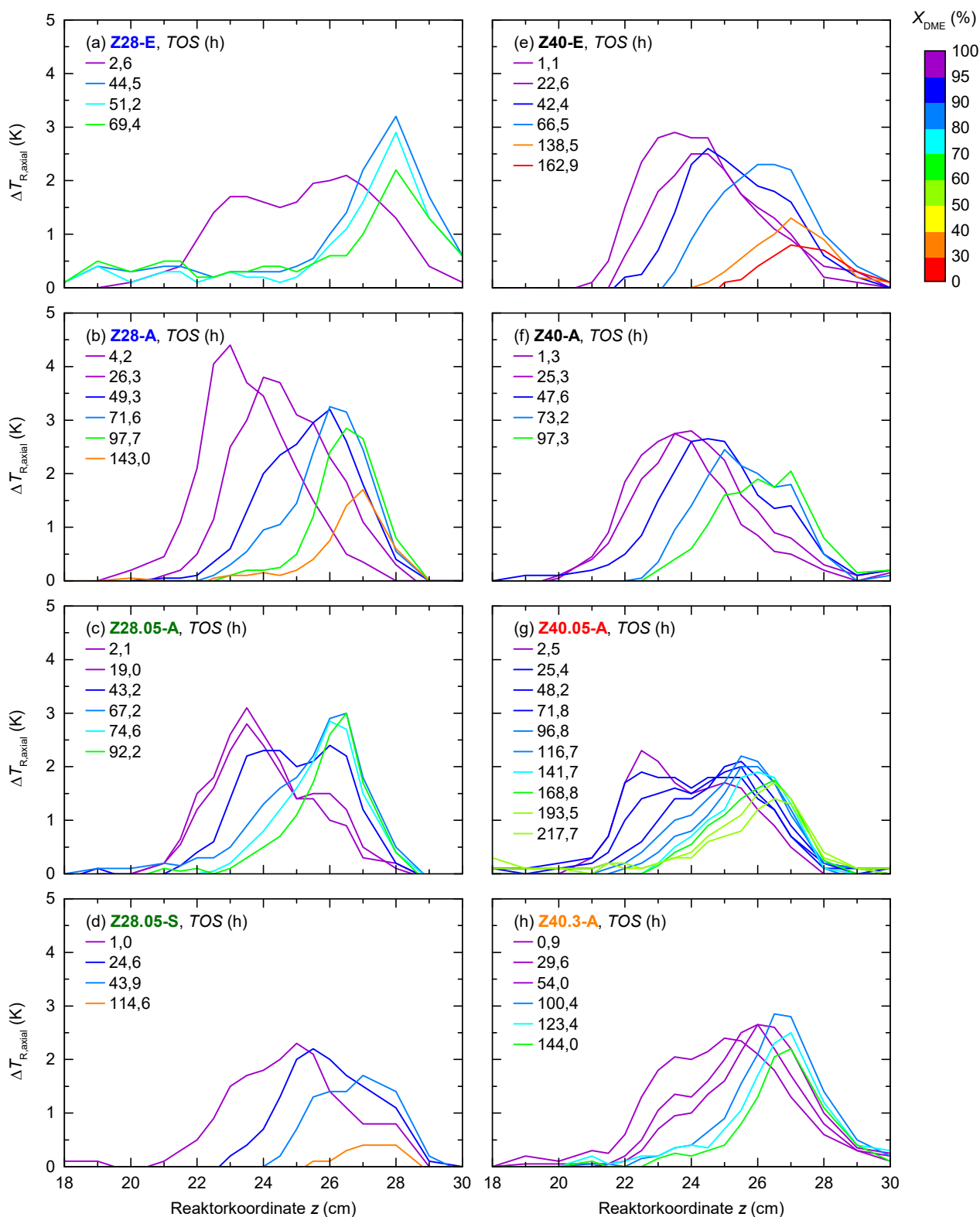


Abbildung 7.3: Vergleich der axialen Temperaturprofile in den Katalysatorschüttungen von Z28- (a-d) und Z40-basierten (e-h) Extrudaten in den Langzeitversuchen (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$). Die Zeitpunkte der Messungen mit zunehmender TOS sind jeweils in der Legende aufgetragen. Die Farbskala der Linien repräsentiert den jeweiligen, mittels online-GC gemessenen DME-Umsatz X_{DME} . Für die Berechnung von $\Delta T_{\text{R,axial}}$ wurde stets das axiale Temperaturprofil der Katalysatorschüttung unter reinem Ar-Inertgasstrom ohne DME-Zufuhr von axialen Temperaturprofilen während der Reaktion subtrahiert.

7.2 Selektivität

7.2.1 Kurzkettige Olefine: Ethen und Propen

Abbildung 7.4a-d zeigt die Verläufe der Ethen- bzw. Propen-Selektivitäten als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen.⁷⁷ Wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben, handelt es sich bei diesen beiden Produkten um wichtige Indikatoren für die Gewichtung der jeweils vorherrschenden Reaktionspfade des Dual-Zyklus-Mechanismus (Abschnitt 2.6.3). Alle Alumina-gebundenen Extrudate zeigen sowohl für Ethen als auch für Propen konstant steigende Verläufe für DME-Umsätze zwischen 80 und ca. 20 %, wobei die Selektivität zu Ethen stets höher ist als die zu Propen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schnelltestung indiziert dies, dass der Aromatenzyklus nach dem initialen Aufbau des Kohlenwasserstoff-Pools der dominante Mechanismus der Produktbildung der hier getesteten Katalysatoren ist.

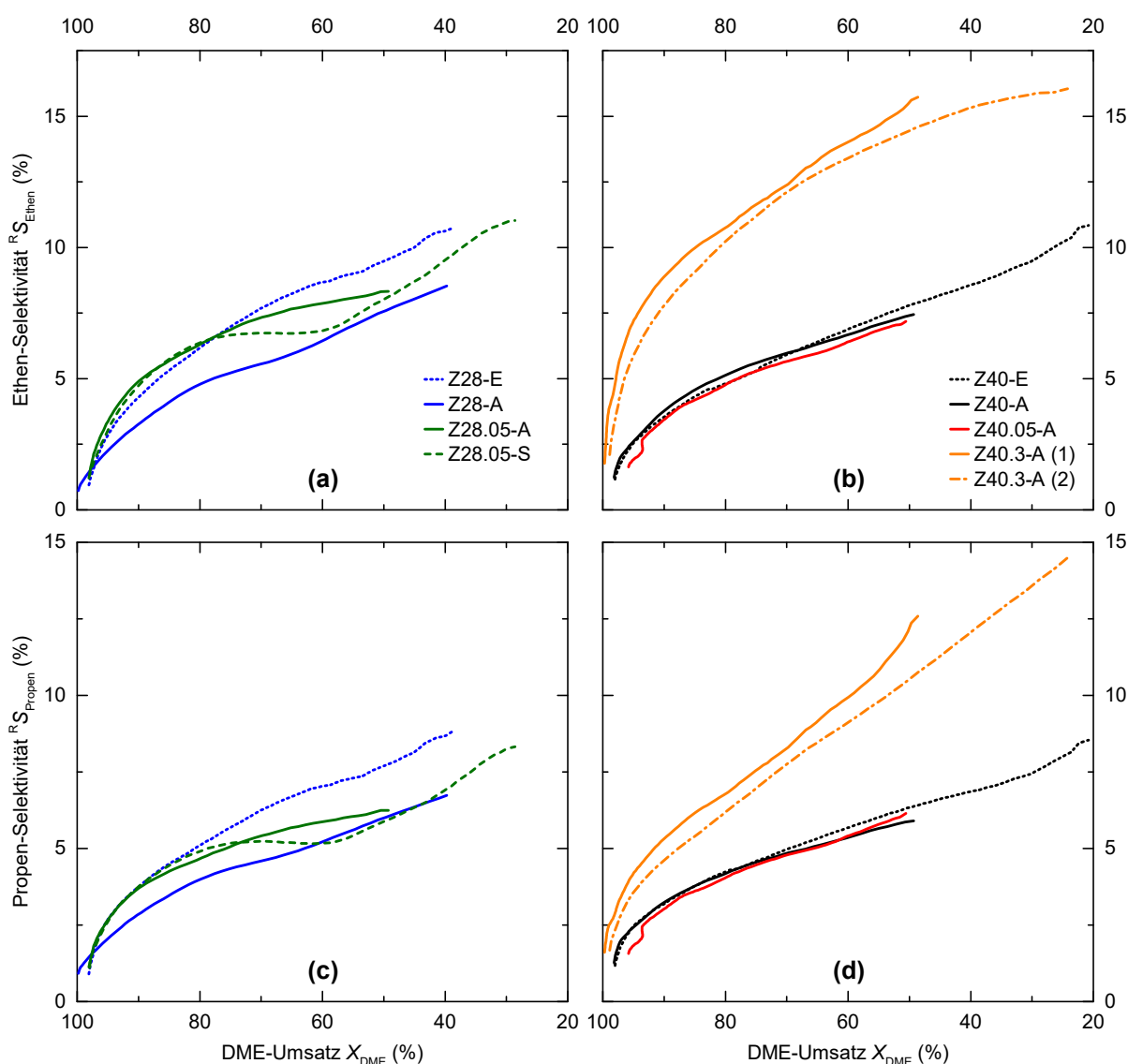


Abbildung 7.4: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Ethen (a,b) und Propen (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\bar{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$). Die Skalierung der Abszisse folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem mit steigender TOS abnehmenden DME-Umsatz.

⁷⁷ Die Auftragung der Selektivitäten gegen X_{DME} minimiert standzeitabhängige Effekte und hebt Unterschiede zwischen den Katalysatoren hervor. Eine exemplarische Auftragung derselben Daten gegen TOS findet sich im Anhang in Abbildung A.7. Dort zeigt Z40.05-A sowohl für Ethen als auch für Propen deutlich flachere Verläufe wie Z40-E und Z40-A. Dies würde zu einer Fehlinterpretation der umsatzabhängigen Selektivitäten führen.

Für die initialen DME-Umsätze von $> 90\%$ zeigen alle Katalysatoren zunächst einen steilen Anstieg der Ethen- und Propen-Selektivitäten. Dieser Effekt ist auf die genannte anfängliche Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools zurückzuführen. Z40.3-A weist hier in beiden Versuchen nicht nur jeweils den steilsten initialen Anstieg auf, sondern auch die über den gesamten Bereich des DME-Umsatzes größten Ethen- und Propen-Selektivitäten von teilweise > 15 bzw. $> 10\%$. Hier sind die kurzkettigen Olefine als Produkte also deutlich bevorzugt, was sich mit dem in Abschnitt 6.3.1 beschriebenen Verhalten des Z40.3-A deckt. Die durch die starke alkalische Behandlung deutlich gesteigerte zeolithische Mesopositivität dieses Katalysators (s. Tabelle 4.2) scheint den Stofftransport der kurzkettigen Olefine aus den Mikroporen zu beschleunigen. Ebenfalls in Einklang mit den Ergebnissen der Schnelltestung (vgl. Abschnitt 6.3.1) zeigen mit Z40-E, Z40-A und Z40.05-A diejenigen Katalysatoren, die auf den Zeolithen mit den größten Zeolithpartikeln und verhältnismäßig geringen Mesoporenvolumina beruhen (vgl. Tabelle 5.2), niedrige und parallel verlaufende Ethen- und Propen-Selektivitäten.⁷⁸

Bezogen auf den Einfluss des Binders ergeben sich hinsichtlich der Ethen- und Propen-Selektivität in der Langzeitmessung bei konstanter *WHSV* sowohl Ähnlichkeiten, aber auch Unterschiede verglichen mit der Schnelltestung bei variierender *WHSV*. Während für Z28.05-S im Vergleich mit Z28.05-A noch erhöhte Selektivitäten zu den kurzkettigen Olefinen über den gesamten Bereich des DME-Umsatzes gemessen wurden (Abschnitt 6.3.1, Abbildung 6.7a,c), so ist dies hier nicht der Fall (Abbildung 7.4a,c). Für DME-Umsätze zwischen ca. 75 und ca. 60 % bleiben die Selektivitäten des Z28.05-S im Unterschied zu allen anderen Katalysatoren jeweils in etwa konstant oder nehmen sogar leicht ab. Als Gründe für das durchweg abweichende Verhalten der Silika-gebundenen Katalysatoren wurden in Abschnitt 6.3.1 die unterschiedlichen Auswirkungen der jeweiligen Binder auf die Azidität und Porosität der Extrudate vermutet. Fest steht, dass Z28.05-S auch bei den in Abschnitt 7.1.1 diskutierten $X_{\text{DME}}\text{-TOS}$ -Kurven ein ungewöhnliches Verhalten aufwies, was sich mit den hier beobachteten Verläufen der Ethen- und Propenselektivitäten deckt (vgl. Abbildung 7.1a).

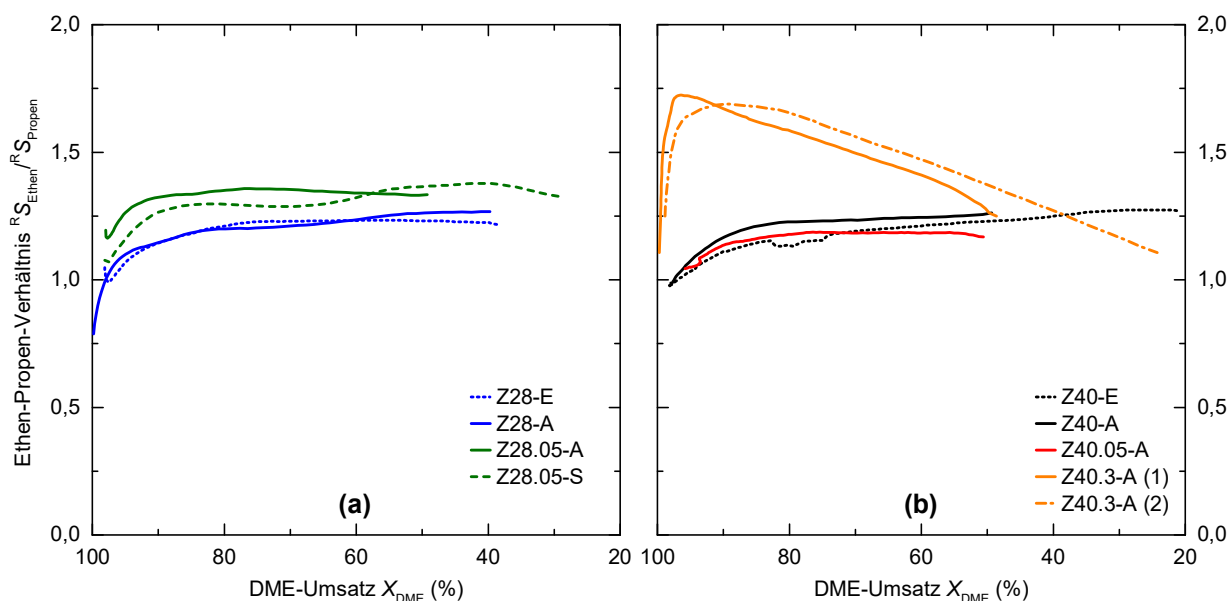


Abbildung 7.5: Verhältnisse der Reaktorselectivitäten R_S zu Ethen und Propen an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: $375\text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar , $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65\text{ h}^{-1}$). Die Skalierung der Abszisse folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem mit steigender TOS abnehmenden DME-Umsatz.

Das Ethen-Propen-Verhältnis des Z28.05-S zeigt im Übrigen im Gegensatz zu allen Alumina-gebundenen Extrudaten einen Anstieg für DME-Umsätze zwischen 60 und 50 % (Abbildung 7.5a). Wie bereits in Abschnitt 7.1.1 vermutet, spricht dies für den sich verschiebenden Einfluss zweier unterschiedlicher Deaktivierungsmechanismen. Für Z28-E, Z28-A, Z28.05-A, Z40-E, Z40-A und Z40.05-A ist das Ethen-Propen-Verhältnis hingegen über einen breiten Bereich der DME-Umsätze $< 90\%$ verhältnismäßig stabil bzw. nur langsam steigend oder abfallend (Abbildung 7.5a,b). Es nimmt

⁷⁸ Auch Z28-A verläuft parallel zu diesen drei Katalysatoren und verfügt über eine relativ geringe zeolithische Mesopositivität (vgl. Tabelle 4.2).

dabei Werte zwischen 1,15 und 1,36 an, was dem in Abschnitt 6.3.1 gemessenen Wertebereich entspricht. Bei anfänglichen DME-Umsätzen $> 90\%$ steigt das Verhältnis zudem an, was sich mit dem bereits erläuterten Aufbau der aromatischen Spezies im Kohlenwasserstoff-Pool deckt.

Insbesondere Z40.3-A zeigt einen generell ungewöhnlichen Verlauf des Ethen-Propen-Verhältnisses mit, erstens, einem Maximum von $> 1,7$ bei einem DME-Umsatz von ca. 95% , zweitens, einem asymptotischen anfänglichen Anstieg für DME-Umsätze um 99% und, drittens, allgemein erhöhten Werten, die bei einem DME-Umsatz von 50% auf das Niveau der übrigen Katalysatoren zurückgehen. Auch dieses Verhalten deckt sich mit den in Abschnitt 6.3.1 gemachten Beobachtungen (Abbildung 6.8b) und spricht erneut entweder für die unterschiedliche Gewichtung verschiedener Deaktivierungsmechanismen oder für gesteigerte Diffusivitäten der kurzkettigen Olefine aufgrund des erhöhten zeolithischen Mesoporenvolumens des Z40.3-A.

7.2.2 Kurzkettige Alkane: Propan

In der Katalysatorschnelltestung wurde bereits die Bedeutung des Propans für den Wasserstofftransfer im Dual-Zyklus-Konzept und für den Aufbau der Aromaten des Kohlenwasserstoff-Pools, welche als Kokspräkursor fungieren, angemerkt (vgl. Abschnitte 6.3.2 und 2.6.4).⁷⁹ Abbildung 7.6a,b zeigt die in der Langzeitmessung gemessenen Verläufe der Propanselektivitäten in Abhängigkeit des DME-Umsatzes. Wie schon in der Schnelltestung (s. Abbildung 6.9), ist die Propanselektivität mit Ausnahme des Z40.3-A auch zu Beginn der Langzeitversuche jeweils bei Umsätzen $> 95\%$ sehr hoch mit Werten von 22 bis 35% . Diese hohen anfänglichen Werte spiegeln abermals die Beteiligung des Propans bei der initialen Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools als Abgangsprodukt des Wasserstofftransfers wider. Dementsprechend folgt jeweils auf die hohen anfänglichen Werte ein steiler Abfall der Propanselektivitäten bei DME-Umsätzen $> 90\%$, wobei diese anschließend für geringere Umsätze stetig von etwa 10% auf unter 5% abnehmen.

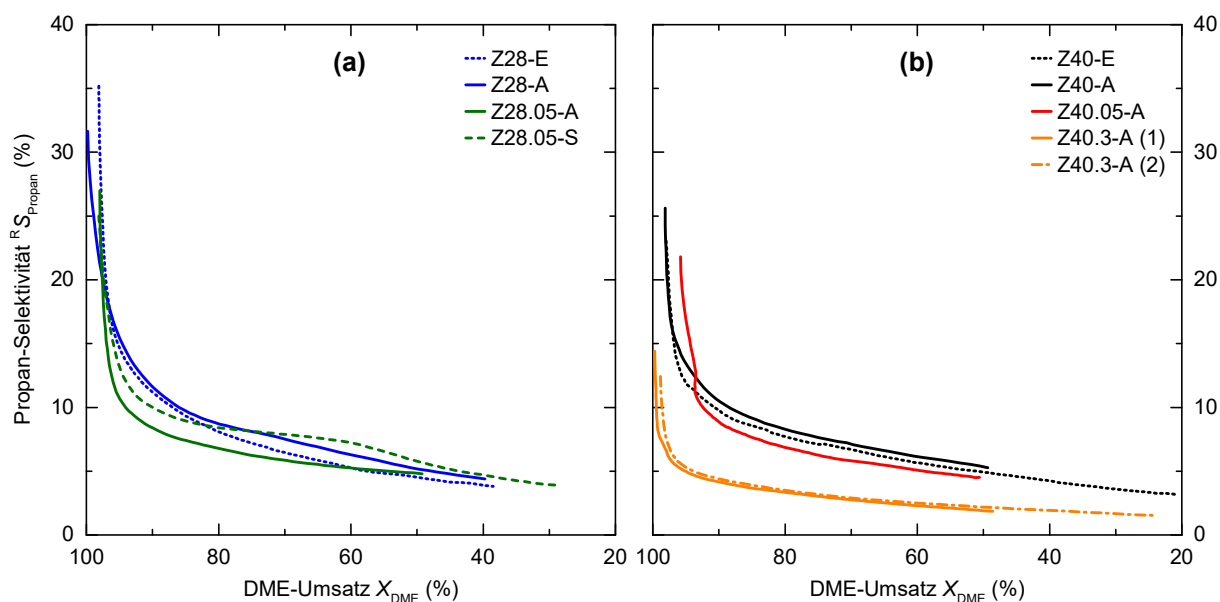


Abbildung 7.6: Reaktorselektivitäten $R_{S_{\text{Propan}}}$ zu Propan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: $375\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 bar , $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65\text{ h}^{-1}$). Die Skalierung der Abszisse folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem mit steigender TOS abnehmenden DME-Umsatz.

⁷⁹ Ethan spielt eine untergeordnete Rolle für den Wasserstofftransfer mit wesentlich niedrigeren Selektivitäten als Propan, welche zudem sehr ähnlich verlaufen (vgl. Abbildung A.6). Die Diskussion der Ergebnisse konzentriert sich dementsprechend wie schon in Abschnitt 6.3.2 auf Propan.

Äquivalent zur Schnelltestung (Abschnitt 6.3.2) zeigt Z40.3-A eine deutliche Verschiebung dieses Kurvenverlaufs hin zu niedrigeren Propan-Selektivitäten. Dieser deckt sich in beiden Wiederholungsversuchen Z40.3-A (1) und Z40.3-A (2) sehr gut und erreicht sowohl die geringste initiale Propan-Selektivität mit ca. 14 % als auch den niedrigsten Endwert von ca. 2 % bei einem DME-Umsatz von 50 % (Abbildung 7.6b). Zusammen mit den in Abschnitt 7.2.1 beobachteten, stark erhöhten Selektivitäten zu Ethen und Propen des Z40.3-A spricht dies in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schnelltestung für einen bei diesem Katalysator mengenmäßig wesentlich kleineren Kohlenwasserstoff-Pool bzw. für beschleunigten Abtransport der kurzkettigen Olefine aus den Mikroporen bevor diese jeweils durch Wasserstofftransfer zu Ethan und Propan reagieren können. Erneut sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich diese Hypothese mit den niedrigeren Kristallinitäten und den relativ geringen Mikroporenvolumina sowie gesteigerten Mesoporenvolumina des Z40.3-A deckt (vgl. Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3). Es ist anzunehmen, dass sowohl geminderte Gesamtazidität des Z40.3-A (Tabelle 5.3) als auch die verringerte relative Stärke seiner Brønsted-aziden Zentren (vgl. Abschnitt 4.3.1, Abbildung 4.5d) zu diesen Effekten beitragen.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die Z28-basierten Extrudate im Vergleich mit den Katalysatoren der Z40-Reihe durchweg höhere initiale Propan-Selektivitäten von > 25 % aufweisen. Von Letzteren erreicht nur Z40-A zu Beginn der Testung ähnlich hohe Werte. Plausibler Grund ist die gemäß dem höheren nominellen Si/Al-Verhältnis durchweg gesteigerte Azidität der Z28-basierten Katalysatoren verglichen mit den Z40-basierten (Tabelle 5.3). Es kann angenommen werden, dass die erhöhte Anzahl stark azider Zentren den Wasserstofftransfer und somit die Bildung der Aromaten des Kohlenwasserstoff-Pools beschleunigt. Da diese Spezies, wie bereits erwähnt, als Koksvorläufer fungieren, sollten die Z28-basierten Katalysatoren schneller deaktivieren. Die in Abschnitt 7.1.1 gemachten Beobachtungen bestätigen dies: Hier deaktiviert bspw. Z28-E, der in Abbildung 7.6a die höchste initiale Propan-Selektivität zeigt, auch insgesamt am schnellsten (Abbildung 7.1a). Selbiges gilt in der Z40-Reihe für Z40-A.

Dass eine gesteigerte Anzahl starker Säurezentren (StAZ) mit einer hohen Propan-Selektivität und schnellen Deaktivierung zusammenhängt, wird des Weiteren beim Vergleich von Z28.05-S und Z28.05-A deutlich. Ersterer verfügt über einen um 5 % erhöhten StAZ-Gehalt (vgl. Tabelle 5.3), welcher aufgrund des Silikabinders außerdem noch eine gesteigerte relative Säurestärke aufweist (s. Abschnitt 5.5). In Abbildung 7.6a werden für Z28.05-S nun über einen breiten Bereich des DME-Umsatzes zwischen 95 und 50 % höhere Propan-Selektivitäten als für Z28.05-A gemessen. Auch dies geht mit einer deutlich schnelleren Deaktivierung des Z28.05-S einher (Abbildung 7.1a).

7.2.3 Fraktionen C4, C5, C6-C9 und C10+

Wie schon in der Katalysatorschnelltestung (Abschnitt 6.3.3) stellen die Butan- und Butenisomere der Fraktion C4 für hohe DME-Umsätze auch zu Beginn der Langzeitversuche eine der vorrangigen Produktfraktionen mit Selektivitäten von bis zu 30,2 % dar (Abbildung 7.7a,b). Ebenso sinken die C4-Selektivitäten im weiteren Verlauf nach einem initialen Maximum mit meist sehr ähnlicher Steigung kontinuierlich ab auf ca. 14 bis 20 % bei einem DME-Umsatz von 50 %.

Die Selektivitäten zur Fraktion C5 steigen für DME-Umsätze > 90 % zunächst auf Werte von 16,2 bis 20,8 % an (Abbildung 7.7c,d), was sich mit dem Aufbau des Kohlenwasserstoff-Pools deckt. Darauf folgt eine meist sehr langsame und stetige Abnahme der C5-Selektivitäten auf ca. 15 % über einen breiten Bereich des DME-Umsatzes < 90 %. Die Werte liegen somit leicht über den in der Schnelltestung gemessenen Daten (Abbildung 6.10c,d). Dort wurde aber meist ein breites Maximum zwischen 90 und 30 % DME-Umsatz beobachtet.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 6.3.3 gezeigten Ergebnissen fällt auf, dass Z28-E und Z40-E relativ zu den selbst hergestellten Katalysatoren hier auch verringerte C4- und C5-Selektivitäten erreichen (Abbildung 7.7). Es erfolgt eine Verschiebung der Selektivität zur Fraktion C6-C9 (Abbildung 7.8a,b). Dies gilt auch für den Vergleich zwischen Z28.05-S und Z28.05-A.

Die größte Abweichung zeigt Z40.3-A mit sowohl einem jeweils sehr viel stärker ausgeprägten Absinken der C4- und C5-Selektivitäten mit abnehmendem Umsatz als auch jeweils signifikant erhöhten initialen Werten. Beide Effekte konnten in den Wiederholungsversuche Z40.3-A (1) und Z40.3-A (2) eindeutig reproduziert werden. Auf Grundlage der stark erhöhten Ethen- und Propen-Selektivitäten des Z40.3-A, insbesondere bei sinkenden DME-Umsätzen (vgl. Abbildung 7.4), kann geschlossen werden, dass es hier zu einer kontinuierlichen Verschiebung zu den kurzkettigen Olefinen kommt.

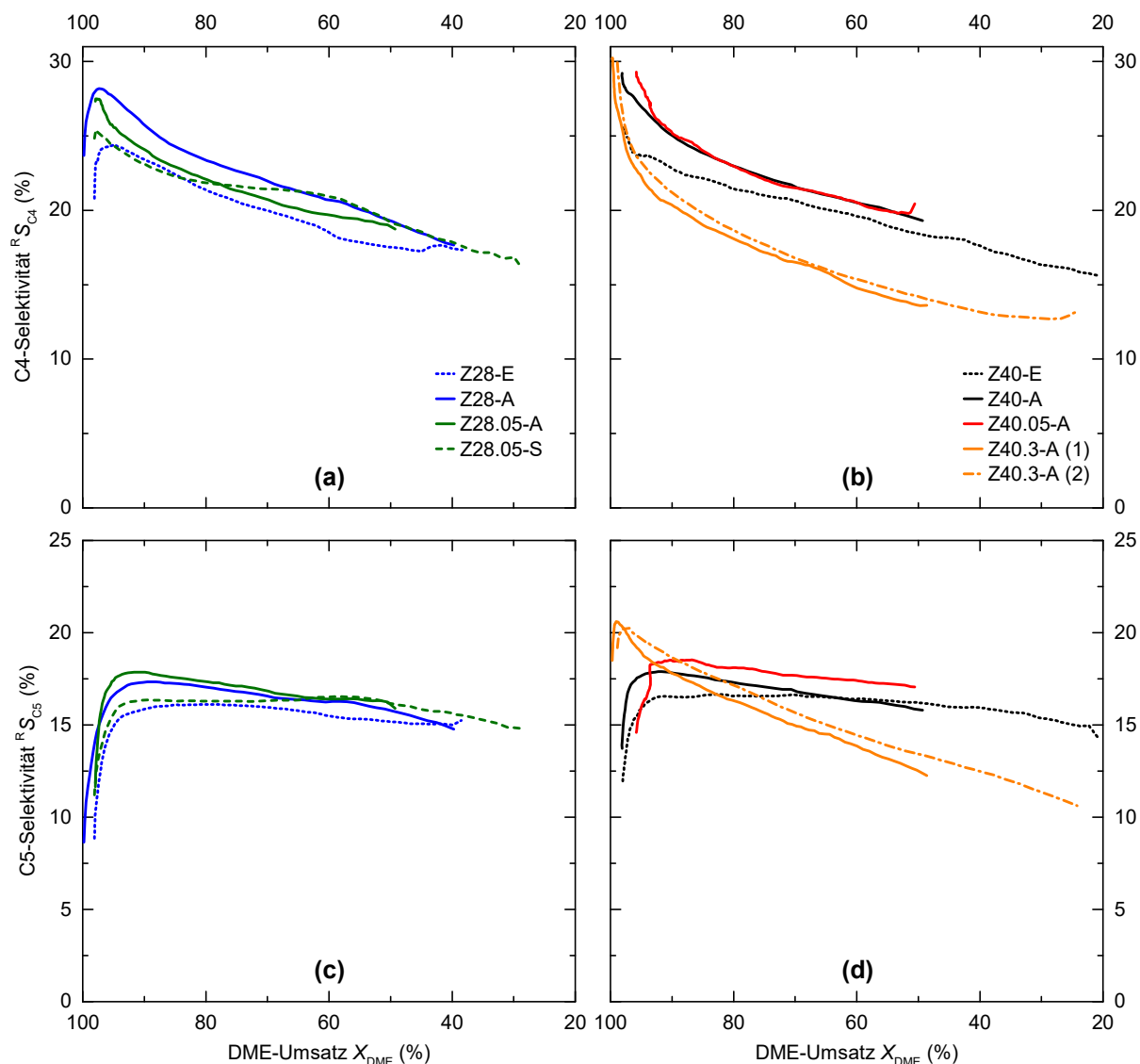


Abbildung 7.7: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu den Fraktionen C4 (a,b) und C5 (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\dot{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$). Die Skalierung der Abszisse folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem mit steigender TOS abnehmenden DME-Umsatz.

Die Fraktion C6-C9 ist entsprechend der Erwartungen auf Basis der Schnelltestung auch in den Langzeitversuchen über einen weiten Bereich der DME-Umsätze die vorrangige Produktfraktion (Abbildung 7.8a,b). Allerdings gibt es in den Verläufen der C6-C9-Selektivitäten sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede zu den Ergebnissen aus Kapitel 6 (Abbildung 6.11). Zum einen werden die höchsten C6-C9-Selektivitäten erneut für die kommerziellen Referenzproben Z28-E und Z40-E (jeweils > 30 %) und für Z28.05-S beobachtet. Wie oben erwähnt, hängt dies mit einer Verringerung der C4- und C5-Selektivitäten bei diesen Katalysatoren zusammen. Zudem zeigen die Alumina-gebundenen hierarchischen Zeolithe Z28.05-A, Z40.05-A und Z40.3-A gegenüber Z28-A und Z40-A zumindest für DME-Umsätze zwischen 95 und ca. 90 % erneut erhöhte C6-C9-Selektivitäten. Allerdings kann dies in diesem Fall nicht eindeutig mit einer Verringerung der C4- und C5-Fractionen in Verbindung gebracht werden. Bei Z40.3-A fällt die Selektivität zu C6-C9- und auch C10+-Komponenten in beiden Versuchen für DME-Umsätze < 90 % stark ab, wenn auch auf leicht unterschiedlichem Niveau (Abbildung 7.8b,d). Wie bereits in Abschnitt 7.2.1 und 7.2.2 diskutiert, hängt dies mit einer zunehmenden Bevorzugung der kurzkettigen Olefine zusammen.

Des Weiteren ist das Maximum der C6-C9-Selektivität mit Ausnahme des Z40-A und des Z40.3-A meist wesentlich schmaler als in der Schnelltestung (Abbildung 6.11) und liegt hier bei einem DME-Umsatz von ca. 95 % (Abbildung 7.8a,b). Z28-A zeigt sogar nach einem anfänglichen Maximum bei hohen initialen Umsätzen eine zwischenzeitliches Absinken der C6-C9-Selektivität. Außerdem sind die anfänglichen Maximalwerte mit 22,3 – 30,7 % deutlich geringer als

in Abschnitt 6.3.3 beschrieben (29,0 – 33,7 %). Im weiteren Verlauf nehmen die Anteile der C6-C9-Fraktion dann mit sinkendem DME-Umsatz entweder ab (Z28-E, Z28.05-A, Z28.05-S, Z40-E, Z40.3-A) oder bleiben relativ stabil bei ca. 23 – 24 % (Z28-A, Z40.05-A). Einzig der Z40-A lässt einen leichten Anstieg der C6-C9-Selektivitäten auf 24,4 % erkennen, was dem Verhalten der meisten ZSM-5-Katalysatoren in reiner Pulverform entspricht, jedoch auf generell niedrigerem Niveau [68]. In Vorarbeiten des IKFT wurde der Anstieg der C6-C9-Selektivitäten bei teilweise deaktivierten Katalysatoren mit dem Vorhandensein eines Überschusses an nicht-umgesetztem DME erklärt, welches für die Methylierung und somit den Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe zur Verfügung steht [68]. Bei den hier untersuchten Extrudaten hat der Binder also offensichtlich Einfluss auf derartige Mechanismen.

Für die Fraktion C10+ konnten in der Schnelltestung aufgrund der teilweise großen Streuung keine wesentlichen Trends festgestellt werden. Insbesondere für Z28-A, Z28.05-A, Z28.05-S, Z28.2-A und Z40.05-S wurde aber eine leicht zunehmende Tendenz mit sinkendem DME-Umsatz und eine starke Zunahme der C10+-Selektivitäten für hohe, initiale Umsätze beobachtet (vgl. Abbildung 6.12). Dieser anfängliche Anstieg wird hier erneut für alle Katalysatoren festgestellt und hängt definitiv mit dem mehrfach erwähnten initialen Aufbau des Kohlenwasserstoff-Pools zusammen (Abbildung 7.8c,d). Im Gegensatz zur Schnelltestung bleiben die C10+-Selektivitäten allerdings mit Ausnahme des Z40.3-A (s. oben) anschließend für DME-Umsätze < 90 % auf einem mehr oder weniger stabilen Niveau zwischen 12,5 und 15 %.

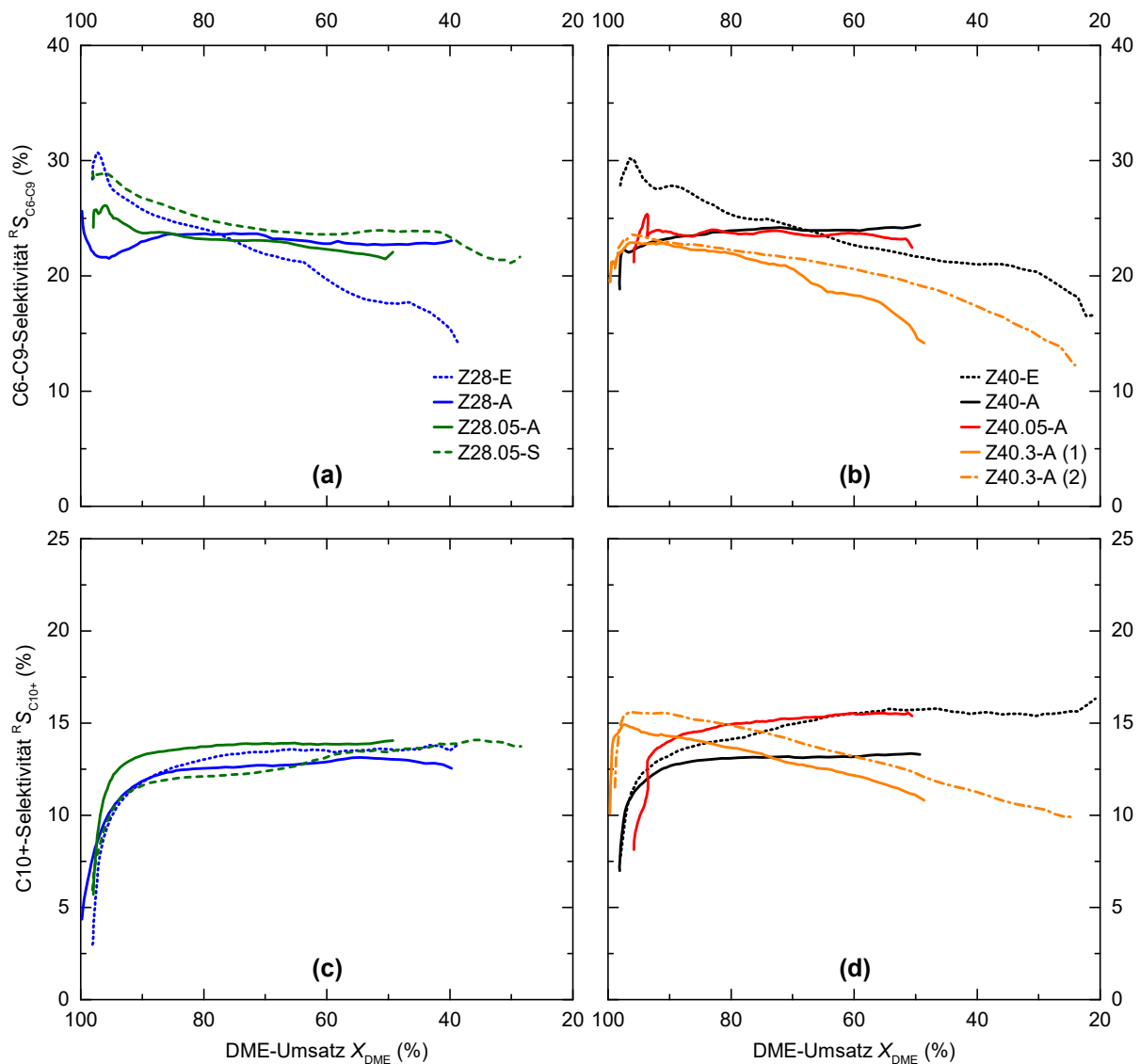


Abbildung 7.8: Reaktorselectivitäten R_S zu den Fraktionen C6-C9 (a,b) und C10+ (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$). Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem mit steigender TOS abnehmenden DME-Umsatz.

7.2.4 Fraktion C1: Methan und Methanol

In Abbildung 7.9a-d sind die in den Langzeitversuchen gemessenen Verläufe der Selektivitäten zu Methan und Methanol als Produkte der Fraktion C1 aufgetragen. Die Wiederholungsversuche Z40.3-A (1) und Z40.3-A (2) weisen hier zwar generell ähnliche Verläufe, aber auch eine größere relative Abweichung der Absolutwerte wie bei den zuvor diskutierten Produktfraktionen auf. Daher ist die Reproduzierbarkeit und Signifikanz der Unterschiede zwischen den jeweiligen Katalysatoren für Methan und Methanol als etwas schwächer zu beurteilen.

Methan (Abbildung 7.9a,b) zeigt generell einen stetigen Anstieg bei abnehmenden DME-Umsätzen $< 90\%$ mit einer teilweisen Abflachung zwischen 80 und 50% , nimmt aber in einigen Fällen mit $> 5\%$ deutlich größere Werte an als in der Schnelltestung (Abschnitt 6.3.4). Die zunehmende Tendenz für geringe DME-Umsätze stimmt jedoch mit dem dort festgestellten Verhalten überein, insbesondere in der Z28-Reihe, wo Z28-E auch bereits einen steilen Anstieg zeigte und Z28.05-A über Z28.05-S lag.

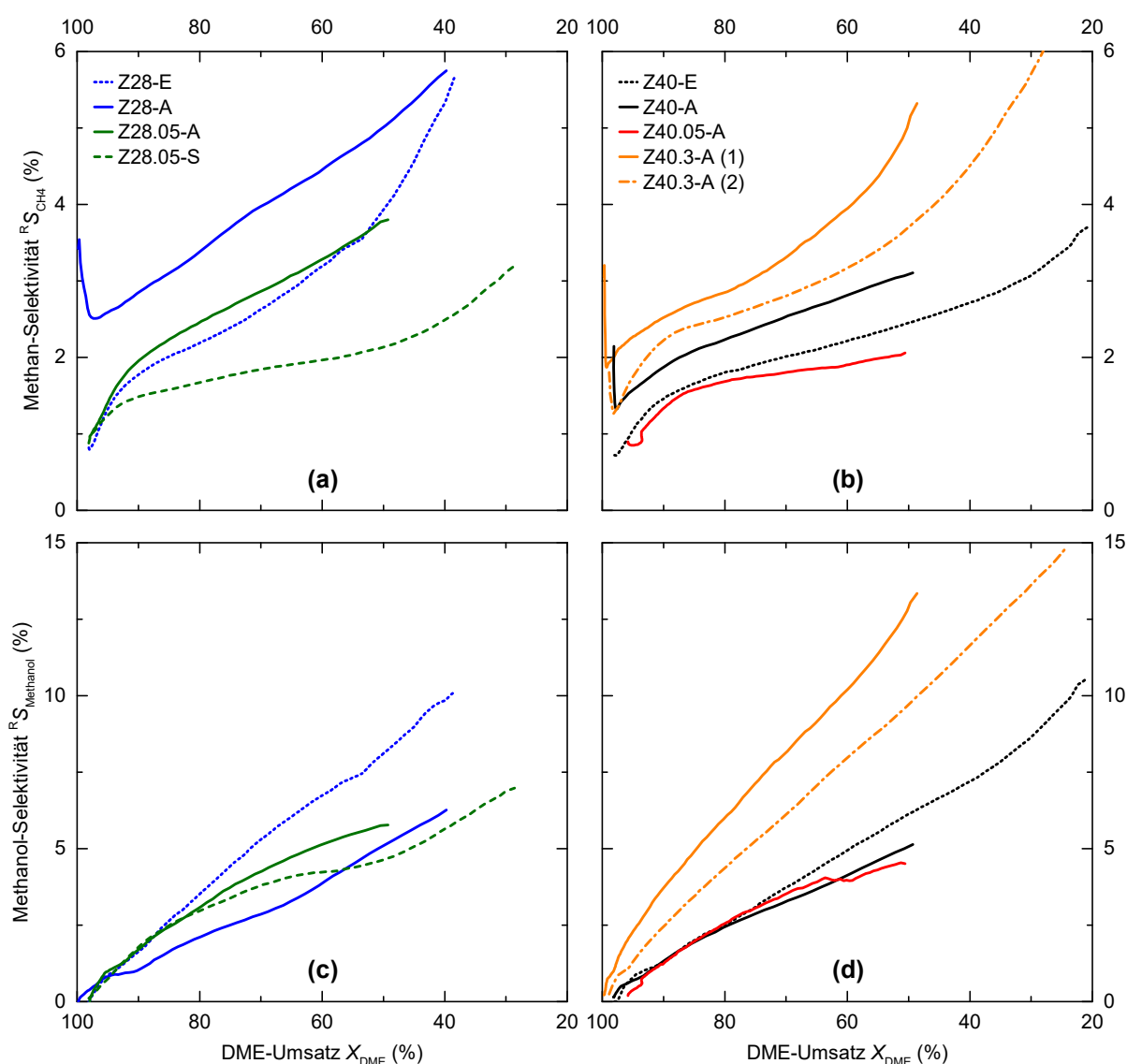


Abbildung 7.9: Reaktorselektivitäten R_S zu Methan (a,b) und Methanol (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: 375 °C , 30 bar , $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\% \text{ mol/mol}$ in Ar, $WHSV = 1,65\text{ h}^{-1}$). Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem mit steigender *TOS* abnehmenden DME-Umsatz.

Z28-A, Z40-A und Z40.3-A weisen zudem für Umsätze > 98 % zunächst asymptotisch abfallende Verläufe der Methan-Selektivitäten mit relativ hohen Startwerten > 2 % auf. Diese drei Katalysatoren haben außerdem generell erhöhte Methan-Selektivität, was eventuell zu den erhöhten Startwerten beiträgt. Entweder ist Methan nur bei den Katalysatoren an dem Wasserstofftransfer während der initialen Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools beteiligt [288], was unwahrscheinlich ist, oder dieses Verhalten wird bei den übrigen Katalysatoren aufgrund der geringeren initialen Umsätze nicht erfasst. Zumindest Z40-E und Z40.05-A zeigen Ansätze für ein ähnliches Verhalten bei DME-Umsätzen > 95 %.

Im Vergleich mit Z28.05-A erreicht Z28.05-S eine stark verringerte Methan-Selektivität (Abbildung 7.9a). In Abschnitt 6.2 wurden bereits Hinweise diskutiert, dass der Aluminabinder mit seiner Lewis-Azidität und Mesoporosität als Depot für Koksbestandteile dienen kann. Bei Z28.05-A trägt dieser Effekt womöglich zur gesteigerten Methan-Selektivität bei, da Methan der Literatur zufolge eine wichtige Rolle beim Aufbau der höhermolekularen Koksbestandteile einnimmt [288]. Ähnliches kann für den erhöhten Anteil zeolithischer Mesoporen des Z40.3-A angenommen werden, bei dem ebenso stark erhöhte Methan-Selektivitäten besonders im Vergleich mit Z40.05-A beobachtet werden (Abbildung 7.9b).

Methanol zeigt ähnlich wie in der Schnelltestung (Abschnitt 6.3.4) mit abnehmendem DME-Umsatz einen stetigen Anstieg und – mit Ausnahme des Z28.05-S – einen dabei näherungsweise linearen Verlauf der Selektivität auf bis zu 13 % (Abbildung 7.9c,d). Dieses Verhalten wird mit zunehmender Deaktivierung der Katalysatoren für die DTH-Umwandlung erwartet, da DME mit Methanol über die De-/Hydratisierungsreaktion im thermischen Gleichgewicht steht (Gleichung (2.2), Abschnitt 2.6.1), welche auch bei vollständig blockierten Mikroporen immer noch an der äußeren Oberfläche oder an den Lewis-Zentren des Binders ablaufen kann.

Speziell Z40.3-A verfügt über eine gesteigerte Lewis-Azidität aufgrund erhöhter EFAl-Anteile des eingesetzten hierarchischen Zeolithen (vgl. Tabelle 4.1 und Abschnitt 4.3.1). Wie aus Abbildung 7.9d hervorgeht, scheint dieser Umstand, wie bereits für Methan diskutiert, die Methanol-Bildung an diesem Katalysator entsprechend zu beschleunigen.⁸⁰ Der gegenteilige Effekt einer verringerten Lewis-Azidität wird erneut bei dem Vergleich des Z28.05-S mit Z28.05-A beobachtet, da der Silikabinder über keine eigene Azidität verfügt (vgl. Abbildung 5.13, Abschnitt 5.5). Auch in der Schnelltestung wurden für den Silika-gebundenen Z40.05-S im Vergleich mit dem Alumina-gebundenen Z40.05-A stark reduzierte Methanol-Selektivitäten insbesondere für DME-Umsätze < 50 % gemessen (s. Abbildung 6.13, Abschnitt 6.3.4).

7.3 Fazit

Als überaus wichtiges Ergebnis ist festzuhalten, dass in den Langzeitversuchen die Ergebnisse aus der Katalysator-schnelltestung im Wesentlichen in Bezug sowohl auf die Katalysatoraktivität und Deaktivierungsneigung als auch auf die Produktselektivitäten bestätigt werden. Obwohl sich die Effekte speziell im Bereich der Selektivitäten in Details unterscheiden, unterstreicht dies die Eignung der in Kapitel 6 vorgestellten, verkürzten Versuchsreihe zur Identifizierung der wichtigsten Trends und Effekte des Katalysatorverhaltens. Die Reproduzierbarkeit und Signifikanz der beobachteten Unterschiede wurde dabei durch einen Wiederholungsversuch gezeigt.

So wurde in Abschnitt 7.1 auf Basis der aufgezeichneten $X_{\text{DME-TOS}}$ -Kurven bei konstanter $WHSV$ in Verbindung mit den zeitlichen Verläufen der dabei gemessenen axialen Temperaturprofile erneut festgestellt, dass die Extrudate der Z40-Reihe eine leicht geringere Aktivität, aber meist deutlich höhere Standzeit als die jeweils äquivalenten Katalysatoren der Z28-Serie aufweisen. Auch wurde erneut im Falle des Z28.05-S ein negativer Einfluss des Silikabinders auf die Deaktivierungsstabilität relativ zum Alumina-gebundenen Äquivalent Z28.05-A aufgezeigt. Die Auswertung mittels des Janssens-Modells ergab dabei signifikant gesteigerte Umsatzkapazitäten für den Vergleich der Z40-basierten Extrudate mit den entsprechenden Z28-basierten. Gleiches gilt für den Vergleich der selbst hergestellten Katalysatoren mit den jeweiligen kommerziellen Referenzproben Z28-E bzw. Z40-E. So erreichte der Z40.05-A eine Umsatzkapazität von $362 \text{ g}_{\text{DME}} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$, was einer Steigerung von 76 % gegenüber Z40-E entspricht. Obwohl die relativen Verbesserungen der Umsatzkapazitäten der hierarchischen Zeolithextrudate aufgrund von Zeolith-Binder-Interaktionen nicht die Werte

⁸⁰ Da das gebildete Methanol nicht in die MTH- bzw. DTH-Umwandlung eingeht, ist die für Z40.3-A aus dessen $X_{\text{DME-TOS}}$ -Kurve (Abbildung 7.1b) abgeleitete katalytische Aktivität im Vergleich mit den übrigen Extrudaten der Z40-Reihe etwas überschätzt.

erreichen, die in Vorarbeiten an reinen Zeolithpulvern gemessen wurden [67, 68], lassen sich die dort gemachten Beobachtungen in ihrer Tendenz bestätigen.

Hinsichtlich der in Abschnitt 7.2 diskutierten Produktverteilungen werden beim Z40.3-A im Vergleich mit den übrigen Katalysatoren wiederholt stark erhöhte Selektivitäten zu Ethen und Propen sowie eine deutlich geminderte Propan-Selektivität gemessen. Die erhöhte zeolithische Mesoporosität des Z40.3-A scheint hier einen zunehmend beschleunigten Abtransport der kurzkettigen Olefine (insbesondere Propen) mit sinkendem DME-Umsatz zu bewirken. Dadurch und durch die in Summe verminderte Azidität des Z40.3 (vgl. Abschnitt 4.3) erreicht der Wasserstofftransfer mittels Propan ein insgesamt geringeres Ausmaß. Die vermutete Folge ist ein geringerer Gehalt an aromatischen Koks vorläufern und anderen höheren Komponenten im Kohlenwasserstoff-Pool in den zeolithischen Mikroporen bzw. deren kürzere Verweilzeit darin. Beides deckt sich nicht nur mit der hohen Umsatzkapazität des Z40.3-A, sondern auch mit den anfangs erhöhten, dann aber verhältnismäßig schnell abnehmenden Selektivitäten zu den Fraktionen C5 und C10+ sowie in geringerem Maß zu den C4- und C6-C9-Fraktionen. Entsprechend ist das Ethen-Propen-Verhältnis beim Z40.3-A anfangs signifikant erhöht und nimmt dann stark ab, was für den sich verschiebenden Einfluss unterschiedlicher Deaktivierungsmechanismen spricht. Möglicherweise spielt hier mit zunehmender Blockierung der Mikroporen eine Koksbildung innerhalb der zeolithischen Mesoporen bzw. an dort lokalisierten realuminierten Zentren oder Lewis-aziden EFAL-Spezies, deren Anteil in Z40.3-A erhöht ist, eine zunehmend wichtige Rolle (vgl. Abschnitt 4.3). Dies kommt ferner in dessen gesteigerten Methan- und Methanol-Selektivitäten zum Ausdruck.

Der Einfluss der Lewis-Azidität und Mesoporosität des Aluminabinders im Vergleich mit dem nicht-aziden Silikabinder zeigt sich in der Analyse von Z28.05-A und Z28.05-S. Die in Kapitel 6 dargestellten Indizien, dass Alumina als Reservoir für Koks vorläufer und -komponenten agiert bzw. deren Abtransport aus den Zeolithkristallen beschleunigt und somit die Umsatzkapazitäten der Katalysatoren steigert, verdichten sich hier. So werden ähnlich zu Z40.3-A bei Z28.05-A erhöhte Methan- und Methanol-Selektivitäten verglichen mit Z28.05-S gemessen. Allerdings wurde in Abschnitt 5.5 auch eine verstärkende Wirkung des Silikabinders auf die intrinsische Azidität des Zeolithanteils festgestellt. Hier kommt es vermutlich während der Kalzinierung zur Migration von Si-Atomen aus der Bindermatrix in das Zeolithgitter und in der Folge durch die Heilung von dort vorhandenen internen Defekten zur Bildung zusätzlicher stark-azider Zentren (Abschnitt 2.4.3.2). Dieser Umstand kann als Grund für die hier für Z28.05-S gemessenen, im Vergleich mit Z28.05-A höheren Propan-Selektivitäten angesehen werden. So manifestiert sich die Rolle des Propans beim Aufbau von Koks-komponenten in der schnelleren Deaktivierung des Z28.05-S (vgl. Abschnitt 7.1.1, Abbildung 7.1a).

Z28.05-S zeigt außerdem sowohl für Propan als auch für alle übrigen Produktselektivitäten im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren starke Abweichungen in den Verläufen für DME-Umsätze zwischen ca. 75 und 50 %. Dies deckt sich mit dem in Abschnitt 7.1.1 beobachteten, ungewöhnlichen Verlauf der $X_{\text{DME-TOS}}$ -Kurve und ist, wie schon beim Z40.3-A, als Hinweis auf einen sich verlagernden Einfluss zweier Deaktivierungsmechanismen bei dem Silika-gebundenen Katalysator zu werten. Dieses Thema konnte hier allerdings nicht vollständig geklärt werden.

Im Übrigen weist Z28.05-S eine gegenüber Z28.05-A über weite Bereiche des DME-Umsatzes erhöhte Selektivität zur Zielfraktion C6-C9 auf Kosten der Fraktionen C4, C5 und C10+ auf. Ähnliches gilt für den Vergleich der kommerziellen Referenzmaterialien Z28-E und Z40-E mit den selbst hergestellten Alumina-gebundenen Extrudaten. Hier verschiebt sich die Selektivität insbesondere von den Fraktionen C4 und C5 hin zu den C6-C9-Produkten, was wiederum dem in der Schnelltestung beobachteten Verhalten entspricht (s. Abschnitt 6.3.5). Dennoch stellt die Fraktion C6-C9 erneut für alle getesteten Katalysatoren über weite Bereiche des DME-Umsatzes die Hauptproduktfraktion dar, obwohl im Vergleich mit der Schnelltestung insgesamt leicht verminderte C6-C9-Selektivitäten von maximal 31 % gemessen werden.

Außerdem ist die C6-C9-Selektivität der hierarchischen Zeolithe verglichen mit den selbst hergestellten Extrudaten auf Basis der konventionellen ZSM-5, Z28-A und Z40-A, für DME-Umsätze > 90 % erhöht. Kombiniert mit den deutlich höheren Umsatzkapazitäten der hierarchischen Zeolithe ergeben sich daraus deutliche Steigerungen in den erreichbaren Lebenszeit-Ausbeuten der Benzinfraktionen C5 und C6-C9. Diese sind in Abbildung 7.10a-d jeweils bis zu einem DME-Umsatz von 50 % aufgetragen.

Insbesondere der Z40.05-A, der aufgrund seiner leicht verminderten initialen Aktivität anfangs für DME-Umsätze um 95 % relativ geringe Werte der Ausbeuten dieser Fraktionen erreicht, überholt alle anderen Katalysatoren mit zunehmender Standzeit aufgrund seiner sehr langsamen Deaktivierung. So erreicht er mit Werten von $1,10 \text{ mol}_{\text{C5}} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$ bzw. $1,48 \text{ mol}_{\text{C6-C9}} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$ bei einem DME-Umsatz von 50 % Steigerungen von 94 und 55 % gegenüber Z40-E. Verglichen mit Z40-A beträgt die Steigerung sogar 98 bzw. 94 %. Die Eignung des Z40.05-A für ein weiterführendes Scale-Up der hierarchischen Zeolithformkörper für die DTG-Umwandlung drängt sich hier also abermals auf. Dies kann damit begründet werden, dass sich durch die schwache alkalische Behandlung für Z40.05-A eine moderate Modifikation der ohnehin schon mäßigen Azidität des Ausgangszeolithen Z40 bei gleichzeitiger Zunahme der interpartikulären Mesoporen ergibt (vgl. Abschnitt 4.5). In Kombination mit der Mesoporosität und Lewis-Azidität des Aluminabinders (vgl. Kapitel 5), die zum Abtransport und zur Speicherung von Koksvorläufern und -komponenten beiträgt, bildet sich dabei eine besonders vorteilhafte Konfiguration.

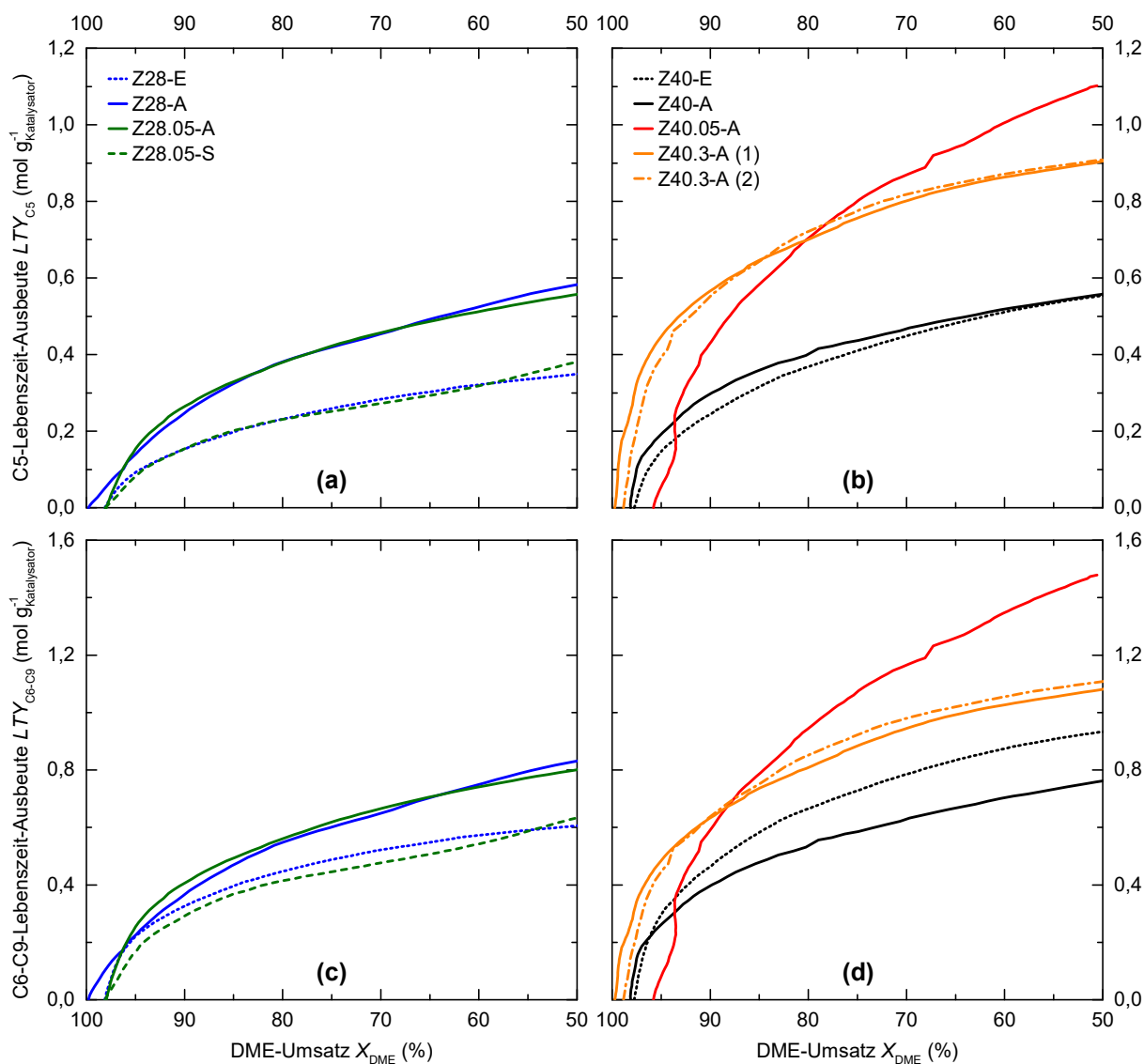


Abbildung 7.10: Lebenszeit-Ausbeuten LTY_i der Fraktionen C5 (a,b) und C6-C9 (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: $375 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar, $\tilde{y}_{\text{DME}} = 6\% \text{ mol/mol}$ in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$). Die Skalierung der Abszissen folgt zum Zweck einer einfacheren Lesbarkeit dem mit steigender TOS abnehmenden DME-Umsatz.

ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden hierarchische Zeolithe vom Typ ZSM-5 hergestellt und damit pelletierte Katalysatorkontakte technischer Größenordnung erzeugt. Die erzeugten Katalysatorkontakte wurden für die Umwandlung von Dimethylether zu Benzinkomponenten getestet und dabei mit konventionellen technischen Zeolithkatalysatoren verglichen. Dieser sogenannte DTG-Prozess hat als Verfahren für die Produktion fortschrittlicher Biokraftstoffe das Potenzial zur Emissionsminderung im Straßenverkehr beizutragen. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Benzinausbeute zu erhöhen sowie die Langzeitstabilität der Katalysatorformkörper, das heißt deren Widerstand gegen reversible Deaktivierung durch Verkokung, zu verbessern. Dies ist essenziell für die wirtschaftliche Durchführbarkeit eines derartigen Verfahrens.

Das hierarchische Porensystem der eingesetzten Zeolithe wurde hierfür durch postsynthetische Behandlung mit alkalischen Lösungen erzeugt. Dabei werden Si-Atome aus der Gefügestruktur der Zeolithe entfernt (Desilizierung), wodurch zusätzliche Mesoporen entstehen. Die Formgebung erfolgte mittels Extrusion (Strangpressen) unter Verwendung keramischer Binder. Die Zeolithpulver und Extrudate wurden umfassend hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften analysiert. Dadurch konnte ein tiefergehendes Verständnis der Einflüsse der alkalischen Behandlung auf H-ZSM-5-Zeolithe sowie der nachfolgenden Formgebung zu technischen Katalysatoren auf deren Eigenschaften etabliert werden. Dies war fundamental für die Beurteilung der Interaktion zwischen Materialeigenschaften, Modifikationsparametern und Katalysatorleistung im DTG-Prozess. Zur Testung der Katalysatorformkörper wurde ein Versuchsstand mit integral betriebem Festbettreaktor eingesetzt. Mittels Gaschromatographie wurden die Reaktionsprodukte analysiert und optional flüssige Produkte in einem Kondensator abgeschieden und quantitativ bestimmt. Zur Schließung der Kohlenstoffbilanz erfolgte die Totaloxidation aller gebildeter Kohlenwasserstoffe sowie nicht umgesetzten Edukts zu CO₂ und H₂O in einem katalytischen Nachverbrenner.

Alkalische Behandlung

Im ersten Teil der experimentellen Untersuchungen wurden für die alkalische Behandlung zweier kommerzieller H-ZSM-5-Zeolithe in Pulverform wässrige NaOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration eingesetzt. Die Auswirkungen dieser Modifizierung auf Materialeigenschaften wurden umfassend charakterisiert. Der Fokus lag dabei auf Kristallinität (Pulver-XRD), Partikelmorphologie (REM, TEM), chemischer Zusammensetzung (RFA) und Koordination (²⁹Si und ²⁷Al MAS NMR), Azidität (Pyridin-DRIFTS, NH₃-TPD) sowie Mikro- und Mesoporosität (Ar-Physisorption bei 87 K). Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein schematisches Modell der involvierten Prozesse entwickelt.

Bei der Verwendung niedriger NaOH-Konzentrationen (milde Behandlung) beginnt die Auflösung der Zeolithe an Domänen mit geringer kristalliner Stabilität. Dabei handelt es sich sowohl um interne Kristalldefekte als auch um amorphe Phasen, welche sich zwischen einzelnen Kristalliten befinden, die meist zu größeren Aggregaten verwachsen sind. Dies hat hauptsächlich die Expansion *intrapartikulärer* Mesoporenvolumina zur Folge; die äußere Oberfläche dieser Aggregatpartikel bleibt durch diese milde Behandlung augenscheinlich unverändert.

Im Vergleich werden beim Einsatz einer höheren NaOH-Konzentration (starke Behandlung) größere Anteile der Materialien aufgelöst. Dies kommt in geringen Materialausbeuten zum Ausdruck. Obwohl die Zeolithpulver einen stark kristallinen Charakter beibehalten, induziert diese Behandlung die Bildung eines zur äußeren Partikeloberfläche offenen, ausgedehnten Netzwerkes *intrakristalliner* Mesoporen mit breiter Porenweitenverteilung. In diesem Kontext spielt die Verteilung von Aluminium *im* Zeolithgitter und die Anwesenheit von Aluminium *außerhalb des* Gitters (*Extra-Framework Al*, EFAl) eine wichtige Rolle. In den Kristallaggregaten gibt es insbesondere an der äußeren Partikeloberfläche einzelne Kristallbereiche mit höherem Gitter-Al-Gehalt, die weniger stark angegriffen werden. Darüber hinaus geht diese stärkere alkalische Behandlung mit der Bildung von zusätzlichem EFAl und mit Realuminierungsprozessen einher. In der Folge derartiger Änderungen der Al- und Si-Spezies werden auch die örtliche Verteilung, Stärke, Azidität (Lewis vs. Brønsted) sowie die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren nachweislich beeinflusst.

Formgebung

Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigte sich mit der Formgebung mittels Extrusion, um technische Zeolithkatalysatoren zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurden sowohl unbehandelte Referenzzeolithe als auch hierarchische Zeolithpulver unter Verwendung keramischer γ -Al₂O₃- und SiO₂-Binder mit hoher Reinheit extrudiert. Die Eigenschaften und Trends, die bei der Untersuchung der reinen Zeolithe in Pulverform festgestellt wurden, finden sich größtenteils in den entsprechenden technischen Katalysatorkontakten in Bezug auf Zeolithkristallinität, Mesoporosität und Azidität. Der Silikabinder beeinflusst die Zugänglichkeit der zeolithischen Mikroporen nicht und verfügt über großes interpartikuläres Mesoporenvolumen. Demgegenüber bildet der Aluminabinder eng verbundene Matrizen mit den Zeolithpartikeln, wodurch das Mikroporenvolumen leicht abnimmt. Außerdem trägt dieser seine definierten intrinsischen Mesoporen zum Gesamtporenvolumen der Extrudate bei.

In Hinblick auf die Azidität der Katalysatorkontakte verstärken sowohl Silika als auch Alumina als Binder die starke zeolithische Azidität in gewissem Maße. Dabei scheint dieser Effekt bei Silika etwas stärker ausgeprägt zu sein. Dies lässt auf zwei unterschiedliche Mechanismen der Aziditätsmodifikation schließen, welche von der Binderart abhängen. Der Silikabinder, welcher keine intrinsische Azidität aufweist, scheint die Heilung von Gitterdefekten und den Abbau von EFAl in den Zeolithkomponenten der Formkörper zu bewirken. Der Aluminabinder hingegen trägt vorrangig seine eigenen mittelstarken Säurezentren zur Azidität der Extrudate bei. Aber auch hier kommt es zu einer Zunahme des Gehalts an stark aziden Zentren, vermutlich durch Migration von Al aus dem Binder in das Zeolithgitter.

Reaktionstechnische Untersuchungen

Die katalytische Leistung der geformten hierarchischen Zeolithe wurde sowohl in Schnelltests als auch in Langzeittests, jeweils bei 375 °C und 30 bar mit 6% mol/mol DME in Ar, untersucht. Bei den Schnelltests wurde eine Variation des DME-Umsatzes durch Änderung der Katalysatorbelastung (*WHSV*) bei überlagerter Katalysatordeaktivierung erreicht. Bei den Langzeittests wurde die *WHSV* für bis zu 220 h konstant gehalten bzw. bis der DME-Umsatz durch Deaktivierung auf 50 % oder weniger zurückgegangen war. Beide Versuchskonfigurationen führen im Wesentlichen zu übereinstimmenden Ergebnissen. Daher ist die Herangehensweise mit variabler *WHSV* zur Beurteilung der Katalysatorleistung in verkürzter Versuchsdauer geeignet.

Insgesamt wurden zehn unterschiedliche Katalysatoren getestet. So konnte gezeigt werden, dass Extrudate mit einem geringeren nominellen Si/Al-Verhältnis der Zeolithkomponente, d. h. geringerer Azidität, zwar niedrigere katalytische Aktivität für die DTG-Umwandlung aufweisen, aber auch langsamer deaktivieren. Außerdem ist der Aluminabinder vorteilhaft hinsichtlich einer langsamen Deaktivierung. In Einklang mit Literaturberichten ist hier im Vergleich mit dem Silikabinder ein effektiverer Abtransport von Koks vorläufern aus dem Zeolithgitter in die Mesoporen des Aluminas und deren dortige Einlagerung wahrscheinlich.

So weisen die gebrauchten Alumina-gebundenen Extrudate verglichen mit Silika-gebundenen Äquivalenten stets höhere Massenzunahmen bei gleichzeitig weniger stark ausgeprägtem Verlust an Mikroporenvolumen nach der Testung auf. Einen ähnlichen Effekt haben die intrakristallinen Mesoporen der stark alkalisch behandelten hierarchischen Zeolithe. Silika-gebundene Extrudate deaktivieren hingegen schneller. Der aziditätssteigernde Effekt des Silikas ist eine plausible Erklärung hierfür, da stärkere Säurezentren Koksspezies und andere Zwischenprodukte stärker binden. In diesem Kontext liefern die Analysen der gebrauchten Katalysatorextrudate markante Hinweise, dass die Blockierung der zeolithischen Mikroporen (interne Verkokung) unter den untersuchten Bedingungen der wesentliche Treiber der Katalysatordeaktivierung ist. So wurde ein Zusammenhang zwischen Umsatzrückgang, Mikroporenblockierung und Verzerrung des Zeolithgitters durch darin eingelagerte Koksspezies beobachtet. Die externe Verkokung scheint hingegen einen geringeren Einfluss auf die Deaktivierung zu haben, obwohl sich ein Großteil des Koks außerhalb der Mikroporen abgelagert.

Von den zehn untersuchten Katalysatoren zeigte Z40.05-A die beste Gesamtleistung, das heißt hohe Benzinspezifität *und* hohen Widerstand gegen Deaktivierung. So erreicht dieser in den Langzeittests mit Lebenszeitausbeuten von $1,10 \text{ mol}_{\text{C}_5} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$ bzw. $1,48 \text{ mol}_{\text{C}_6\text{-C}_9} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$ bei einem DME-Umsatz von 50 % die höchsten gemessenen Werte. Diese Alumina-gebundenen Extrudate, die auf einem mild alkalisch behandelten H-ZSM-5 mit niedrigem nominellen Al-Gehalt ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) basieren, sind daher besonders geeignet für die DTG-Umwandlung. Eine verminderte Neigung zu interner Verkokung, messbar als verglichen mit den übrigen Katalysatoren geringer Verlust an Mikroporenvolumen und geringer Gitterverzerrung, spielt hierbei die entscheidende Rolle. Bezüglich des Abtransports der Koksvorläufer ergibt sich bei Z40.05-A demnach eine Synergie der intrapartikulären Mesoporosität und relativ geringen Gesamtazidität der hierarchischen Zeolithkomponente Z40.05 mit der Mesoporosität und Lewis-Azidität des Aluminabinders. Die Selektivität zur Benzinfraktion C6-C9 ist bei Z40.05-A niedriger als bei der kommerziellen Referenz Z40-E. Allerdings erreicht Z40.05-A aufgrund einer wesentlich langsameren Deaktivierung eine im Vergleich um 76 % gesteigerte Umsatzkapazität von $362 \text{ g}_{\text{DME}} \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$. Daraus resultieren die oben genannten Lebenszeitausbeuten der Benzinprodukte, die verglichen mit Z40-E um 55 % erhöht sind. Damit konnten Ergebnisse von Vorarbeiten an reinen hierarchischen Zeolithpulvern in ihrer Tendenz bestätigt werden [67, 68]. Hinsichtlich eines potenziell weiter fortgeführten Scale-Ups ist ein ausgesprochener Vorteil von Z40.05 als Zeolithkomponente weiterhin, dass hier im Gegensatz zu den übrigen hierarchischen Zeolithen hohe Ausbeuten von fast 90 % bei der alkalischen Behandlung erreicht wurden.

Ausblick

Auf Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche und des damit hergestellten Verständnisses für die Leistung der hierarchischen Zeolithextrudate in der DTG-Umwandlung sollte ein weiteres Scale-Up bzw. eine weitere Entwicklung der Katalysatorsynthese und des DTG-Prozesses angestrebt werden. Hierfür ist insbesondere Z40.05-A geeignet. Beispielsweise könnte eine Testung auf Technikumsmaßstab in der „Mobilen Synthesegassyntheseanlage“ (MOSYS 2) des IKFT stattfinden, da diese über die Möglichkeit der Kreislaufführung von nicht umgesetztem DME und Zwischenprodukten verfügt.

Eine interessante Fragestellung ist auch die (hydrothermale) Zyklusstabilität der hierarchischen Zeolithe gegen wiederholte Regenerierung nach Deaktivierung durch Verkokung. Dies ist ein entscheidender Faktor für die großtechnische Anwendbarkeit von Zeolithkatalysatoren und ein in der publizierten wissenschaftlichen Literatur wenig beachtetes Thema. Es bietet sich daher für Folgearbeiten an. Für weiterführende Testungen im Labormaßstab müsste hierfür das Einspeisekonzept der Versuchsanlage angepasst werden, um ein häufiges Wechseln der Feedgase zwischen DME in Ar und zum Beispiel O_2 bzw. H_2O in N_2 zu ermöglichen. Ebenso wäre für die Analyse des Abgases und für die darin voraussichtlich auftretenden, höheren CO_2 - und CO -Konzentrationen eine Änderung des Messbereichs des IR-Gasanalyzers erforderlich.

Wenn für weiterführende Untersuchungen Zwischenprodukte, wie beispielsweise Ethen, Propen und Butenisomere, zusammen mit DME eingespeist werden sollen, ist ebenfalls eine Erweiterung des Einspeisesystems nötig. Derartige Versuche sind insbesondere von Interesse, um einen Kreislauf der Zwischenprodukte wie in vielen großtechnisch umgesetzten MTH-Verfahren zu simulieren. Die ZSM-5-Katalysatoren zeigen bei der in dieser Arbeit untersuchten Umsetzung von DME ohne Kreislauf eine hohe Selektivität zu einkernigen Aromaten. Durch die simulierte Kreislaufführung besteht das Potenzial, den Aromatengehalt des Produktbenzins zu verringern.

Aromaten gelten bei der Verwendung in Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren als Vorläufer der Feinstaubbildung. Vor dem Hintergrund der aktuell in den gesellschaftlichen Fokus gerückten Feinstaubemissionen von Fahrzeugen ist eine derartige Variation der Zusammensetzung synthetischen Benzins ein vielversprechender Ansatz. Auch durch eine Modifikation der eingesetzten Zeolithe oder durch die Verwendung anderer Zeolithtypen, wie zum Beispiel ZSM-22, kann eine entsprechende Verschiebung der Produktzusammensetzung hin zu geringeren Aromatenanteilen erreicht werden. Für solche Versuche wird die Abscheidung der flüssigen Kohlenwasserstoffprodukte eine gesteigerte Bedeutung haben, um die Zusammensetzung der Benzinfraktion detailliert untersuchen und den Umsatz der Eduktgase quantitativ bestimmen zu können. Daher sollte hier die Gestaltung des Trennkonzpts mittels Kühlfallen überarbeitet werden, um flüssige Komponenten (C5+) sehr selektiv von den gasförmigen abscheiden zu können. Zusätzlich müsste die Trennleistung des online-GC der Versuchsanlage optimiert werden, um die Komponenten der Fraktion C4 einzeln quantifizieren zu können, um so tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Rinman, C., *Versuch mit Zeolith oder Gästen [sic] (Brausestein)*. Neue Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik der königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften, 1784 (5): S. 51-68.
2. Cronstedt, A. F., *Beschreibung und Untersuchung einer unbekanntten Bergart, Zeolithes genannt*. Neue Abhandlungen aus der Naturlehre, Haushaltungskunst und Mechanik der königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften, 1756 (18): S. 144-147.
3. European Commission, Eurostat, *Climate Change Database, Greenhouse Gas Emissions by Source Sector*. Zugriff 15.07.2019. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/climate-change/data/database>.
4. European Commission, Eurostat, *Energy Database, SHARES 2017: Short Assessment of Renewable Energy Sources*. Zugriff 15.07.2019. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/shares>.
5. Tomescu, M., et al., *Renewable energy in Europe - 2018 - Recent growth and knock-on effects*. 2018, Europäische Umweltagentur: Luxembourg.
6. ProcessNet-Arbeitsausschuss „Alternative flüssige und gasförmige Kraft- und Brennstoffe“, *Fortschrittliche alternative flüssige Brenn- und Kraftstoffe: Für Klimaschutz im globalen Rohstoffwandel - Positionspapier*. 2017, DECHEMA e.V.: Frankfurt am Main.
7. Frieske, B., et al., *Structural Study BW^e mobil 2019: Transformation through electric mobility and prospects offered by digitalisation*. 2019, e-mobil BW GmbH - State Agency for New Mobility Solutions and Automotive Baden-Württemberg: Stuttgart.
8. Radke, S., *Verkehr in Zahlen 2018/2019*. 2018, Deutsches Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur: Berlin.
9. *Clean fuels for all - EU refining industry proposes a potential pathway to climate neutrality by 2050*. 2020, FuelsEurope: Brüssel, Belgien.
10. *EU-Richtlinie 2018/2001 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen*. Europäisches Parlament und Europäischer Rat.
11. *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 228:2012*. DIN EN 228. DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2014.
12. *EU-Richtlinie 2009/30/EG zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/12/EWG*. Europäisches Parlament und Europäischer Rat.
13. Pugliaresi, L. und Pyziur, M., *Gasoline Blending - An EPRINC Primer*. 2015, Energy Policy Research Foundation: Washington DC, USA.
14. Wiese, W., et al. *Einfluss von Kraftstoffeigenschaften, Additivierung und Einspritzung auf die Partikelentstehung bei DI Ottomotoren*. in 39. Internationales Wiener Motorensymposium. 2018. Wien, Österreich.
15. Bockhorn, H., Hrsg. *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*. Chemical Physics, Hrsg. Schäfer, F. P., Goldanskii, V. I., und Toennies, J. P. Vol. 59. 1994, Springer: Berlin, Heidelberg.
16. von Stackelberg, K., et al., *Public health impacts of secondary particulate formation from aromatic hydrocarbons in gasoline*. Environ. Health, 2013. **12** (1): S. 19.
17. Bahreini, R., et al., *Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass*. Geophys. Res. Lett., 2012. **39** (6): S. L06805.
18. *Assessing the effect of five gasoline properties on exhaust emissions from light-duty vehicles certified to Tier 2 standards: Analysis of data from EPA Act Phase 3 (EPA Act/V2/E-89)*. 2013, U.S. Environmental Protection Agency.
19. Burke, S. C., et al., *Distillation-based droplet modeling of non-ideal oxygenated gasoline blends: investigating the role of droplet evaporation on PM emissions*. SAE Int. J. Fuel Lubr., 2017. **10** (1): S. 69-81.
20. Dahmen, N., et al., *State of the Art of the Bioliq[®] Process for Synthetic Biofuels Production*. Environ. Prog. Sustainable Energy, 2012. **31** (2): S. 176-181.
21. Dahmen, N., et al., *The bioliq process for producing synthetic transportation fuels*. Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ., 2017. **6** (3): S. e236.
22. *Das bioliq[®] Projekt*. Karlsruhe Institut für Technologie 2019, Zugriff 15.07.2019. <https://www.bioliq.de/177.php>.
23. Michler, T., et al., *Gasoline from the bioliq[®] process: Production, characterization and performance*. Fuel Process. Technol., 2020. **206**: S. 106476.
24. Chang, C. D., *Hydrocarbons from methanol*. Catal. Rev. Sci. Eng., 1983. **25** (1): S. 1-118.

25. Stöcker, M., *Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*. Microporous Mesoporous Mater., 1999. **29** (1): S. 3-48.
26. Keil, F. J., *Methanol-to-hydrocarbons: process technology*. Microporous Mesoporous Mater., 1999. **29** (1): S. 49-66.
27. Mokrani, T. und Scurrall, M., *Gas Conversion to Liquid Fuels and Chemicals: The Methanol Route-Catalysis and Processes Development*. Catal. Rev., 2009. **51** (1): S. 1-145.
28. Olsbye, U., et al., *Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe: Wie Zeolith-Hohlräume und Porengröße die Produktselektivität bestimmen*. Angew. Chem., 2012. **124** (24): S. 5910-5933.
29. Peng, X. D., et al., *Single-Step Syngas-to-Dimethyl Ether Processes for Optimal Productivity, Minimal Emissions, and Natural Gas-Derived Syngas*. Ind. Eng. Chem. Res., 1999. **38** (11): S. 4381-4388.
30. Azizi, Z., et al., *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. Chem. Eng. Process., 2014. **82**: S. 150-172.
31. Wang, Z., et al., *Design and operation of a pilot plant for biomass to liquid fuels by integrating gasification, DME synthesis and DME to gasoline*. Fuel, 2016. **186**: S. 587-596.
32. Chang, C. D. und Silvestri, A. J., *Conversion of synthesis gas to gasoline* (U.S. Patent 3,894,102 (A)), USA: 1975.
33. Shikada, T., et al., *Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Parmaliana, A., et al., Hrsg. 1998, Elsevier. S. 515-520.
34. Dahmen, N., et al., *High pressure in synthetic fuels production*. J. Supercrit. Fluids, 2015. **96**: S. 124-132.
35. Sardesai, A., Tartamella, T., und Lee, S., *Synthesis of hydrocarbons from dimethyl ether: Selectivities towards light hydrocarbons*. Fuel Sci. Technol. Int., 1996. **14** (5): S. 703-712.
36. Sardesai, A. und Lee, S., *Hydrocarbon synthesis from dimethyl ether over ZSM-5 catalyst*. ACS Div. Fuel Chem., 1998. **43** (3): S. 722-724.
37. Kolesnichenko, N. V., et al., *Synthesis of gasoline from syngas via dimethyl ether*. Kinet. Catal., 2007. **48** (6): S. 789-793.
38. Omata, K., et al., *Artificial Neural Network (ANN)-Aided Optimization of ZSM-5 Catalyst for the Dimethyl Ether to Olefin (DTO) Reaction from Neat Dimethyl Ether (DME)*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009. **48** (13): S. 6256-6261.
39. Haro, P., et al., *Bio-syngas to gasoline and olefins via DME – A comprehensive techno-economic assessment*. Appl. Energy, 2013. **108**: S. 54-65.
40. Lee, S., Gogate, M., und Kulik, C. J., *Methanol-to-gasoline vs. DME-to-gasoline II. Process comparison and analysis*. Fuel Sci. Technol. Int., 1995. **13** (8): S. 1039-1057.
41. Svelle, S., et al., *Methylation of Alkenes and Methylbenzenes by Dimethyl Ether or Methanol on Acidic Zeolites*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109** (26): S. 12874-12878.
42. Yamazaki, H., et al., *Direct Production of Propene from Methoxy Species and Dimethyl Ether over H-ZSM-5*. J. Phys. Chem. C, 2012. **116** (45): S. 24091-24097.
43. Pérez-Uriarte, P., et al., *Kinetic model for the reaction of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst*. Chem. Eng. J., 2016. **302**: S. 801-810.
44. Li, Y., et al., *Differences in the methanol-to-olefins reaction catalyzed by SAPO-34 with dimethyl ether as reactant*. J. Catal., 2014. **311**: S. 281-287.
45. Martínez-Espin, J. S., et al., *New insights into catalyst deactivation and product distribution of zeolites in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction with methanol and dimethyl ether feeds*. Catal. Sci. Technol., 2017. **7** (13): S. 2700-2716.
46. Pérez-Uriarte, P., et al., *Effect of the Acidity of HZSM-5 Zeolite and the Binder in the DME Transformation to Olefins*. Ind. Eng. Chem. Res., 2016. **55** (6): S. 1513-1521.
47. Cordero-Lanzac, T., et al., *Insight into the Deactivation and Regeneration of HZSM-5 Zeolite Catalysts in the Conversion of Dimethyl Ether to Olefins*. Ind. Eng. Chem. Res., 2018. **57** (41): S. 13689-13702.
48. Zachariou, A., et al., *Investigation of ZSM-5 catalysts for dimethylether conversion using inelastic neutron scattering*. Appl. Catal., A, 2019. **569**: S. 1-7.
49. Hartmann, M., *Hierarchical Zeolites: A Proven Strategy to Combine Shape Selectivity with Efficient Mass Transport*. Angew. Chem. Int. Ed., 2004. **43** (44): S. 5880-5882.
50. Egeblad, K., et al., *Templating Mesoporous Zeolites*. Chem. Mater., 2008. **20** (3): S. 946-960.
51. Pérez-Ramírez, J., et al., *Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design*. Chem. Soc. Rev., 2008. **37** (11): S. 2530-2542.
52. Chen, L.-H., et al., *Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications*. J. Mater. Chem., 2012. **22** (34): S. 17381-17403.
53. Serrano, D. P., Escola, J. M., und Pizarro, P., *Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites*. Chem. Soc. Rev., 2013. **42** (9): S. 4004-4035.
54. Schwieger, W., et al., *Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity*. Chem. Soc. Rev., 2016. **45** (12): S. 3353-3376.
55. Ogura, M., et al., *Alkali-treatment technique — new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites*. Appl. Catal., A, 2001. **219** (1): S. 33-43.

56. Meunier, F. C., *et al.*, *Influence of crystal size and probe molecule on diffusion in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by desilication*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012. **148** (1): S. 115-121.
57. Mlekodaj, K., *et al.*, *Porosity and accessibility of acid sites in desilicated ZSM-5 zeolites studied using adsorption of probe molecules*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014. **183**: S. 54-61.
58. Verboekend, D. und Pérez-Ramírez, J., *Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication*. *Catal. Sci. Technol.*, 2011. **1** (6): S. 879-890.
59. Bjørgen, M., *et al.*, *Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH*. *Appl. Catal., A*, 2008. **345** (1): S. 43-50.
60. Kim, J., Choi, M., und Ryoo, R., *Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process*. *J. Catal.*, 2010. **269** (1): S. 219-228.
61. Rownaghi, A. A. und Hedlund, J., *Methanol to Gasoline-Range Hydrocarbons: Influence of Nanocrystal Size and Mesoporosity on Catalytic Performance and Product Distribution of ZSM-5*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011. **50** (21): S. 11872-11878.
62. Fathi, S., Sohrabi, M., und Falamaki, C., *Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions*. *Fuel*, 2014. **116**: S. 529-537.
63. Milina, M., *et al.*, *Mesopore quality determines the lifetime of hierarchically structured zeolite catalysts*. *Nat. Commun.*, 2014. **5**.
64. Milina, M., *et al.*, *Impact of Pore Connectivity on the Design of Long-Lived Zeolite Catalysts*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015. **54** (5): S. 1591-1594.
65. Zhou, F., *et al.*, *Catalytic aromatization of methanol over post-treated ZSM-5 zeolites in the terms of pore structure and acid sites properties*. *Mol. Catal.*, 2017. **438**: S. 37-46.
66. Zhou, F., *et al.*, *Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017. **240**: S. 96-107.
67. Zimmermann, M., *et al.*, *Umsetzung von Dimethylether zu Kraftstoffen mit hierarchischen Zeolithkatalysatoren*. *Chem. Ing. Tech.*, 2015. **87** (12): S. 1748-1759.
68. Zimmermann, M., *Untersuchung hierarchischer H-ZSM-5 für die Synthese kraftstoffgeeigneter Kohlenwasserstoffe aus Dimethylether*. Dissertation, 2016: Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
69. Zimmermann, M. C., *et al.*, *Mesoporous H-ZSM-5 for the Conversion of Dimethyl Ether to Hydrocarbons*. *Chem. Ing. Tech.*, 2019. **91** (9): S. 1302-1313.
70. Zhai, D., *et al.*, *Dissolution and Absorption: A Molecular Mechanism of Mesopore Formation in Alkaline Treatment of Zeolite*. *Chem. Mater.*, 2015. **27** (1): S. 67-74.
71. Groen, J. C., Moulijn, J. A., und Pérez-Ramírez, J., *Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007. **46** (12): S. 4193-4201.
72. Pérez-Ramírez, J., *et al.*, *Expanding the Horizons of Hierarchical Zeolites: Beyond Laboratory Curiosity towards Industrial Realization*. *ChemCatChem*, 2011. **3** (11): S. 1731-1734.
73. Millini, R. und Bellussi, G., *Industrial Perspectives for Mesoporous Zeolites, in Mesoporous Zeolites - Preparation, Characterization and Applications*, García-Martínez, J. und Li, K., Hrsg. 2015, Wiley-VCH: Weinheim.
74. Freiding, J., Patcas, F. C., und Kraushaar-Czarnetzki, B., *Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix*. *Appl. Catal., A*, 2007. **328** (2): S. 210-218.
75. Freiding, J. und Kraushaar-Czarnetzki, B., *Novel extruded fixed-bed MTO catalysts with high olefin selectivity and high resistance against coke deactivation*. *Appl. Catal., A*, 2011. **391** (1-2): S. 254-260.
76. Lee, Y.-J., *et al.*, *Novel aluminophosphate (AlPO) bound ZSM-5 extrudates with improved catalytic properties for methanol to propylene (MTP) reaction*. *Appl. Catal., A*, 2010. **374** (1-2): S. 18-25.
77. Lee, K. Y., Lee, H. K., und Ihm, S. K., *Influence of Catalyst Binders on the Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites for Methanol-to-Propylene (MTP) Process: Single and Binary Binder System*. *Top. Catal.*, 2010. **53** (3-4): S. 247-253.
78. Castaño, P., *et al.*, *Spatial Distribution of Zeolite ZSM-5 within Catalyst Bodies Affects Selectivity and Stability of Methanol-to-Hydrocarbons Conversion*. *ChemCatChem*, 2013. **5** (10): S. 2827-2831.
79. Lopez-Orozco, S., *et al.*, *Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures*. *Adv. Mater.*, 2011. **23** (22-23): S. 2602-2615.
80. Michels, N. L., Mitchell, S., und Perez-Ramirez, J., *Effects of Binders on the Performance of Shaped Hierarchical MFI Zeolites in Methanol-to-Hydrocarbons*. *ACS Catal.*, 2014. **4** (8): S. 2409-2417.
81. Abramova, A. V., *Development of catalysts based on pentasil-type zeolites for selective synthesis of lower olefins from methanol and dimethyl ether*. *Catal. Ind.*, 2009. **1** (4): S. 267-277.
82. Al-Dughaiter, A. S. und de Lasa, H., *Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO₂/Al₂O₃ on porosity, surface chemistry, and reactivity*. *Fuel*, 2014. **138**: S. 52-64.
83. Pérez-Urriarte, P., *et al.*, *Effect of the Operating Conditions in the Transformation of DME to olefins over a HZSM-5 Zeolite Catalyst*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016. **55** (23): S. 6569-6578.

84. Ibáñez, M., *et al.*, *Nature and Location of Carbonaceous Species in a Composite HZSM-5 Zeolite Catalyst during the Conversion of Dimethyl Ether into Light Olefins*. *Catalysts*, 2017. **7** (9): S. 254.
85. Baerlocher, C., McCusker, L. B., und Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*. 6. Ausgabe. 2007, Amsterdam, Niederlande: Elsevier.
86. *Framework Type Codes*. International Zeolite Association 05.05.2019, Zugriff 16.01.2020. http://www.iza-structure.org/IZA-SC_FTC.htm.
87. Knight, C. T. G., Balec, R. J., und Kinrade, S. D., *The Structure of Silicate Anions in Aqueous Alkaline Solutions*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. **46** (43): S. 8148-8152.
88. *Zeolite Database Help*. International Zeolite Association, Zugriff 16.01.2020. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/DatabaseHelp_Structures.html#NT.
89. *Secondary Building Units*. International Zeolite Association 2007, Zugriff 16.01.2020. <http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/SBUList.html>.
90. Pérez Pariente, J. und Sánchez Sánchez, M., Hrsg. *Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials*. *Structure and Bonding*, Hrsg. Mingos, D. M. P. Vol. 178. 2018, Springer Nature: Cham, Schweiz.
91. Wright, P. A. und Peace, G. M., *Structural Chemistry of Zeolites*, in *Zeolites and Catalysis*, Čejka, J., Corma, A., und Zones, S. I., Hrsg. 2010, Wiley-VCH: Weinheim.
92. Broach, R. W., *et al.*, *Zeolites*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012, Wiley-VCH: Weinheim.
93. McCusker, L. B., Liebau, F., und Engelhardt, G., *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001)*. *Pure Appl. Chem.*, 2001. **73** (2): S. 381-394.
94. Loewenstein, W., *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*. *Am. Mineral.*, 1954. **39** (1-2): S. 92-96.
95. Barthomeuf, D., *Acidic Catalysis with Zeolites*, in *Zeolites: Science and Technology*, Ribeiro, F. R., *et al.*, Hrsg. 1984, Springer: Dordrecht, Niederlande.
96. Choi, M., *et al.*, *Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts*. *Nature*, 2009. **461**: S. 246.
97. Yanson, Y., Li, H.-X., und Petushkov, A., *Alkylaromatic conversion catalyst* (WO 2017/031098 A1): 2017.
98. Zeo-Tech GmbH, Zugriff 01.02.2020. <http://zeo-tech.de/>.
99. Argauer, R. J. und Landolt, G. R., *Crystalline zeolites ZSM-5 and method for preparing the same* (U.S. Patent 3,702,886), USA: 1972.
100. Galli, E., *et al.*, *Mutinaite, a new zeolite from Antarctica: The natural counterpart of ZSM-5*. *Zeolites*, 1997. **19** (5): S. 318-322.
101. *Framework Type MFI*. International Zeolite Association 01.07.2007, Zugriff 16.01.2020. <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>.
102. Hay, D. G. und Jaeger, H., *Orthorhombic-monoclinic phase changes in ZSM-5 zeolite/silicalite*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984 (21): S. 1433-1433.
103. Hay, D. G., Jaeger, H., und West, G. W., *Examination of the monoclinic/orthorhombic transition in silicalite using XRD and silicon NMR*. *J. Phys. Chem.*, 1985. **89** (7): S. 1070-1072.
104. *Framework Type MFI - 3D Drawing*. International Zeolite Association, Zugriff 16.01.2020. https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=MFI.
105. Schoonheydt, R. A., *Zeolithkristalle: Morphologie und Katalyse*. *Angew. Chem.*, 2008. **120**: S. 9328-9331.
106. Roeffaers, M. B. J., *et al.*, *Morphology of Large ZSM-5 Crystals Unraveled by Fluorescence Microscopy*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008. **130** (17): S. 5763-5772.
107. Ristanović, Z., *et al.*, *Intergrowth Structure and Aluminium Zoning of a Zeolite ZSM-5 Crystal as Resolved by Synchrotron-Based Micro X-Ray Diffraction Imaging*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013. **52** (50): S. 13382-13386.
108. Barthomeuf, D., *Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis*. *Mater. Chem. Phys.*, 1987. **17** (1): S. 49-71.
109. Woolery, G. L., *et al.*, *On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5*. *Zeolites*, 1997. **19** (4): S. 288-296.
110. Mortier, W. J., *Zeolite electronegativity related to physicochemical properties*. *J. Catal.*, 1978. **55** (2): S. 138-145.
111. Sawa, M., Niwa, M., und Murakami, Y., *Relationship between acid amount and framework aluminum content in mordenite*. *Zeolites*, 1990. **10** (6): S. 532-538.
112. Haag, W. O. *Acid catalysis with medium pore zeolites*. in *Sixth International Zeolite Conference*. 1983. Reno, USA: Guildford : Butterworths.
113. von Ballmoos, R. und Meier, W. M., *Zoned aluminium distribution in synthetic zeolite ZSM-5*. *Nature*, 1981. **289** (5800): S. 782-783.
114. Jacobs, P. A. und von Ballmoos, R., *Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites*. *J. Phys. Chem.*, 1982. **86** (15): S. 3050-3052.
115. Datka, J. und Piwowska, Z., *Acid properties of NaHZSM-5 zeolites of various Si/Al ratios and of NaHZSM-11 zeolite studied by i.r. spectroscopy*. *Zeolites*, 1988. **8** (1): S. 30-34.

116. Datka, J., Boczar, M., und Rymarowicz, P., *Heterogeneity of OH groups in NaH-ZSM-5 zeolite studied by infrared spectroscopy*. J. Catal., 1988. **114** (2): S. 368-376.
117. Karge, H. G., *Comparative Measurements on Acidity of Zeolites*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991. **65**: S. 133-156.
118. Freude, D., et al., *¹H MAS NMR studies on the acidity of zeolites*. Chem. Phys. Lett., 1986. **128** (1): S. 62-66.
119. Freude, D., Hunger, M., und Pfeifer, H., *Investigation of Acidic Properties of Zeolites by MAS NMR*. Z. Phys. Chem., 1987. **152**: S. 171-182.
120. Heeribout, L., et al., *Brønsted acid strength of zeolites studied by ¹H NMR: scaling, influence of defects*. Microporous Mesoporous Mater., 1998. **21** (4): S. 565-570.
121. Zhao, Q., et al., *Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106** (17): S. 4462-4469.
122. Brunner, E., *Characterization of solid acids by spectroscopy*. Catal. Today, 1997. **38** (3): S. 361-376.
123. Holm, M. S., et al., *Assessing the acid properties of desilicated ZSM-5 by FTIR using CO and 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) as molecular probes*. Appl. Catal., A, 2009. **356** (1): S. 23-30.
124. Tzoulaki, D., et al., *On the location, strength and accessibility of Brønsted acid sites in hierarchical ZSM-5 particles*. Catal. Today, 2012. **198** (1): S. 3-11.
125. Fernandez, C., et al., *Hierarchical ZSM-5 Zeolites in Shape-Selective Xylene Isomerization: Role of Mesoporosity and Acid Site Speciation*. Chem. – Eur. J., 2010. **16** (21): S. 6224-6233.
126. Yu, Z., et al., *Brønsted/Lewis Acid Synergy in H-ZSM-5 and H-MOR Zeolites Studied by ¹H and ²⁷Al DQ-MAS Solid-State NMR Spectroscopy*. J. Phys. Chem. C, 2011. **115** (45): S. 22320-22327.
127. Cundy, C. S. und Cox, P. A., *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. Microporous Mesoporous Mater., 2005. **82** (1): S. 1-78.
128. Qisheng, H., Shouhua, F., und Ruren, X., *First syntheses of pentasil-type silica zeolites from non-aqueous systems*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988 (22): S. 1486-1487.
129. Kuperman, A., et al., *Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves*. Nature, 1993. **365** (6443): S. 239-242.
130. Wheatley, P. S., et al., *Task specific ionic liquids for the ionothermal synthesis of siliceous zeolites*. Chem. Sci., 2010. **1** (4): S. 483-487.
131. Xu, W., et al., *A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990 (10): S. 755-756.
132. Flanigen, E. M. und Patton, R. L., *Silica polymorph and process for preparing same* (U.S. Patent 4,073,865), USA: 1978.
133. Lok, B. M., Cannan, T. R., und Messina, C. A., *The role of organic molecules in molecular sieve synthesis*. Zeolites, 1983. **3** (4): S. 282-291.
134. Park, S.-E. und Jiang, N., *Morphological Synthesis of Zeolites*, in *Zeolites and Catalysis*, Čejka, J., Corma, A., und Zones, S. I., Hrsg. 2010, Wiley-VCH: Weinheim.
135. Chu, P., Dwyer, F. G., und Vartuli, J. C., *Crystallization method employing microwave radiation* (U.S. Patent 4,778,666), USA: 1988.
136. Persson, A. E., et al., *The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1*. Zeolites, 1994. **14** (7): S. 557-567.
137. Hedlund, J., Mintova, S., und Sterte, J., *Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding*. Microporous Mesoporous Mater., 1999. **28** (1): S. 185-194.
138. Gläser, R. und Weitkamp, J., *The Application of Zeolites in Catalysis*, in *Basic Principles in Applied Catalysis*, Baerns, M., Hrsg. 2004, Springer: Berlin, Heidelberg.
139. Shimizu, S. und Hamada, H., *Synthesis of Giant Zeolite Crystals by a Bulk-Material Dissolution Technique*. Angew. Chem. Int. Ed., 1999. **38** (18): S. 2725-2727.
140. Sebastián, V., Casado, C., und Coronas, J., *Special Applications of Zeolites*, in *Zeolites and Catalysis*, Čejka, J., Corma, A., und Zones, S. I., Hrsg. 2010, Wiley-VCH: Weinheim.
141. Bridgwater, A. V., *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass Bioenergy, 2012. **38** (Supplement C): S. 68-94.
142. Mukarakate, C., et al., *Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors*. Green Chem., 2014. **16** (3): S. 1444-1461.
143. Serrano, D. P., et al., *Progress in the design of zeolite catalysts for biomass conversion into biofuels and bio-based chemicals*. Catal. Rev., 2018. **60** (1): S. 1-70.
144. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., 2015. **87** (9-10): S. 1051-1069.
145. GerryShaw. *Neuron in tissue culture*. Wikimedia Commons 04.02.2000, Zugriff 14.01.2020. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Neuron_in_tissue_culture.jpg.
146. Sullivan, J. *Green leaf leaves*. Wikimedia Commons 28.02.2013, Zugriff 14.01.2020. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Green_leaf_leaves.jpg.
147. *Baumgeist schwarz-weiß*. Piquels, Zugriff 14.01.2020. <https://www.piqsels.com/de/public-domain-photo-frfhz>.

148. Klaiber, Essig, und Loeffler. *Heilbronner Stadtplan (Flurkarte) von 1834, Maßstab 1:2.500*. Wikipedia, Zugriff 14.01.2020. https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Heilbronn_Stadtplan_1834.jpg.
149. USGS EROS Data Center Satellite Systems Branch. *Lena Delta: Falschfarben-Fotomosaik in Kurzwellen-Infrarot, Infrarot und rotem Licht*. Wikimedia Commons 27.02.2000, Zugriff 14.01.2020. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lena_River_Delta_-_Landsat_2000.jpg.
150. Svelle, S., *et al.*, *How defects and crystal morphology control the effects of desilication*. *Catal. Today*, 2011. **168** (1): S. 38-47.
151. Machoke, A. G., *et al.*, *Micro/Macroporous System: MFI-Type Zeolite Crystals with Embedded Macropores*. *Adv. Mater.*, 2015. **27** (6): S. 1066-1070.
152. Kerr, G. T., *Intracrystalline Rearrangement of Constitutive Water in Hydrogen Zeolite Y*. *J. Phys. Chem.*, 1967. **71** (12): S. 4155-4156.
153. Zhang, L., *et al.*, *Textural Characterization of Mesoporous Zeolites*, in *Zeolites and Catalysis*, Čejka, J., Corma, A., und Zones, S. I., Hrsg. 2010, Wiley-VCH: Weinheim.
154. Valtchev, V., *et al.*, *High Energy Ion Irradiation-Induced Ordered Macropores in Zeolite Crystals*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011. **133** (46): S. 18950-18956.
155. Roth, W. J., *et al.*, *Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives*. *Chem. Rev.*, 2014. **114** (9): S. 4807-4837.
156. Na, K., *et al.*, *Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. **132** (12): S. 4169-4177.
157. Chang, C. D. und Miale, J. N., *Zeolite modification* (U.S. Patent 4,559,315), USA: 1985.
158. Young, D. A. und Linda, Y., *Hydrocarbon conversion process and catalyst comprising a crystalline aluminosilicate leached with sodium hydroxide* (U.S. Patent 3,326,797), USA: 1967.
159. Rosback, D. H. und Neuzil, R. W., *Method for manufacturing an adsorbent useful for olefin separation* (U.S. Patent 4,048,111), USA: 1977.
160. Rein, A. J., Saperstein, D. D., und Pines, S. H., *Caustic washed molecular sieves* (U.S. Patent 4,134,965), USA: 1979.
161. Dessau, R. M., Valyocsik, E. W., und Goeke, N. H., *Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal*. *Zeolites*, 1992. **12** (7): S. 776-779.
162. Čížmek, A., *et al.*, *Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content*. *Microporous Mater.*, 1995. **4** (2): S. 159-168.
163. Čížmek, A., *et al.*, *Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions II. Dissolution of 'activated' silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content*. *Microporous Mater.*, 1997. **8** (3): S. 159-169.
164. Sano, T., *et al.*, *Effect of framework aluminum on the dissolution process of ZSM-5 zeolite crystal*. *Microporous Mater.*, 1997. **12** (1): S. 71-77.
165. Le Van Mao, R., *et al.*, *Selective removal of silicon from zeolite frameworks using sodium carbonate*. *J. Mater. Chem.*, 1994. **4** (4): S. 605-610.
166. Lietz, G., *et al.*, *Modifications of H-ZSM-5 Catalysts by NaOH Treatment*. *J. Catal.*, 1994. **148** (2): S. 562-568.
167. Ogura, M., *et al.*, *Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution*. *Chem. Lett.*, 2000. **29** (8): S. 882-883.
168. Ogura, M., Kikuchi, E., und Matsukata, M., *MFI zeolite with uniform mesopores created by alkali treatment*. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001. **135**: S. 216.
169. Groen, J. C., *et al.*, *Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication*. *J. Phys. Chem. B*, 2004. **108** (35): S. 13062-13065.
170. Groen, J. C., *et al.*, *Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent*. *Chem. – Eur. J.*, 2005. **11** (17): S. 4983-4994.
171. Groen, J. C., *et al.*, *Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. **127** (31): S. 10792-10793.
172. Datka, J., Tarach, K., und Góra-Marek, K., *Acidic Properties of Hierarchical Zeolites*, in *Mesoporous Zeolites - Preparation, Characterization and Applications*, García-Martínez, J. und Li, K., Hrsg. 2015, Wiley-VCH: Weinheim.
173. Verboekend, D., *et al.*, *Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication*. *J. Phys. Chem. C*, 2011. **115** (29): S. 14193-14203.
174. Verboekend, D. und Pérez-Ramírez, J., *Desilication Mechanism Revisited: Highly Mesoporous All-Silica Zeolites Enabled Through Pore-Directing Agents*. *Chem. – Eur. J.*, 2011. **17** (4): S. 1137-1147.
175. Abelló, S., Bonilla, A., und Pérez-Ramírez, J., *Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching*. *Appl. Catal., A*, 2009. **364** (1): S. 191-198.
176. Sadowska, K., *et al.*, *Hierarchical zeolites: Zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013. **167**: S. 82-88.
177. Gil, B., *et al.*, *Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impact on textural, acidic and catalytic properties*. *Catal. Today*, 2010. **152** (1): S. 24-32.

178. Ogura, M. und Matsukata, M., *Development of Hierarchical Pore Systems for Zeolite Catalysts*, in *Mesoporous Zeolites - Preparation, Characterization and Applications*, García-Martínez, J. und Li, K., Hrsg. 2015, Wiley-VCH: Weinheim.
179. Corma, A., *et al.*, *Acidity and Stability of MCM-41 Crystalline Aluminosilicates*. *J. Catal.*, 1994. **148** (2): S. 569-574.
180. Góra-Marek, K. und Datka, J., *IR studies of OH groups in mesoporous aluminosilicates*. *Appl. Catal., A*, 2006. **302** (1): S. 104-109.
181. Shetti, V. N., *et al.*, *Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures*. *J. Catal.*, 2008. **254** (2): S. 296-303.
182. Derouane, E. G., *et al.*, *Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites I. physico-chemical properties of precursors and intermediates*. *Appl. Catal.*, 1981. **1** (3): S. 201-224.
183. Althoff, R., *et al.*, *Controlling the spatial distribution of aluminum in ZSM-5 crystals*. *Microporous Mater.*, 1993. **1** (3): S. 207-218.
184. Danilina, N., *et al.*, *Where Are the Active Sites in Zeolites? Origin of Aluminum Zoning in ZSM-5*. *J. Phys. Chem. C*, 2010. **114** (14): S. 6640-6645.
185. Cundy, C. S., Henty, M. S., und Plaisted, R. J., *Investigation of Na, TPA-ZSM-5 zeolite synthesis by chemical methods*. *Zeolites*, 1995. **15** (4): S. 342-352.
186. Mitchell, S., Michels, N. L., und Perez-Ramirez, J., *From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up*. *Chem. Soc. Rev.*, 2013. **42** (14): S. 6094-6112.
187. García-Martínez, J., Li, K., und Krishnaiah, G., *A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst – from lab to refinery*. *Chem. Commun.*, 2012. **48** (97): S. 11841-11843.
188. Li, K., Valla, J., und García-Martínez, J., *Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking*. *ChemCatChem*, 2014. **6** (1): S. 46-66.
189. Whiting, G. T., *et al.*, *Multiscale Mechanistic Insights of Shaped Catalyst Body Formulations and Their Impact on Catalytic Properties*. *ACS Catal.*, 2019. **9** (6): S. 4792-4803.
190. Schüth, F. und Hesse, M., *Catalyst Forming*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G., *et al.*, Hrsg. 2008, Wiley-VCH: Weinheim. S. 676-699.
191. Veser, G., *Short Contact-Time Reactors*, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G., *et al.*, Hrsg. 2008, Wiley-VCH: Weinheim. S. 2174-2188.
192. Rähse, W., *Produktgestaltung über mechanisches Agglomerieren von Pulvern*. *Chem. Ing. Tech.*, 2015. **87** (7): S. 881-902.
193. Xue, N., Olindo, R., und Lercher, J. A., *Impact of Forming and Modification with Phosphoric Acid on the Acid Sites of HZSM-5*. *J. Phys. Chem. C*, 2010. **114** (37): S. 15763-15770.
194. Freiding, J., *Extrusion von technischen ZSM-5-Kontakten und ihre Anwendung im MTO-Prozess*. Dissertation, 2009: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH).
195. Shihabi, D. S., *et al.*, *Aluminum Insertion into High-Silica Zeolite Frameworks. II. Binder Activation of High-Silica ZSM-5*. *J. Catal.*, 1985. **93** (2): S. 471-474.
196. Martin, A., *et al.*, *Effect of Si : Al Ratio and Type of Binder on the Catalytic Properties of HZSM-5 Catalysts*. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993. **89** (8): S. 1277-1282.
197. Fougerit, J. M., *et al.*, *Effect of the binder on the properties of a mordenite catalyst for the selective conversion of methanol into light olefins*. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994. **84**: S. 1723-1730.
198. Whiting, G. T., *et al.*, *Binder Effects in SiO₂- and Al₂O₃-Bound Zeolite ZSM-5-Based Extrudates as Studied by Microspectroscopy*. *ChemCatChem*, 2015. **7** (8): S. 1312-1321.
199. Parry, E. P., *An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity*. *J. Catal.*, 1963. **2** (5): S. 371-379.
200. Medema, J., van Bokhoven, J. J. G. M., und Kuiper, A. E. T., *Adsorption of Bases on γ -Al₂O₃*. *J. Catal.*, 1972. **25** (2): S. 238-244.
201. Mäurer, T., *Investigation of Mass Transport Phenomena in the Conversion of Methanol to Olefins over Technical Alumina/ZSM-5 Catalysts*. Dissertation, 2004: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe (TH).
202. von Ballmoos, R. und Hayward, C.-M. T., *Matrix vs Zeolite Contributions to the Acidity of Fluid Cracking Catalysts*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Öhlmann, G., Pfeifer, H., und Fricke, R., Hrsg. 1991, Elsevier. S. 171-183.
203. Vogt, E. T. C. und Weckhuysen, B. M., *Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis*. *Chem. Soc. Rev.*, 2015. **44** (20): S. 7342-7370.
204. Chang, C. D., *et al.*, *Insertion of Aluminium into High-silica-content Zeolite Frameworks. Part 3.—Hydrothermal Transfer of Aluminium from Al₂O₃ into [Al]ZSM-5 and [B]ZSM-5*. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985. **81** (9): S. 2215-2224.
205. Choudhary, V. R., *et al.*, *Influence of binder on the acidity and performance of H-Gallosilicate (MFI) zeolite in propane aromatization*. *Appl. Catal., A*, 1997. **162** (1): S. 223-233.

206. Wu, X., Alkhalaf, A., und Anthony, R. G., *Investigation on acidity of zeolites bound with silica and alumina*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Gaigneaux, E., et al., Hrsg. 2002, Elsevier. S. 217-225.
207. Zhang, Y., et al., *Effect of Alumina Binder on Catalytic Performance of PtSnNa/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006. **45** (7): S. 2213-2219.
208. Whiting, G. T., et al., *The curious case of zeolite-clay/binder interactions and their consequences for catalyst preparation*. *Faraday Discuss.*, 2016. **188**: S. 369-386.
209. Kasture, M. W., et al., *On the catalytic performance in isopropylation of benzene over H β zeolite catalysts: Influence of binder*. *Catal. Commun.*, 2007. **8** (7): S. 1003-1008.
210. Devadas, P., Kinage, A. K., und Choudhary, V. R., *Effect of silica binder on acidity, catalytic activity and deactivation due to coking in propane aromatization over H-gallosilicate (MFI)*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Prasada Rao, T. S. R. und Murali Dhar, G., Hrsg. 1998, Elsevier. S. 425-432.
211. Corma, A., et al., *Interaction of zeolite alumina with matrix silica in catalytic cracking catalysts*. *Appl. Catal.*, 1990. **66** (1): S. 45-57.
212. G lin, P. und Des Couri res, T., *Role of the amorphous matrix in the hydrothermal ageing of fluid catalytic cracking catalysts*. *Appl. Catal.*, 1991. **72** (1): S. 179-192.
213. Noronha, Z. M. M., Monteiro, J. L. F., und G lin, P., *The role of matrix embedding on the properties of steamed mordenites*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998. **23** (5): S. 331-344.
214. Allum, K. G. und Williams, A. R., *Operation of the World's First Gas-to-Gasoline Plant*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bibby, D. M., et al., Hrsg. 1988, Elsevier. S. 691-711.
215. *Motunui Methanol Plant, Taranaki, New Zealand*. Chemical Technology, Zugriff 14.01.2020. <https://www.chemicals-technology.com/projects/motunui-methanol-plant-taranaki-new-zealand/>.
216. Bibby, D. M., Howe, R. F., und McLellan, G. D., *Coke formation in high-silica zeolites*. *Appl. Catal., A*, 1992. **93** (1): S. 1-34.
217. Hindman, M. *ExxonMobil methanol to Gasoline (MTG)*. in *Syngas Technology Conference*. 2017. Colorado Springs, CO, USA.
218. Helton, T. und Hindman, M. *Methanol to Gasoline Technology - An Alternative for Liquid Fuel Production*. in *GTL Technology Forum*. 2014. Houston, TX, USA.
219. Silvers, S., *Advanced cellulosic biofuels company Sundrop Fuels selects Louisiana site for planned first facility*. 2011, Sundrop Fuels Inc.: Longmont, CO, USA.
220. Matthews, J. *Hopes for Sundrop Fuels project finally dashed*. *TheTownTalk.com* 20.06.2017, Zugriff 14.01.2020. <https://eu.thetowntalk.com/story/news/local/2017/06/20/hopes-sundrop-fuels-project-finally-dashed/413229001/>.
221. Avidan, A. A., *Gasoline and Distillate Fuels From Methanol*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bibby, D. M., et al., Hrsg. 1988, Elsevier. S. 307-323.
222. St cker, M., *Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG)*, in *Zeolites and Catalysis*,  ejka, J., Corma, A., und Zones, S. I., Hrsg. 2010, Wiley-VCH: Weinheim.
223. *UOP Technology Licensed to EuroChem to Convert Methanol to Olefins in New Nigerian Petrochemicals Plant*. Honeywell UOP 30.01.2008, Zugriff 14.01.2020. https://www.uop.com/?press_release=uop-technology-licensed-to-eurochem-to-convert-methanol-to-olefins-in-new-nigerian-petrochemicals-plant.
224. Jagger, A. *Singapore's Eurochem delays Nigeria olefins project - UOP*. *ICIS.com* 19.01.2011, Zugriff 14.01.2020. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2011/01/19/9427187/singapores-eurochem-delays-nigeria-olefins-project-uop/>.
225. *Honeywell's UOP Helping Meet Petrochemicals Demand in China with Breakthrough Coal-to-Plastics Technology*. Honeywell UOP 23.06.2014, Zugriff 14.01.2020. https://www.uop.com/?press_release=honeywells-uop-helping-meet-petrochemicals-demand-in-china-with-breakthrough-coal-to-plastics-technology.
226. *Jiangsu Sailboat Petrochemicals Company Starts Honeywell UOP Methanol-To-Olefins Unit*. Honeywell UOP 23.02.2017, Zugriff 14.01.2020. https://www.uop.com/?press_release=jiangsu-sailboat-petrochemicals-company-starts-honeywell-uop-methanol-to-olefins-unit.
227. Bach, H., et al., *Vorrichtung zur Herstellung von Propylen aus Methanol* (DE 102 33 975 A1), Deutschland: 2004.
228. K mpel, H. und Liebner, W., *Lurgi's Methanol To Propylene (MTP $\text{\textcircled{R}}$) - Report on a successful commercialisation*, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Noronha, F. B., Schmal, M., und Sousa-Aguiar, E. F., Hrsg. 2007, Elsevier. S. 261-267.
229. Kilian, K. *Engineering & Construction: A New Lurgi-MTP $\text{\textcircled{R}}$ Unit for China*. Air Liquide E&C Solutions 26.08.2011, Zugriff 14.01.2020. https://www.engineering-airliquide.com/sites/activity_eandc/files/2016/04/12/air-liquide_2011-08-26_e-c_press-release_engineering-construction-a-new-lurgi-mtp-unit-for-china.pdf.
230. Scheyer, E. *BASF postpones Texas chemical plant on 'volatile' commodity prices*. *Reuters* 06.06.2016, Zugriff 14.01.2020. <https://www.reuters.com/article/basf-se-plant-idUSL1N18Y13R>.
231. Xu, S., et al., *Advances in Catalysis for Methanol-to-Olefins Conversion*, in *Adv.Catal.*, Song, C., Hrsg. 2017, Academic Press. S. 37-122.

232. Vannby, R. *Successful Start-up of First Haldor Topsoe TiGAS™ Plant in Turkmenistan*. in *2019 Global Syngas Technologies Conference*. Austin, TX, USA.
233. Fang, H. L., *et al.*, *Single loop multistage fuel production* (U.S. Patent 8,686,206 B2), USA: 2014.
234. *Commercial Demonstration Plant*. Primus Green Energy Inc., Zugriff 14.01.2020. <https://www.primusge.com/technology/operations/commercial-demonstration-plant/>.
235. *Texas Project*. Primus Green Energy Inc., Zugriff 14.01.2020. <https://www.primusge.com/project/texas-project/>.
236. Nguyen, T. *Methanol to gasoline (MTG) as a green path to synthetic fuels*. Brintbranchen 10.05.2017, Zugriff 14.01.2020. https://brintbranchen.dk/wp-content/uploads/2017/10/Thoa-Thi-Minh-Nguyen_Topsoe.pdf.
237. *Making 'Green' Gasoline in an Integrated Biorefinery*. GTI, Zugriff 14.01.2020. <https://www.gti.energy/making-green-gasoline-in-an-integrated-biorefinery/>.
238. Knight, R., *Green Gasoline from Wood Using Carbona Gasification and Topsoe TIGAS Processes*. 2015.
239. Wappler, A., *Grünes Benzin bereits marktreif*, Pressemitteilung CAC, 13.12.2019, Zugriff. <https://www.cac-chem.de/de/cac/Presse/News.aspx>.
240. Engelmann, J., Falkevich, G., und Temirbulatovich Sarsenov, R., *Method for generating hydrocarbons, in particular gasoline, from synthesis gas* (WO 2011/061198 A1): 2011.
241. Kuschel, M. *Update on STF technology – Freiberg test plant for the production of high octane gasoline from synthesis gas*. in *International Freiberg Conference*. 2012. Leipzig.
242. *Klimaneutraler Treibstoff auch aus Sachsen*. Solarify 06.01.2020, Zugriff 14.01.2020. <https://www.solarify.eu/2020/01/06/749-klimaneutraler-treibstoff-auch-aus-sachsen/>.
243. Ortega, C., *et al.*, *Methanol to dimethyl ether conversion over a ZSM-5 catalyst: Intrinsic kinetic study on an external recycle reactor*. *Chem. Eng. J.*, 2018. **347**: S. 741-753.
244. Tajima, N., *et al.*, *A New Mechanism for the First Carbon–Carbon Bond Formation in the MTG Process: A Theoretical Study*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998. **120** (32): S. 8222-8229.
245. Plessow, P. N., *et al.*, *Identification of the Reaction Sequence of the MTO Initiation Mechanism Using Ab Initio-Based Kinetics*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019. **141** (14): S. 5908-5915.
246. Chowdhury, A. D., *et al.*, *Initial Carbon–Carbon Bond Formation during the Early Stages of the Methanol-to-Olefin Process Proven by Zeolite-Trapped Acetate and Methyl Acetate*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016. **55** (51): S. 15840-15845.
247. Chowdhury, A. D., *et al.*, *Bridging the Gap between the Direct and Hydrocarbon Pool Mechanisms of the Methanol-to-Hydrocarbons Process*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018. **57** (27): S. 8095-8099.
248. Liu, Y., *et al.*, *Formation Mechanism of the First Carbon–Carbon Bond and the First Olefin in the Methanol Conversion into Hydrocarbons*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016. **55** (19): S. 5723-5726.
249. Chen, N. Y. und Reagan, W. J., *Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts*. *J. Catal.*, 1979. **59** (1): S. 123-129.
250. Langner, B. E., *Reactions of methanol on zeolites with different pore structures*. *Appl. Catal.*, 1982. **2** (4): S. 289-302.
251. Mole, T., Whiteside, J. A., und Seddon, D., *Aromatic Co-Catalysis of Methanol Conversion over Zeolite Catalysts*. *J. Catal.*, 1983. **82** (2): S. 261-266.
252. Mole, T., Bett, G., und Seddon, D., *Conversion of Methanol to Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolite: An Examination of the Role of Aromatic Hydrocarbons Using ¹³Carbon- and Deuterium-Labeled Feeds*. *J. Catal.*, 1983. **84** (2): S. 435-445.
253. Goguen, P. W., *et al.*, *Pulse-Quench Catalytic Reactor Studies Reveal a Carbon-Pool Mechanism in Methanol-to-Gasoline Chemistry on Zeolite HZSM-5*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998. **120** (11): S. 2650-2651.
254. Dahl, I. M. und Kolboe, S., *On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34*. *Catal. Lett.*, 1993. **20** (3): S. 329-336.
255. Dahl, I. M. und Kolboe, S., *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.*, 1994. **149** (2): S. 458-464.
256. Dahl, I. M. und Kolboe, S., *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.*, 1996. **161** (1): S. 304-309.
257. Svelle, S., *et al.*, *Conversion of Methanol into Hydrocarbons over Zeolite H-ZSM-5: Ethene Formation Is Mechanistically Separated from the Formation of Higher Alkenes*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006. **128** (46): S. 14770-14771.
258. Bjørgen, M., *et al.*, *Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species*. *J. Catal.*, 2007. **249** (2): S. 195-207.
259. Svelle, S., *et al.*, *Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions. Part 2. Co-reaction of [¹²C]propene or [¹²C]n-butene and [¹³C]methanol*. *J. Catal.*, 2005. **234** (2): S. 385-400.
260. Chang, C. D., *et al.*, *Process Studies on the Conversion of Methanol to Gasoline*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978. **17** (3): S. 255-260.
261. Haw, J. F., *et al.*, *The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis*. *Acc. Chem. Res.*, 2003. **36** (5): S. 317-326.

262. Schulz, H., "Coking" of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes. *Catal. Today*, 2010. **154** (3): S. 183-194.
263. Sullivan, R. F., et al., A New Reaction That Occurs in the Hydrocracking of Certain Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961. **83** (5): S. 1156-1160.
264. Svelle, S., et al., Intermediates in the Methanol-to-hydrocarbons (MTH) Reaction: A Gas Phase Study of the Unimolecular Reactivity of Multiply Methylated Benzenium Cations. *Catal. Lett.*, 2006. **109** (1): S. 25-35.
265. Sekiguchi, O., et al., Energetics and Reaction Mechanisms for the Competitive Losses of H₂, CH₄ and C₂H₄ from Protonated Methylbenzenes—Implications to the Methanol-to-Hydrocarbons (MTH) Process. *Eur. J. Mass Spectrom.*, 2009. **15** (2): S. 167-181.
266. Sassi, A., et al., Methylbenzene Chemistry on Zeolite HBeta: Multiple Insights into Methanol-to-Olefin Catalysis. *J. Phys. Chem. B*, 2002. **106** (9): S. 2294-2303.
267. Seiler, M., et al., Direct Evidence for a Catalytically Active Role of the Hydrocarbon Pool Formed on Zeolite H-ZSM-5 During the Methanol-to-Olefin Conversion. *Catal. Lett.*, 2003. **88** (3): S. 187-191.
268. Xu, T., et al., Synthesis of a Benzenium Ion in a Zeolite with Use of a Catalytic Flow Reactor. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998. **120** (16): S. 4025-4026.
269. Lesthaeghe, D., et al., Theoretical Insights on Methylbenzene Side-Chain Growth in ZSM-5 Zeolites for Methanol-to-Olefin Conversion. *Chem. – Eur. J.*, 2009. **15** (41): S. 10803-10808.
270. Liang, T., et al., Conversion of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite: Reaction Pathway Is Related to the Framework Aluminum Siting. *ACS Catal.*, 2016. **6** (11): S. 7311-7325.
271. Teketel, S., et al., Shape-Selective Conversion of Methanol to Hydrocarbons Over 10-Ring Unidirectional-Channel Acidic H-ZSM-22. *ChemCatChem*, 2009. **1** (1): S. 78-81.
272. Dyballa, M., et al., Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22. *Appl. Catal., A*, 2016. **510**: S. 233-243.
273. Dyballa, M., et al., Post-synthetic improvement of H-ZSM-22 zeolites for the methanol-to-olefin conversion. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016. **233**: S. 26-30.
274. del Campo, P., et al., Impact of post-synthetic treatments on unidirectional H-ZSM-22 zeolite catalyst: Towards improved clean MTG catalytic process. *Catal. Today*, 2018. **299**: S. 135-145.
275. Ahn, J. H., Temel, B., und Iglesia, E., Selective Homologation Routes to 2,2,3-Trimethylbutane on Solid Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009. **48** (21): S. 3814-3816.
276. Simonetti, D. A., Ahn, J. H., und Iglesia, E., Mechanistic details of acid-catalyzed reactions and their role in the selective synthesis of triptane and isobutane from dimethyl ether. *J. Catal.*, 2011. **277** (2): S. 173-195.
277. Bibby, D. M., et al., Coke formation in zeolite ZSM-5. *J. Catal.*, 1986. **97** (2): S. 493-502.
278. Kern, C. und Jess, A., Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren. *Chem. Ing. Tech.*, 2006. **78** (8): S. 1033-1048.
279. Dejaifve, P., et al., Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite, and mordenite zeolites: A comparative study of the formation and stability of coke deposits. *J. Catal.*, 1981. **70** (1): S. 123-136.
280. Behrsing, T., Jaeger, H., und Sanders, J. V., Coke deposits on H-ZSM-5 zeolite. *Appl. Catal.*, 1989. **54** (1): S. 289-302.
281. Sexton, B. A., Hughes, A. E., und Bibby, D. M., An XPS study of coke distribution on ZSM-5. *J. Catal.*, 1988. **109** (1): S. 126-131.
282. Benito, P. L., et al., Deposition and Characteristics of Coke over a H-ZSM5 Zeolite-Based Catalyst in the MTG Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996. **35** (11): S. 3991-3998.
283. Müller, S., et al., Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins. *J. Catal.*, 2015. **325**: S. 48-59.
284. Mores, D., et al., Coke Formation during the Methanol-to-Olefin Conversion: In Situ Microspectroscopy on Individual H-ZSM-5 Crystals with Different Brønsted Acidity. *Chem. – Eur. J.*, 2011. **17** (10): S. 2874-2884.
285. Schulz, H. und Wei, M., Pools and Constraints in Methanol Conversion to Olefins and Fuels on Zeolite HZSM5. *Top. Catal.*, 2014. **57** (6): S. 683-692.
286. Schulz, H. und Wei, M., Deactivation and thermal regeneration of zeolite HZSM-5 for methanol conversion at low temperature (260–290°C). *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999. **29** (1): S. 205-218.
287. Bleken, F., et al., Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011. **13** (7): S. 2539-2549.
288. Schulz, H., Siwei, Z., und Kusterer, H., Autocatalysis, Retardation, Reanimation and Deactivation during Methanol Conversion on Zeolite HZSM5, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Inui, T., Namba, S., und Tatsumi, T., Hrsg. 1991, Elsevier. S. 281-290.
289. Ione, K. G., Echevskii, G. V., und Nosyreva, G. N., Study of stability and selectivity of catalytic action of ZSM-type zeolites in methanol transformation. *J. Catal.*, 1984. **85** (1): S. 287-294.
290. Bleken, F. L., et al., Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons. *J. Catal.*, 2013. **307** (0): S. 62-73.

291. Campbell, S. M., *et al.*, Dealumination of HZSM-5 Zeolites: I. Calcination and Hydrothermal Treatment. *J. Catal.*, 1996. **161** (1): S. 338-349.
292. Campbell, S. M., *et al.*, Dealumination of HZSM-5 Zeolites: II. Methanol to Gasoline Conversion. *J. Catal.*, 1996. **161** (1): S. 350-358.
293. Gayubo, A. G., *et al.*, Role of Reaction-Medium Water on the Acidity Deterioration of a HZSM-5 Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004. **43** (17): S. 5042-5048.
294. Romero, M. D., *et al.*, Acidity modification during the agglomeration of ZSM-5 with montmorillonite. *Microporous Mater.*, 1997. **9** (5): S. 221-228.
295. Huizinga, T., *et al.*, Silica extrudates (Eur. Pat. Appl. 0309048 A1): 1989.
296. Bahri, F., *Extrusion gebundener hierarchischer Zeolithkatalysatoren des Grundtyps H-ZSM-5*. Diplomarbeit, 2016: Fakultät für Chemieingenieurwesen, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen.
297. *Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography*. D6730 - 01 (2016). ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2016.
298. Lundegaard, L. F., Senior Principal Scientist, Haldor Topsøe, *Persönliche E-Mail mit Wodarz, S.*, 24.01.2019.
299. Toby, B. H., *R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?* *Powder Diffr.*, 2006. **21** (1): S. 67-70.
300. Rojo-Gama, D., *et al.*, A Straightforward Descriptor for the Deactivation of Zeolite Catalyst H-ZSM-5. *ACS Catal.*, 2017: S. 8235-8246.
301. Malicki, N., *et al.*, Aluminium triplets in dealuminated zeolites detected by ^{27}Al NMR correlation spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010. **129** (1): S. 100-105.
302. Luo, W., *et al.*, Influence of Levulinic Acid Hydrogenation on Aluminum Coordination in Zeolite-Supported Ruthenium Catalysts: A ^{27}Al 3QMAS Nuclear Magnetic Resonance Study. *ChemPhysChem*, 2018. **19** (4): S. 379-385.
303. Holzinger, J., *et al.*, Distribution of Aluminum over the Tetrahedral Sites in ZSM-5 Zeolites and Their Evolution after Steam Treatment. *J. Phys. Chem. C*, 2018. **122** (27): S. 15595-15613.
304. *Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption*. ISO 15901-3:2007. International Organization for Standardization, Schweiz, 2007.
305. Maletzko, A., *Untersuchung hierarchischer Zeolithe mittels Ar-Physisorptionsmessungen*. Bachelor Thesis, 2017: Fakultät für Chemieingenieurwesen, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen.
306. Rouquerol, J., Llewellyn, P., und Rouquerol, F., *Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?* *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007. **160**: S. 49-56.
307. *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method*. ISO 9277:2010. International Organization for Standardization, ISO, Schweiz, 2010.
308. Mastrorarde, D. N. und Held, S. R., *Automated tilt series alignment and tomographic reconstruction in IMOD*. *J. Struct. Biol.*, 2017. **197** (2): S. 102-113.
309. Vetter, P. M., *Massenspektrometrische Bestimmung der Säurezentren von H-ZSM-5-Katalysatoren mit Hilfe von NH_3 - und Isopropylamin-TPD*. Master Thesis, 2019: Fakultät für Chemieingenieurwesen, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen.
310. Niwa, M., Iwamoto, M., und Segawa, K.-i., *Temperature-Programmed Desorption of Ammonia on Zeolites. Influence of the Experimental Conditions on the Acidity Measurement*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986. **59** (12): S. 3735-3739.
311. Griffin, M. B., *et al.*, An investigation into support cooperativity for the deoxygenation of guaiacol over nanoparticle Ni and Rh_2P . *Catal. Sci. Technol.*, 2017. **7** (14): S. 2954-2966.
312. Li, H., *et al.*, Effective bulk and surface temperatures of the catalyst bed of FT-IR cells used for in situ and operando studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013. **15** (19): S. 7321-7327.
313. Emeis, C. A., *Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts*. *J. Catal.*, 1993. **141** (2): S. 347-354.
314. *Chemistry WebBook: Dimethyl ether - Phase change data*. NIST, Zugriff 14.08.2019. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115106&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>.
315. Janssens, T. V. W., *A new approach to the modeling of deactivation in the conversion of methanol on zeolite catalysts*. *J. Catal.*, 2009. **264** (2): S. 130-137.
316. Slaby, N. A., *Untersuchung der Umsetzung von Dimethylether zu benzine geeigneten Kohlenwasserstoffen an hierarchischen Zeolithformkörpern des Grundtyps H-ZSM-5*. Bachelor Thesis, 2017: Fakultät für Chemieingenieurwesen, Karlsruher Institut für Technologie, Eggenstein-Leopoldshafen.
317. Serrano, D. P., *et al.*, Influence of the calcination treatment on the catalytic properties of hierarchical ZSM-5. *Catal. Today*, 2012. **179** (1): S. 91-101.
318. Borade, R., *et al.*, Characterization of Acidity in ZSM-5 Zeolites: An X-ray Photoelectron and IR Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem.*, 1990. **94** (15): S. 5989-5994.

319. Kellberg, L., Linsten, M., und Jakobsen, H. J., $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ cross-polarization and ultrahigh-speed ^{27}Al MAS NMR spectroscopy in the characterization of USY zeolites. *Chem. Phys. Lett.*, 1991. **182** (2): S. 120-126.
320. Selli, E. und Forni, L., *Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999. **31** (1): S. 129-140.
321. Zaera, F., *New advances in the use of infrared absorption spectroscopy for the characterization of heterogeneous catalytic reactions*. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. **43** (22): S. 7624-7663.
322. Kiricsi, I., et al., *Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and ^{27}Al NMR Spectroscopic Study*. *J. Phys. Chem.*, 1994. **98** (17): S. 4627-4634.
323. Brand, H. V., Redondo, A., und Hay, P. J., *Theoretical studies of CO adsorption on H-ZSM-5 and hydrothermally treated H-ZSM-5*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997. **121** (1): S. 45-62.
324. Vimont, A., Thibault-Starzyk, F., und Lavalley, J. C., *Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite*. *J. Phys. Chem. B*, 2000. **104** (2): S. 286-291.
325. Gorte, R. J., *What do we know about the acidity of solid acids?* *Catal. Lett.*, 1999. **62** (1): S. 1-13.
326. Lónyi, F. und Valyon, J., *On the interpretation of the NH_3 -TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001. **47** (2-3): S. 293-301.
327. Rodríguez-González, L., et al., *The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH_3 -TPD and ^{27}Al -MAS-NMR spectroscopy*. *Appl. Catal., A*, 2007. **328** (2): S. 174-182.
328. Demmin, R. A. und Gorte, R. J., *Design parameters for temperature-programmed desorption from a packed bed*. *J. Catal.*, 1984. **90** (1): S. 32-39.
329. Sadowska, K., Góra-Marek, K., und Datka, J., *Hierarchical zeolites studied by IR spectroscopy: Acid properties of zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide*. *Vib. Spectrosc.*, 2012. **63**: S. 418-425.
330. Nakai, K., et al., *High resolution adsorption isotherms of N_2 and Ar for nonporous silicas and MFI zeolites*. *Adsorption*, 2007. **13** (3): S. 351-356.
331. Thommes, M., Mitchell, S., und Perez-Ramirez, J., *Surface and Pore Structure Assessment of Hierarchical MFI Zeolites by Advanced Water and Argon Sorption Studies*. *J. Phys. Chem. C*, 2012. **116** (35): S. 18816-18823.
332. Boumaza, A., et al., *Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study*. *J. Solid State Chem.*, 2009. **182** (5): S. 1171-1176.
333. *AEROSIL[®] - Fumed Silica - Technical Overview*. 2015, Evonik Resource Efficiency GmbH: Hanau-Wolfgang.
334. Baerns, M., et al., *Technische Chemie*Ausgabe. 2014: Wiley.
335. Wen, C.-J. und Fan, L.-T., *Models for flow systems and chemical reactors*Ausgabe. *Chem. Process. Eng.* Vol. 3. 1975, New York, USA: Dekker.
336. Fuller, E. N., Ensley, K., und Giddings, J. C., *Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections*. *J. Phys. Chem.*, 1969. **73** (11): S. 3679-3685.
337. Riazi, M. R. und Whitson, C. H., *Estimating diffusion coefficients of dense fluids*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993. **32** (12): S. 3081-3088.
338. Kleiber, M. und Joh, R., *D1 Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften*, in *VDI-Wärmeatlas*. 2013, Springer: Berlin, Heidelberg. S. 137-174.
339. Lange, N. A., *Langes handbook of chemistry*. 15. Ausgabe, Hrsg. Dean, J. A. 1999, New York, USA [u.a.]: McGraw-Hill.
340. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., und O'Connell, J. P., *The properties of gases and liquids*Ausgabe. 2001: McGraw-Hill.
341. Mears, D. E., *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1971. **10** (4): S. 541-547.
342. Gierman, H., *Design of laboratory hydrotreating reactors: Scaling Down of Trickle-flow Reactors*. *Appl. Catal.*, 1988. **43** (2): S. 277-286.
343. Ergun, S. und Orning, A. A., *Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds*. *Ind. Eng. Chem.*, 1949. **41** (6): S. 1179-1184.
344. Rase, H. F., *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics: Gas-Phase Reactions*Ausgabe. 1990, Stoneham, MA, USA: Butterworth Publishers.
345. Stewart, R. B. und Jacobsen, R. T., *Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989. **18** (2): S. 639-798.
346. Yin, J. und Wu, J., *Gas phase PVT properties and second virial coefficients of dimethyl ether*. *Fluid Phase Equilib.*, 2010. **298** (2): S. 298-302.
347. Ihmels, E. C. und Lemmon, E. W., *Experimental densities, vapor pressures, and critical point, and a fundamental equation of state for dimethyl ether*. *Fluid Phase Equilib.*, 2007. **260** (1): S. 36-48.
348. *D2 Stoffwerte von bedeutenden reinen Fluiden*, in *VDI-Wärmeatlas*. 2013, Springer: Berlin, Heidelberg. S. 175-356.

ANHANG

A.1 Auslegung des Rohrreaktors der Versuchsanlage

Im Folgenden wird das Vorgehen der Dimensionierung des Festbettreaktors der Versuchsanlage erläutert. Dieser ist als PFR für die Testung von Katalysatorextrudaten ausgelegt, d. h. unter Berücksichtigung der axialen Dispersion, des Druckverlustes, sowie der mechanischen Beanspruchung des Reaktorrohrs durch Temperatur und Druck.

A.1.1 Axiale Dispersion in der Reaktoreinlaufzone

Das Dispersionsmodell ist ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung von Verweilzeitverteilungen in realen Strömungsrohrreaktoren [334]. Es beschreibt Abweichungen von idealer Pfropfenströmung bei idealer Vermischung über den Rohrquerschnitt (Vernachlässigbarkeit radialer Gradienten) hervorgerufen durch axiale Dispersion, d.h. Mischungsvorgänge entlang der Strömungsachse. Diese sind bedingt durch molekulare Diffusion, deren Einfluss üblicherweise vernachlässigbar ist, turbulente Geschwindigkeitsschwankungen und Wirbelbildung. Dazu wird der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} als Modellparameter eingeführt. Dessen Einfluss kann mittels der Bodenstein-Zahl Bo , welche das Verhältnis aus konvektivem Stofftransport und axialer Dispersion als dimensionslose Kennzahl erfasst, durch Gleichung (A.1) abgeschätzt werden.

$$Bo = \frac{u_{LR} \cdot L}{D_{ax}} \quad (A.1)$$

Hierbei ist L die Länge des Strömungsrohrs und u_{LR} die Leerrohrgeschwindigkeit. Letztere berechnet sich aus dem bei Betriebstemperatur T_R und -druck p in den Reaktor eintretenden Volumenstrom \dot{V} , bzw. dem Massenstrom \dot{m} dividiert durch die entsprechende Dichte ρ , und dem Strömungsquerschnitt des Rohrs A_R (Gleichung (A.2)).

$$u_{LR} = \frac{\dot{V}(p, T_R)}{A_R} = \frac{\dot{m}}{\rho(p, T_R) \cdot A_R} \quad (A.2)$$

Außerdem steht die Bodenstein-Zahl mit der axialen Péclet-Zahl Pe_{ax} wie folgt im Zusammenhang (Gleichung (A.3)).

$$Bo = Pe_{ax} \cdot \frac{L}{d_{pt}} \quad (A.3)$$

Für gasdurchströmte Schüttungen ist d_{pt} dabei der mittlere hydraulische Durchmesser der eingesetzten Feststoffpartikeln. Pe_{ax} lässt sich hierfür bei bekannter Dichte ρ und dynamischer Viskosität η des Fluides auch mit der Partikel-Reynoldszahl Re_{pt} und der Schmidt-Zahl Sc im Bereich $0,008 < Re_{pt} < 400$ und $0,28 < Sc < 2,2$ annähern (Gleichungen (A.4) – (A.6)) [335].

$$Pe_{ax} = \left(\frac{0,3}{Re_{pt} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{pt} \cdot Sc}} \right)^{-1} \quad (A.4)$$

$$Re_{pt} = \frac{u_{LR} \cdot \rho \cdot d_{pt}}{\eta} \quad (A.5)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{12}} \quad (A.6)$$

Außerdem muss für den charakteristischen Durchmesser d_c des Strömungsrohrs gelten $d_c / d_{pt} > 15$, um Wandeffekte der Bettporosität vernachlässigen zu können. Für ein Strömungsrohr mit innerem Durchmesser d_R und mittig axial eingebrachtem Thermoelementführungsrohr mit äußerem Durchmesser d_T (ringförmiger Strömungsquerschnitt) ist d_c der Abstand zwischen der inneren Wand des Strömungsrohrs und der äußeren Wand des Führungsrohrs (Gleichung (A.7)).

$$d_c = \frac{d_R - d_T}{2} \quad (\text{A.7})$$

Nimmt die Bodenstein-Zahl Werte größer 100 an, so ist die Verweilzeitverteilung ausreichend eng, d.h. der Einfluss der axialen Dispersion hinreichend klein, um für die Auslegung eines Reaktors das Modell des idealen Strömungsrohrs (PFR) anzuwenden. Dementsprechend kann die Mindestlänge der Einlaufzone $L_{EZ,\min}$ des Reaktors, die zur Ausbildung einer idealen Pfropfenströmung vor dem eigentlichen Katalysatorbett notwendig ist, nach Gleichung (A.8) berechnet werden. Diese Länge ist abhängig von der Reaktor- und Füllkörpergeometrie sowie von den Eigenschaften des strömenden Fluides.

$$L_{EZ,\min} = 100 \cdot \frac{D_{ax}}{u_{LR}} = 100 \cdot \frac{d_{pt}}{Pe_{ax}} = 100 \cdot d_{pt} \cdot \left(\frac{0,3}{Re_{pt} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{pt} \cdot Sc}} \right) \quad (\text{A.8})$$

Die hierfür benötigten Stoffeigenschaften (η und ρ) bei den für den DTG-Prozess erforderlichen Drücken und Temperaturen werden für die hier betrachteten Mischungen des Trägergases Ar mit variierenden Anteilen des Edukts DME mit der chemischen Simulationssoftware ASPEN berechnet (s. Tabelle A.6 und Tabelle A.7). Als Grundlage der Kalkulation wird hierbei die unmodifizierte, kubische Zustandsgleichung nach Peng-Robinson gewählt⁸¹. Der binäre Diffusionskoeffizient D_{12} wird zunächst jeweils für atmosphärischen Druck mit der Fuller-Gleichung berechnet (Gleichung (A.9)) [336]. Die für die Berechnung benötigten Stoffkonstanten sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

$$D_{12}(1,013 \text{ bar}, T_R) = \frac{0,00143}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{T_R}{K} \right)^{1,75} \cdot \frac{\left[\left(\frac{\tilde{M}_1}{\text{g/mol}} \right)^{-1} + \left(\frac{\tilde{M}_2}{\text{g/mol}} \right)^{-1} \right]^{1/2}}{1,01325 \cdot (v_{D,1}^{1/3} + v_{D,2}^{1/3})^2} \quad (\text{A.9})$$

Danach erfolgt die Berechnung des Diffusionskoeffizienten für $p > 1,013$ bar und unterschiedliche Zusammensetzungen (molare Anteile \tilde{y}_i) durch Anwendung der Gleichungen (A.10) – (A.13) (s. Tabelle A.8) [337].

$$D_{12}(p, T_R) = D_{12}(1,013 \text{ bar}, T_R) \cdot 1,07 \cdot \frac{\rho(1,013 \text{ bar}, T_R)}{\rho(p, T_R)} \cdot \left(\frac{\eta(p, T_R)}{\eta(1,013 \text{ bar}, T_R)} \right)^{B+C \cdot p/p_C} \quad (\text{A.10})$$

Mit

$$B = -0,27 - 0,38 \cdot (\tilde{y}_1 \cdot \omega_1 + \tilde{y}_2 \cdot \omega_2) \quad (\text{A.11})$$

$$C = -0,05 + 0,1 \cdot (\tilde{y}_1 \cdot \omega_1 + \tilde{y}_2 \cdot \omega_2) \quad (\text{A.12})$$

$$p_C = \tilde{y}_1 \cdot p_{C,1} + \tilde{y}_2 \cdot p_{C,2} \quad (\text{A.13})$$

Hierfür werden zusätzlich die Molmassen \tilde{M}_i , molaren Diffusionsvolumina $v_{D,i}$, azentrischen Faktoren ω_i und kritischen Drücke $p_{C,i}$ der Komponenten benötigt (s. Tabelle A.1).

⁸¹ Für eine Validierung der Ergebnisse der Simulationsmethode siehe Abschnitt A.1.6.

Tabelle A.1: Stoffdaten von Argon und DME, die zur Abschätzung des Einflusses der axialen Dispersion benötigt werden [338-340]

Bezeichnung	Größe	Einheit	Stoff	
			Argon	DME
Summenformel			Ar	C ₂ H ₆ O
Molmasse	\tilde{M}_i	g mol ⁻¹	39,95	46,07
Kritische Temperatur	T_C	°C	-122,46	127,15
Kritischer Druck	p_C	bar	48,63	53,41
Kritische Dichte	ρ_C	kg m ⁻³	536	277
Azentrischer Faktor	ω	-	-0,002	0,188
Molares Diffusionsvolumen	v_D	-	16,20	51,77

Aus Gleichung (A.8) ist ersichtlich, dass die Einlaufzone bei gegebenem Reaktorquerschnitt umso länger sein muss, je geringer die Strömungsgeschwindigkeit (bzw. der Volumenstrom) des strömenden Fluides bei gleichbleibender Temperatur und konstantem Druck ist. Im vorliegenden Anwendungsfall wird der Gasvolumenstrom des in den Reaktor eingehenden Gemisches aus Argon und DME verringert, wenn der DME-Anteil darin bei konstanter $WHSV$ vergrößert wird. Das bedeutet, der Massenstrom an DME wird im Verhältnis zur eingesetzten Katalysatormasse konstant gehalten, während der Argon-Strom angepasst wird, um den gewünschten DME-Anteil zu erreichen. Bei der hier vorgestellten Berechnung der maximal erforderlichen Mindestbettlänge wird daher ein Anteil von 30 % mol/mol DME und ein DME-Massenstrom von 5 g h⁻¹ entsprechend einer $WHSV$ bei von 1 g g⁻¹ h⁻¹ bei einer eingesetzten Katalysatormenge von 5 g verwendet. Die Einlaufzone besteht aus einer Zufallsschüttung aus SiC-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 250 µm. Der Innendurchmesser des Reaktors ist 16 mm und der Außendurchmesser des Thermoelementführungsrohres 1/16 Zoll (vgl. Tabelle A.2). Die Ergebnisse dieser Auslegungsrechnungen sind für verschiedene Temperaturen und Drücke in Tabelle A.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Einlaufzone für die bei den geplanten Untersuchungen zum Einsatz kommende Maximalkonzentration und den minimal verwendeten Massenstrom an DME eine Länge von mindestens 5,6 cm haben muss, um den Einfluss der axialen Dispersion vernachlässigen zu können.

Tabelle A.2: Geometrische Abmessungen des auszulegenden Reaktors, die zur Abschätzung des Einflusses der axialen Dispersion benötigt werden

Bezeichnung	Größe	Einheit	Wert
Partikeldurchmesser SiC-Füllkörper	d_{Pt}	m	0,25 x 10 ⁻³
Innendurchmesser Reaktor	d_R	m	16,0 x 10 ⁻³
Außendurchmesser Thermoelementführungsrohr	d_T	m	1,59 x 10 ⁻³
Charakteristischer Durchmesser Reaktor	d_C	m	6,71 x 10 ⁻³
Verhältnis charakteristischer Durchmesser zu Partikeldurchmesser	d_C / d_{Pt}	-	28,83
Strömungsquerschnitt Reaktor	A_R	m ²	199 x 10 ⁻⁶

Tabelle A.3: Größen zur Bestimmung der mindestens benötigten Bettlänge zur Ausbildung einer idealen Pfropfenströmung aus einem Gemisch von Argon mit 30 % mol/mol DME ($5 \text{ g}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1}$) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf Basis des Dispersionsmodells ($Bo > 100$). Verwendete Stoffdaten und geometrische Abmessungen s. Tabelle A.1 und Tabelle A.3, sowie Tabelle A.6 bis Tabelle A.8.

Größe	Einheit	p (bar)				
		1	23	45	77	90
$T_R = 350 \text{ °C}$						
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$5,206 \times 10^{-6}$	$0,226 \times 10^{-6}$	$0,116 \times 10^{-6}$	$0,068 \times 10^{-6}$	$0,058 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,0262	0,0011	0,0006	0,0003	0,0003
Re_{Pt}	-	0,166	0,164	0,163	0,160	0,159
Sc	-	0,922	0,872	0,883	0,901	0,911
Pe_{ax}	-	0,504	0,473	0,474	0,477	0,479
$L_{\text{EL,min}}$	m	0,050	0,053	0,053	0,052	0,052
$T_R = 375 \text{ °C}$						
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$5,416 \times 10^{-6}$	$0,235 \times 10^{-6}$	$0,120 \times 10^{-6}$	$0,071 \times 10^{-6}$	$0,060 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,0272	0,0012	0,0006	0,0004	0,0003
Re_{Pt}	-	0,161	0,159	0,158	0,156	0,155
Sc	-	0,923	0,871	0,882	0,899	0,908
Pe_{ax}	-	0,490	0,459	0,461	0,463	0,464
$L_{\text{EL,min}}$	m	0,051	0,054	0,054	0,054	0,054
$T_R = 400 \text{ °C}$						
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$5,625 \times 10^{-6}$	$0,245 \times 10^{-6}$	$0,125 \times 10^{-6}$	$0,073 \times 10^{-6}$	$0,063 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,0283	0,0012	0,0006	0,0004	0,0003
Re_{Pt}	-	0,156	0,155	0,154	0,152	0,151
Sc	-	0,923	0,871	0,880	0,896	0,904
Pe_{ax}	-	0,476	0,446	0,448	0,450	0,451
$L_{\text{EZ,min}}$	m	0,053	0,056	0,056	0,056	0,055

A.1.2 Axiale Dispersion in der Reaktionszone

Findet bei der Strömung eines Fluides durch eine Katalysatorschüttung eine chemische Reaktion statt, so müssen dadurch entstehende Konzentrationsgradienten als zusätzliche Triebkraft der axialen Dispersion berücksichtigt werden. Diesem Effekt wird bei der Berechnung der Bettlänge der Reaktionszone $L_{\text{RZ,min}}$, die mindestens erforderlich ist, um den Einfluss der axialen Dispersion zu vernachlässigen, durch Anwendung des Mears-Kriteriums Rechnung getragen (Gleichung (A.14)) [341].

$$L_{\text{RZ,min}} = 20 \cdot \frac{n \cdot d_{\text{Pt}}}{Pe_{\text{ax}}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (\text{A.14})$$

Der Konzentrationsgradient bezüglich des Edukts wird hier in Form des Umsatzgrades X berücksichtigt. Außerdem geht die Reaktionsordnung n aus einem einfachen Potenzansatz in die Beziehung ein. Dieses Kriterium gilt in der Literatur als konservativ. Nach Gierman sind beispielsweise bereits 40 % dieser Länge ausreichend [342].

Für die Kalkulation werden die Stoffeigenschaften, Geometrien und Stoffströme (d_{Pt} und Pe_{ax}) aus dem Abschnitt A.1.1 verwendet (vgl. Tabelle A.2 und Tabelle A.3). Da die Reaktionsordnung n nicht bekannt ist, wird für diese ein Wert von 1,5 gewählt, was einen ungünstigen Fall darstellt. Außerdem wird mit einem Zielumsatz $X = 0,999$ kalkuliert, wodurch der Einfluss des Konzentrationsgradienten sehr groß und die erforderliche Mindestbettlänge vergrößert wird. Tabelle A.4 stellt die Ergebnisse der Berechnungen dar. Es ist ersichtlich, dass die Reaktionszone bei den gegebenen Bedingungen eine Länge von mindestens 11,6 cm haben muss.

Tabelle A.4: Mindestens benötigte Bettlängen in der Reaktionszone bei Reaktion von einem Gemisch von Argon mit 30 % mol/mol DME ($5 \text{ g}_{\text{DME}} \text{ h}^{-1}$) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf Basis von Gleichung (A.14) ($n = 1,5$, $X = 0,999$). Verwendete Daten s. Tabelle A.3.

$L_{RZ, \min} \text{ (m)}$		$p \text{ (bar)}$			
$T_R \text{ (}^\circ\text{C)}$	1	23	45	77	90
350	0,103	0,110	0,109	0,109	0,108
375	0,106	0,113	0,112	0,112	0,112
400	0,109	0,116	0,116	0,115	0,115

A.1.3 Festlegung der Reaktordimensionen

Insgesamt wird für den Reaktor, inklusive Einlauf- und Reaktionszone, anhand konservativer Kriterien eine Mindestlänge von 17,2 cm für den ungünstigsten Fall ermittelt. Zusätzlich ist für den Reaktor eine Auslaufzone für die Strömung vor dem Reaktorausgang vorgesehen. Das Reaktorrohr wird demnach mit etwa 175 % der Mindestlänge ($L = 30 \text{ cm}$) ausgelegt. Damit ist sichergestellt, dass der Einfluss der axialen Dispersion bei den geplanten Untersuchungen vernachlässigt werden kann.

Für die Wandstärke des Reaktors wird in Rücksprache mit der mechanischen Werkstatt des IKFT ein Wert von 1,5 mm gewählt (Außendurchmesser 19 mm). Das Material ist rost- und säurebeständiger Edelstahl (Mat. Nr. 1.4571). Dadurch ist gewährleistet, dass der Reaktor den thermischen und mechanischen Belastungen einer Maximaltemperatur von $T_{\max} = 460 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Maximaldruck von $p_{\max} = 100 \text{ bar}$ standhält.

A.1.4 Druckverlust im Reaktor

Des Weiteren wird der Druckverlust Δp im Reaktor, der für die verschiedenen Reaktionsbedingungen maximal auftreten kann, abgeschätzt. Dafür wird die Ergun-Gleichung verwendet (Gleichung (A.15)). Diese gilt für Schüttungen der Bettporosität ε im Bereich $1 < Re_{pt} < 10^4$ [343].

$$\Delta p = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \left[3,5 + (1 - \varepsilon) \cdot \frac{300}{Re_{pt}} \right] \cdot \frac{L}{d_{pt}} \cdot \frac{\rho \cdot u_{LR}^2}{2} \quad (\text{A.15})$$

Für rein laminare Strömungen in Schüttungen mit $Re_{pt} < 20$ kann auch die folgende Beziehung (Gleichung (A.16)) angewandt werden, die generell niedrigere Werte für Δp ergibt [334]. Die Abschätzung durch Gleichung (A.15) ist deshalb als eher konservativ zu beurteilen.

$$\Delta p = \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{300}{Re_{pt}} \cdot \frac{L}{d_{pt}} \cdot \frac{\rho \cdot u_{LR}^2}{2} \quad (\text{A.16})$$

Die im Reaktor zur Verbesserung des Wärmeübergangs eingesetzten SiC-Inertpartikeln haben nach Herstellerangaben (ESK-SiC GmbH) eine splittrige Geometrie mit annähernd kubischer Form und vernachlässigbarer Porosität. Zur Vereinfachung werden diese für die Abschätzung des maximal auftretenden Druckverlustes über die Bettlänge ($L = 30 \text{ cm}$) jedoch als kugelförmige Partikel betrachtet. Außerdem wird mit einem Wert der Bettporosität von $\varepsilon = 0,3$ kalkuliert. Dies ist für nicht-komprimierte Zufallsschüttungen aus nicht-sphärischen Partikeln ein sehr niedriger Wert, der zu erhöhten Werten für Δp führt. Im Allgemeinen gilt für Schüttungen kompakter Partikeln ohne Strömungsporen $0,3 \leq \varepsilon \leq 0,46$ [344].

Gleichung (A.15) macht deutlich, dass Δp bei gleichbleibender Temperatur und konstantem Druck sowie gegebener Reaktor- und Partikelgeometrie (vgl. Tabelle A.2) zunimmt, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Fluides steigt bzw. dessen Volumenstrom zunimmt. Für die hier vorgestellte Abschätzung des größtmöglichen Druckverlustes wird daher der in der Anlage maximal mögliche Trägergasstrom ($\dot{V}_{Ar}(1 \text{ bar}, 0 \text{ }^\circ\text{C}) = 500 \text{ mL min}^{-1}$, vgl. Tabelle 3.5) mit einem DME-Anteil von 30 % mol/mol entsprechend einem DME-Massenstrom von $24,2 \text{ g h}^{-1}$ kombiniert. Tabelle A.5 fasst die Ergebnisse der Berechnungen zusammen. Es ist ersichtlich, dass der relative Druckverlust $\Delta p/p$ über das Festbett bei

einer Reaktionsführung bei atmosphärischem Druck für die betrachteten Strömungsbedingungen sehr hohe Werte von etwa 60 % erreicht. Für Festbetten in industriellen Anlagen gilt für diesen Parameter ein Richtwert von maximal 10 % [344]. Bei erhöhten Reaktionsdrücken liegt $\Delta p/p$ hingegen aufgrund der Kompression des Gasvolumenstroms und der damit einhergehenden Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit bei Werten weit unter 1 % und ist deshalb in jedem Fall als unproblematisch zu beurteilen. Um $\Delta p/p$ bei Versuchen mit $p = 1,013$ bar auf unkritische Werte zu senken, kann bei konstanter *Feed*-Zusammensetzung und *WHSV* die eingesetzte Katalysatormasse im Festbett verringert werden. Das heißt, das Verhältnis aus DME-Massenstrom zu eingesetzter Katalysatormasse wird bei der Einstellung der Versuchsbedingungen konstant gehalten, während Letztere in Abstimmung mit dem nötigen Volumenstrom des DME-Argon-Gemischs (gleichbleibender DME-Anteil) so gewählt wird, dass rechnerisch Werte unter 5 % für $\Delta p/p$ ($\Delta p < 50,7$ mbar) erreicht werden.

Tabelle A.5: Größen zur Abschätzung des maximalen Druckverlusts im Extrudatreaktor (Betlänge $L = 30$ cm) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Berechnung mit Gleichung (A.15) für ein Gemisch von Argon mit 30 % mol/mol DME ($\dot{V}_{Ar}(1 \text{ bar}, 0 \text{ °C}) = 500 \text{ mL min}^{-1}$). Verwendete Stoffdaten und geometrische Abmessungen s. Tabelle A.1 und Tabelle A.2, sowie Tabelle A.6 und Tabelle A.8.

Größe	Einheit	p (bar)				
		1,013	23	45	77	90
$T_R = 350 \text{ °C}$						
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$25,23 \times 10^{-6}$	$1,096 \times 10^{-6}$	$0,560 \times 10^{-6}$	$0,328 \times 10^{-6}$	$0,281 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,1267	0,0055	0,0028	0,0016	0,0014
Re_{Pt}	-	0,802	0,795	0,788	0,776	0,770
Sc	-	0,922	0,872	0,883	0,901	0,911
Pe_{ax}	-	2,054	1,961	1,966	1,973	1,979
Δp	mbar	534,7	23,4	12,1	7,2	6,2
$\Delta p/p$	%	52,78	0,10	0,03	0,02	0,01
$T_R = 375 \text{ °C}$						
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$26,25 \times 10^{-6}$	$1,141 \times 10^{-6}$	$0,584 \times 10^{-6}$	$0,342 \times 10^{-6}$	$0,293 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,1318	0,0057	0,0029	0,0017	0,0015
Re_{Pt}	-	0,779	0,773	0,766	0,755	0,750
Sc	-	0,923	0,871	0,882	0,899	0,908
Pe_{ax}	-	2,012	1,920	1,924	1,931	1,936
Δp	mbar	572,8	25,1	13,0	7,7	6,6
$\Delta p/p$	%	56,53	0,11	0,03	0,02	0,01
$T_R = 400 \text{ °C}$						
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$27,26 \times 10^{-6}$	$1,186 \times 10^{-6}$	$0,607 \times 10^{-6}$	$0,356 \times 10^{-6}$	$0,305 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,1369	0,0060	0,0031	0,0018	0,0015
Re_{Pt}	-	0,757	0,751	0,745	0,735	0,731
Sc	-	0,923	0,871	0,880	0,896	0,904
Pe_{ax}	-	1,972	1,880	1,884	1,890	1,894
Δp	mbar	611,8	26,8	13,8	8,2	7,1
$\Delta p/p$	%	60,38	0,12	0,03	0,02	0,01

A.1.5 Berechnete Stoffeigenschaften von DME/Ar-Gemischen

Tabelle A.6: Dichte ρ von Mischungen von Argon mit DME in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung, berechnet in ASPEN auf Basis der unmodifizierten kubischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson.

ρ (kg m ⁻³)		\tilde{y}_{DME} (mol mol ⁻¹)						
p (bar)	T (°C)	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0,00
1	350	0,81	0,80	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77
	375	0,78	0,77	0,76	0,76	0,75	0,75	0,74
	400	0,75	0,74	0,74	0,73	0,72	0,72	0,71
23	350	18,57	18,41	18,25	18,10	17,95	17,80	17,66
	375	17,83	17,68	17,54	17,39	17,25	17,11	16,97
	400	17,16	17,01	16,88	16,74	16,60	16,47	16,34
30 ^a	350	24,20	23,96	23,72	23,50	23,28	23,08	22,87
	375	23,21	22,99	22,77	22,57	22,36	22,17	21,98
	400	22,31	22,10	21,90	21,71	21,52	21,34	21,16
45	350	36,33	35,99	35,65	35,32	35,00	34,70	34,40
	375	34,86	34,54	34,23	33,92	33,63	33,34	33,06
	400	33,51	33,21	32,92	32,64	32,36	32,09	31,82
77	350	62,08	61,41	60,77	60,16	59,57	59,01	58,47
	375	59,50	58,89	58,30	57,74	57,20	56,68	56,18
	400	57,14	56,58	56,04	55,52	55,02	54,54	54,07
90	350	72,49	71,68	70,90	70,16	69,45	68,78	68,15
	375	69,45	68,71	68,00	67,33	66,68	66,07	65,48
	400	66,67	66,00	65,35	64,73	64,14	63,57	63,02

^aDie Werte bei $p = 30$ bar wurden durch lineare Regression der übrigen Dichtewerte als Funktion des Drucks berechnet.

Tabelle A.7: Dynamische Viskosität η von Mischungen von Argon mit DME in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung, berechnet in ASPEN auf Basis der unmodifizierten kubischen Zustandsgleichung nach Peng-Robinson.

η (kg m ⁻¹ s ⁻¹)		\tilde{y}_{DME} (mol mol ⁻¹)						
p (bar)	T (°C)	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0,00
1	350	3,19 x 10 ⁻⁵	3,31 x 10 ⁻⁵	3,43 x 10 ⁻⁵	3,57 x 10 ⁻⁵	3,70 x 10 ⁻⁵	3,85 x 10 ⁻⁵	4,00 x 10 ⁻⁵
	375	3,28 x 10 ⁻⁵	3,41 x 10 ⁻⁵	3,54 x 10 ⁻⁵	3,67 x 10 ⁻⁵	3,81 x 10 ⁻⁵	3,96 x 10 ⁻⁵	4,11 x 10 ⁻⁵
	400	3,38 x 10 ⁻⁵	3,50 x 10 ⁻⁵	3,64 x 10 ⁻⁵	3,77 x 10 ⁻⁵	3,92 x 10 ⁻⁵	4,07 x 10 ⁻⁵	4,22 x 10 ⁻⁵
23	350	3,21 x 10 ⁻⁵	3,33 x 10 ⁻⁵	3,46 x 10 ⁻⁵	3,59 x 10 ⁻⁵	3,73 x 10 ⁻⁵	3,87 x 10 ⁻⁵	4,01 x 10 ⁻⁵
	375	3,31 x 10 ⁻⁵	3,43 x 10 ⁻⁵	3,56 x 10 ⁻⁵	3,69 x 10 ⁻⁵	3,83 x 10 ⁻⁵	3,98 x 10 ⁻⁵	4,13 x 10 ⁻⁵
	400	3,40 x 10 ⁻⁵	3,53 x 10 ⁻⁵	3,66 x 10 ⁻⁵	3,80 x 10 ⁻⁵	3,94 x 10 ⁻⁵	4,09 x 10 ⁻⁵	4,24 x 10 ⁻⁵
30 ^a	350	3,22 x 10 ⁻⁵	3,34 x 10 ⁻⁵	3,47 x 10 ⁻⁵	3,60 x 10 ⁻⁵	3,73 x 10 ⁻⁵	3,88 x 10 ⁻⁵	4,02 x 10 ⁻⁵
	375	3,32 x 10 ⁻⁵	3,44 x 10 ⁻⁵	3,57 x 10 ⁻⁵	3,70 x 10 ⁻⁵	3,84 x 10 ⁻⁵	3,99 x 10 ⁻⁵	4,14 x 10 ⁻⁵
	400	3,41 x 10 ⁻⁵	3,54 x 10 ⁻⁵	3,67 x 10 ⁻⁵	3,80 x 10 ⁻⁵	3,95 x 10 ⁻⁵	4,10 x 10 ⁻⁵	4,25 x 10 ⁻⁵
45	350	3,24 x 10 ⁻⁵	3,36 x 10 ⁻⁵	3,49 x 10 ⁻⁵	3,62 x 10 ⁻⁵	3,75 x 10 ⁻⁵	3,89 x 10 ⁻⁵	4,03 x 10 ⁻⁵
	375	3,34 x 10 ⁻⁵	3,46 x 10 ⁻⁵	3,59 x 10 ⁻⁵	3,72 x 10 ⁻⁵	3,86 x 10 ⁻⁵	4,00 x 10 ⁻⁵	4,15 x 10 ⁻⁵
	400	3,43 x 10 ⁻⁵	3,55 x 10 ⁻⁵	3,68 x 10 ⁻⁵	3,82 x 10 ⁻⁵	3,96 x 10 ⁻⁵	4,11 x 10 ⁻⁵	4,26 x 10 ⁻⁵
77	350	3,29 x 10 ⁻⁵	3,41 x 10 ⁻⁵	3,53 x 10 ⁻⁵	3,66 x 10 ⁻⁵	3,79 x 10 ⁻⁵	3,93 x 10 ⁻⁵	4,07 x 10 ⁻⁵
	375	3,39 x 10 ⁻⁵	3,50 x 10 ⁻⁵	3,63 x 10 ⁻⁵	3,76 x 10 ⁻⁵	3,89 x 10 ⁻⁵	4,03 x 10 ⁻⁵	4,18 x 10 ⁻⁵
	400	3,48 x 10 ⁻⁵	3,60 x 10 ⁻⁵	3,72 x 10 ⁻⁵	3,86 x 10 ⁻⁵	4,00 x 10 ⁻⁵	4,14 x 10 ⁻⁵	4,29 x 10 ⁻⁵
90	350	3,32 x 10 ⁻⁵	3,43 x 10 ⁻⁵	3,55 x 10 ⁻⁵	3,68 x 10 ⁻⁵	3,80 x 10 ⁻⁵	3,94 x 10 ⁻⁵	4,08 x 10 ⁻⁵
	375	3,41 x 10 ⁻⁵	3,52 x 10 ⁻⁵	3,65 x 10 ⁻⁵	3,77 x 10 ⁻⁵	3,91 x 10 ⁻⁵	4,05 x 10 ⁻⁵	4,19 x 10 ⁻⁵
	400	3,50 x 10 ⁻⁵	3,62 x 10 ⁻⁵	3,74 x 10 ⁻⁵	3,87 x 10 ⁻⁵	4,01 x 10 ⁻⁵	4,15 x 10 ⁻⁵	4,30 x 10 ⁻⁵

^aDie Werte bei $p = 30$ bar wurden durch lineare Regression der übrigen Dichtewerte als Funktion des Drucks berechnet.

Tabelle A.8: Binäre Diffusionskoeffizienten von Mischungen von Argon mit DME in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung, berechnet nach Fuller et al. und Riazi und Whitson [336, 337].

$D_{\text{Ar,DME}}$ (m ² s ⁻¹)		\tilde{y}_{DME} (mol mol ⁻¹)						
p (bar)	T (°C)	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0,00
1	350	4,28 x 10 ⁻⁵	4,28 x 10 ⁻⁵	4,28 x 10 ⁻⁵	4,28 x 10 ⁻⁵	4,28 x 10 ⁻⁵	4,28 x 10 ⁻⁵	6,78 x 10 ⁻⁵
	375	4,59 x 10 ⁻⁵	4,59 x 10 ⁻⁵	4,59 x 10 ⁻⁵	4,59 x 10 ⁻⁵	4,59 x 10 ⁻⁵	4,59 x 10 ⁻⁵	7,26 x 10 ⁻⁵
	400	4,90 x 10 ⁻⁵	4,90 x 10 ⁻⁵	4,90 x 10 ⁻⁵	4,90 x 10 ⁻⁵	4,90 x 10 ⁻⁵	4,90 x 10 ⁻⁵	7,76 x 10 ⁻⁵
23	350	1,99 x 10 ⁻⁶	1,99 x 10 ⁻⁶	1,99 x 10 ⁻⁶	1,99 x 10 ⁻⁶	1,99 x 10 ⁻⁶	2,00 x 10 ⁻⁶	3,16 x 10 ⁻⁶
	375	2,13 x 10 ⁻⁶	2,13 x 10 ⁻⁶	2,13 x 10 ⁻⁶	2,14 x 10 ⁻⁶	2,14 x 10 ⁻⁶	2,14 x 10 ⁻⁶	3,39 x 10 ⁻⁶
	400	2,28 x 10 ⁻⁶	2,28 x 10 ⁻⁶	2,28 x 10 ⁻⁶	2,28 x 10 ⁻⁶	2,29 x 10 ⁻⁶	2,29 x 10 ⁻⁶	3,62 x 10 ⁻⁶
45	350	1,01 x 10 ⁻⁶	1,01 x 10 ⁻⁶	1,02 x 10 ⁻⁶	1,02 x 10 ⁻⁶	1,02 x 10 ⁻⁶	1,02 x 10 ⁻⁶	1,62 x 10 ⁻⁶
	375	1,09 x 10 ⁻⁶	1,09 x 10 ⁻⁶	1,09 x 10 ⁻⁶	1,09 x 10 ⁻⁶	1,09 x 10 ⁻⁶	1,10 x 10 ⁻⁶	1,74 x 10 ⁻⁶
	400	1,16 x 10 ⁻⁶	1,16 x 10 ⁻⁶	1,17 x 10 ⁻⁶	1,17 x 10 ⁻⁶	1,17 x 10 ⁻⁶	1,17 x 10 ⁻⁶	1,86 x 10 ⁻⁶
77	350	5,89 x 10 ⁻⁷	5,91 x 10 ⁻⁷	5,94 x 10 ⁻⁷	5,96 x 10 ⁻⁷	5,98 x 10 ⁻⁷	5,99 x 10 ⁻⁷	9,51 x 10 ⁻⁷
	375	6,33 x 10 ⁻⁷	6,36 x 10 ⁻⁷	6,38 x 10 ⁻⁷	6,40 x 10 ⁻⁷	6,42 x 10 ⁻⁷	6,43 x 10 ⁻⁷	1,02 x 10 ⁻⁶
	400	6,79 x 10 ⁻⁷	6,81 x 10 ⁻⁷	6,83 x 10 ⁻⁷	6,85 x 10 ⁻⁷	6,86 x 10 ⁻⁷	6,88 x 10 ⁻⁷	1,09 x 10 ⁻⁶
90	350	5,02 x 10 ⁻⁷	5,05 x 10 ⁻⁷	5,07 x 10 ⁻⁷	5,09 x 10 ⁻⁷	5,11 x 10 ⁻⁷	5,13 x 10 ⁻⁷	8,14 x 10 ⁻⁷
	375	5,41 x 10 ⁻⁷	5,43 x 10 ⁻⁷	5,45 x 10 ⁻⁷	5,47 x 10 ⁻⁷	5,49 x 10 ⁻⁷	5,50 x 10 ⁻⁷	8,73 x 10 ⁻⁷
	400	5,80 x 10 ⁻⁷	5,82 x 10 ⁻⁷	5,84 x 10 ⁻⁷	5,86 x 10 ⁻⁷	5,88 x 10 ⁻⁷	5,89 x 10 ⁻⁷	9,33 x 10 ⁻⁷

A.1.6 Validierung der Simulationsergebnisse

Da in der publizierten Literatur zum Zeitpunkt der Durchführung der hier vorgestellten Berechnungen keine experimentellen Daten für η und ρ von Gemischen von Ar mit DME verfügbar waren, werden diese Stoffeigenschaften mit der chemischen Simulationssoftware ASPEN errechnet. Als Basis dient die unmodifizierte Zustandsgleichung nach Peng-Robinson. Um diese berechneten Werte dennoch validieren zu können, werden publizierte Messwerte der Dichten ρ_{exp} der Reinkomponenten DME und Ar mit simulierten Dichten ρ_{calc} für jeweils dieselben Bedingungen verglichen (s. Tabelle A.9). Hierfür werden für Ar jeweils Temperaturen und Drücke gewählt, die mit den Versuchsbedingungen vergleichbar sind. Für DME beschränkt sich der Vergleich aufgrund eines Mangels an experimentellen Dichtedaten auf niedrigere Werte für p und T bis etwa 50 bar und 250 °C. Für Ar betragen die Fehler der Simulation $\Delta\rho_{\text{rel}}$ im Vergleich zu den gemessenen Literaturwerten 0,01 – 0,44 %. Für DME sind diese mit 0,38 – 1,18 % größer. Diese Fehler sind somit nur etwas größer als Unsicherheiten der Messwerte, die im Bereich 0,1 – 0,5 % liegen [345-347]. Die Fehler durch Verwendung von auf diese Weise simulierten Stoffdaten für Gemische von DME und Ar bei den Berechnungen können demnach als vernachlässigbar eingestuft werden.

Tabelle A.9: Vergleich experimentell gemessener Dichten von Ar und DME mit Dichtewerten, die auf der Basis der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson simuliert wurden, in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Messwerte aus [345-347].

Stoff	p (bar)	T (°C)	ρ_{calc} (kg m ⁻³)	ρ_{exp} (kg m ⁻³)	$ \Delta\rho $ (kg m ⁻³)	$ \Delta\rho_{\text{rel}} $ (%)
Ar	1	346,85	0,77482	0,77463	0,00018	0,02
		366,85	0,75060	0,75066	0,00006	0,01
		386,85	0,72785	0,72789	0,00004	0,01
		406,85	0,70643	0,70632	0,00012	0,02
	25	346,85	19,28429	19,26349	0,02080	0,11
		366,85	18,67809	18,65945	0,01864	0,10
		386,85	18,10930	18,09256	0,01674	0,09
		406,85	17,57452	17,55922	0,01530	0,09
	50	346,85	38,37856	38,29208	0,08648	0,23
		366,85	37,16653	37,08838	0,07815	0,21
		386,85	36,03044	35,95939	0,07105	0,20
		406,85	34,96322	34,89832	0,06490	0,19
	100	346,85	75,94100	75,58540	0,35560	0,47
		366,85	73,52847	73,20438	0,32409	0,44
		386,85	71,27059	70,97118	0,29941	0,42
		406,85	69,15242	68,87780	0,27463	0,40
DME	5,0	130,00	7,12	7,09	0,03	0,38
		10,6	15,77	15,69	0,08	0,50
	29,3	130,00	52,21	51,60	0,62	1,18
		200,15	74,75	74,24	0,51	0,68
	50,2	230,15	66,25	65,83	0,42	0,64
		240,15	63,97	63,54	0,43	0,68
		250,15	61,90	61,47	0,43	0,69

A.2 Auslegung des katalytischen Nachverbrenners der Versuchsanlage

Die zur Ausbildung einer idealen Propfenströmung nötige Länge der Einlaufstrecke wird auf Basis des Dispersionsmodells (vgl. Kapitel A.1) auch für den KNV berechnet. Vereinfachend wird hierfür mit einem Betriebsdruck von 1 bar kalkuliert und für das strömende Gas (Mindeststrom bei Normbedingungen $\dot{V}_{\text{Luft,min}}(1 \text{ bar}, 0 \text{ °C}) = 6 \text{ L min}^{-1}$) eine Zusammensetzung identisch mit der modellhaften trockenen Luft aus dem VDI-Wärmeatlas angenommen [348]. Der Wert für v_D zur Abschätzung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Luft D_{Luft} mittels Gleichung (A.10) nach Riazi und Whitson wird der Literatur entnommen [340]. Die nötigen Stoffdaten und geometrischen Abmessungen sind in Tabelle A.10 und Tabelle A.11 aufgeführt. Um den Einfluss von Temperaturgradienten abschätzen zu können, wird die Berechnungen sowohl für eine Betriebstemperatur von 350 °C als auch 400 °C durchgeführt. Tabelle A.12 zeigt die Ergebnisse der Kalkulation. Wie daraus ersichtlich ist, hat $L_{\text{EZ,min}}$ bei den gewählten Bedingungen und Geometrien einen Wert von etwa 8 cm.

Tabelle A.10: Stoffdaten von trockener Luft, die zur Abschätzung des Einflusses der axialen Dispersion in der Einlaufzone des katalytischen Nachverbrenners benötigt werden [340, 348]

Bezeichnung	Größe	Einheit	T (°C)	p (bar)	Wert
Zusammensetzung	\tilde{y}_i	% mol/mol			81,20 N ₂
					20,96 O ₂
					0,92 Ar
Molmasse	\tilde{M}	g mol ⁻¹			28,9586
Molares Diffusionsvolumen	v_D	-			19,7
Dichte	ρ	kg m ⁻³	0	1	1,276
			350	1	0,559
			400	1	0,517
Dynamische Viskosität	η	kg m ⁻¹ s ⁻¹	350	1	3,158 x 10 ⁻⁵
			400	1	3,328 x 10 ⁻⁵
Selbstdiffusionskoeffizient	D_{Luft}	m ² s ⁻¹	350	1	7,079 x 10 ⁻⁵
			400	1	8,102 x 10 ⁻⁵

Tabelle A.11: Geometrische Abmessungen des katalytischen Nachverbrenners, die zur Abschätzung des Einflusses der axialen Dispersion benötigt werden

Bezeichnung	Größe	Einheit	Wert
Partikeldurchmesser SiC	d_{Pt}	m	2,0 x 10 ⁻³
Innendurchmesser Reaktor	d_{R}	m	83,1 x 10 ⁻³
Außendurchmesser Thermoelementführungsrohr	d_{T}	m	3,18 x 10 ⁻³
Charakteristischer Durchmesser Reaktor	d_{C}	m	40,8 x 10 ⁻³
Verhältnis charakteristischer Durchmesser zu Partikeldurchmesser	$d_{\text{C}} / d_{\text{Pt}}$	-	19,98
Strömungsquerschnitt Reaktor	A_{R}	m ²	5,42 x 10 ⁻³

Tabelle A.12: Größen zur Bestimmung der mindestens benötigten Bettlänge zur Ausbildung einer idealen Pfropfenströmung aus trockener Luft ($\dot{V}_{\text{Luft}}(1 \text{ bar}, 0 \text{ °C}) = 6 \text{ L h}^{-1}$) in der Einlaufzone des katalytischen Nachverbrenners bei 350 und 400 °C und einem Druck von 1 bar, berechnet auf Basis des Dispersionsmodells ($Bo > 100$). Verwendete Stoffdaten und geometrische Abmessungen s. Tabelle A.10 und Tabelle A.11.

Größe	Einheit	T_R (°C)	
		350	400
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	$228,4 \times 10^{-6}$	$246,7 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,0421	0,0455
Re_{Pt}	-	1,490	1,414
Sc	-	0,799	0,794
Pe_{ax}	-	2,693	2,623
$L_{\text{EZ,min}}$	m	0,074	0,076

Die Masse des im KNV eingesetzten Pd/Pt- γ - Al_2O_3 -Katalysators m_{Kat} beträgt 1 kg. Diese Menge wird zu drei gleichen Teilen auf drei Schüttungen mit einer Verdünnung von jeweils 67 % v/v, 50 % v/v und 0 % v/v SiC-Partikeln aufgeteilt. Der Katalysator hat nach Herstellerangaben eine Schüttdichte von $\rho_{\text{Bulk}} = 593 \text{ kg m}^{-3}$ (s. Tabelle 3.6). Somit ergibt sich unter Vernachlässigung von Wandeffekten für das benötigte Volumen der Gesamtschüttung V_{RZ} ein Wert von 3,373 L (Gleichung (A.17)). Dies bedeutet bei einem Strömungsquerschnitt von $54,2 \text{ cm}^2$ eine Bettlänge L_{RZ} von 62,2 cm (Gleichung (A.18)). Unter Berücksichtigung der Einlaufzone (reine SiC-Schüttung) mit $L_{\text{EZ,min}} \approx 8 \text{ cm}$ wird der KNV daher mit einer Länge $L = 75 \text{ cm}$ ausgelegt (entsprechend einem Volumen von 4,068 L). Abbildung 3.5 zeigt die Ausgestaltung der Partikelschüttungen im KNV mit Thermoelementführungshülse und Kupfer-Dichtung.

$$V_{\text{RZ}} = \frac{m_{\text{Schüttung}}}{\rho_{\text{Bulk}}} = \frac{1/3 \cdot m_{\text{Katalysator}}}{\rho_{\text{Bulk}}} \left(\frac{1}{1/3} + \frac{1}{1/2} + 1 \right) = 6 \cdot \frac{1/3 \text{ kg}}{593 \text{ kg m}^{-3}} = 3,373 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (\text{A.17})$$

$$L_{\text{RZ}} = \frac{V_{\text{RZ}}}{A_{\text{R}}} = \frac{3,373 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{5,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2} = 0,622 \text{ m} \quad (\text{A.18})$$

Auch für den KNV wird wie schon für den Pelletreaktor (Abschnitt A.1.4) der maximal zu erwartende Wert für Δp über die Bettlänge ($L = 75 \text{ cm}$) mittels Gleichung (A.15) abgeschätzt. Vereinfachend wird hierfür mit einer Strömung trockener Luft mit $\dot{V}_{\text{Luft,max}}(1 \text{ bar}, 0 \text{ °C}) = 10 \text{ L min}^{-1}$ gerechnet und das Katalysatorbett als reine Schüttung kugelförmiger SiC-Partikeln mit $d_{\text{pt}} = 2 \text{ mm}$ und $\varepsilon = 0,3$ betrachtet. Tabelle A.13 zeigt die Ergebnisse dieser Kalkulation. Wie zu erkennen ist, liegt der Maximalwert für $\Delta p/p$ bei 1,34 %. Der Druckverlust über die Schüttung im KNV kann somit in jedem Fall als unproblematisch beurteilt werden [344].

Tabelle A.13: Größen zur Abschätzung des maximalen Druckverlusts im katalytischen Nachverbrenner (Bettlänge $L = 75 \text{ cm}$, $\varepsilon = 0,3$) bei $p = 1 \text{ bar}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Berechnung mit Gleichung (A.15) für eine Strömung trockener Luft ($\dot{V}_{\text{Luft}}(1 \text{ bar}, 0 \text{ °C}) = 10 \text{ L min}^{-1}$). Verwendete Stoffdaten und geometrische Abmessungen s. Tabelle A.10 und Tabelle A.11.

Größe	Einheit	T_R (°C)	
		350	400
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	380,6	$411,2 \times 10^{-6}$
u_{LR}	m s^{-1}	0,0702	0,0758
Re_{Pt}	-	2,483	2,356
Sc	-	0,799	0,794
Pe_{ax}	-	3,098	3,074
Δp	mbar	11,8	13,4
$\Delta p/p$	%	1,18	1,34

A.3 MSR-Konzept und Spannungsversorgung der Versuchsanlage

Als Mess-, Steuer- und Regelsystem (MSR) wurde an der Anlage ein Laborautomatisierungssystem der Firma Hitec-Zang (LabVision Version 2.12.1.7) implementiert. Dies verfügt über folgende Ein- und Ausgänge sowie Funktionen:

- 48 analoge Eingänge (0/4 ... 20 mA oder -10 ... +10 V),
- 16 analoge Ausgänge (0/4 ... 20 mA oder -10 ... +10 V),
- 16 digitale PID-Regler.

Mit diesen Schnittstellen können folgende Mess- und Regelstellen der Versuchsanlage erfasst, gespeichert, ausgewertet und angesteuert werden:

- 10 Temperaturmessstellen mit Regelfunktion (PID),
- 12 Temperaturmessstellen ohne Regelfunktion,
- 7 Druckaufnehmer ohne Regelfunktion,
- 4 Impulsgeber (1x Gasuhr und 3x Kryostat) mit Sicherheitsfunktion,
- 1 Schalter Prozessaus,
- 2 mal Aktivierung pneumatisch geschalteter Notaus-Ventile (DME aus, Ar-Spülung an),
- 6 RS 232-Anschlüsse über USB (Ansteuerung HPLC-Pumpe, Auslesung Ar-MFC).

Des Weiteren verfügt die Anlage über folgende extern ansteuerbare Geräte, deren Prozessdaten nicht oder nur teilweise erfasst werden:

- Die Steuerung der MFCs und des CEM-Verdampfers erfolgt über ein gesondertes Regelsystem (s. Abschnitt 3.3.1.1).
- Die HPLC-Pumpe kann sowohl über die HiTec-Zang-Software als auch direkt über das Bedienfeld der Pumpe angesteuert werden.
- Die Kryostaten der Anlage werden direkt am jeweiligen Gerät bedient.
- Vier Begleitheizungen im Analytikteil der Anlage werden jeweils über externe Temperaturregler (Icon-T26000, Zweipunktreger, Thermoelement Typ K, $P_{el} = 2,3$ kw, Isopad) mit Temperaturüberwachung (zweites Thermoelement Typ K) geregelt.
- Die Beheizung des KNV erfolgt mit einer dreizonigen Begleitheizung und mit einer Heizmanschette (s. Abschnitt 3.3.1.4)

Außerdem werden alle Geräte und Komponenten der Anlage inklusive des online-GC, des Loop-Filling-Managers, des NGA, des Steuerung-PCs, der MFCs und des CEMs mit Ausnahme der Kryostaten und der sieben Begleitheizungen im Analytikteil und am KNV über einen zentralen Schaltschrank mit Spannung versorgt und können über diesen ggf. spannungsfrei geschaltet werden. Dazu sind in der Software Kriterien für sicherheitskritische Prozesszustände (z. B. Über-temperatur) hinterlegt, bei deren Eintreten die Anlage automatisiert in einen sicheren Betriebszustand gefahren werden kann. Der Schaltschrank verfügt zu diesem Zweck zudem über einen Prozessaus-Schalter.

A.4 Bildanhang

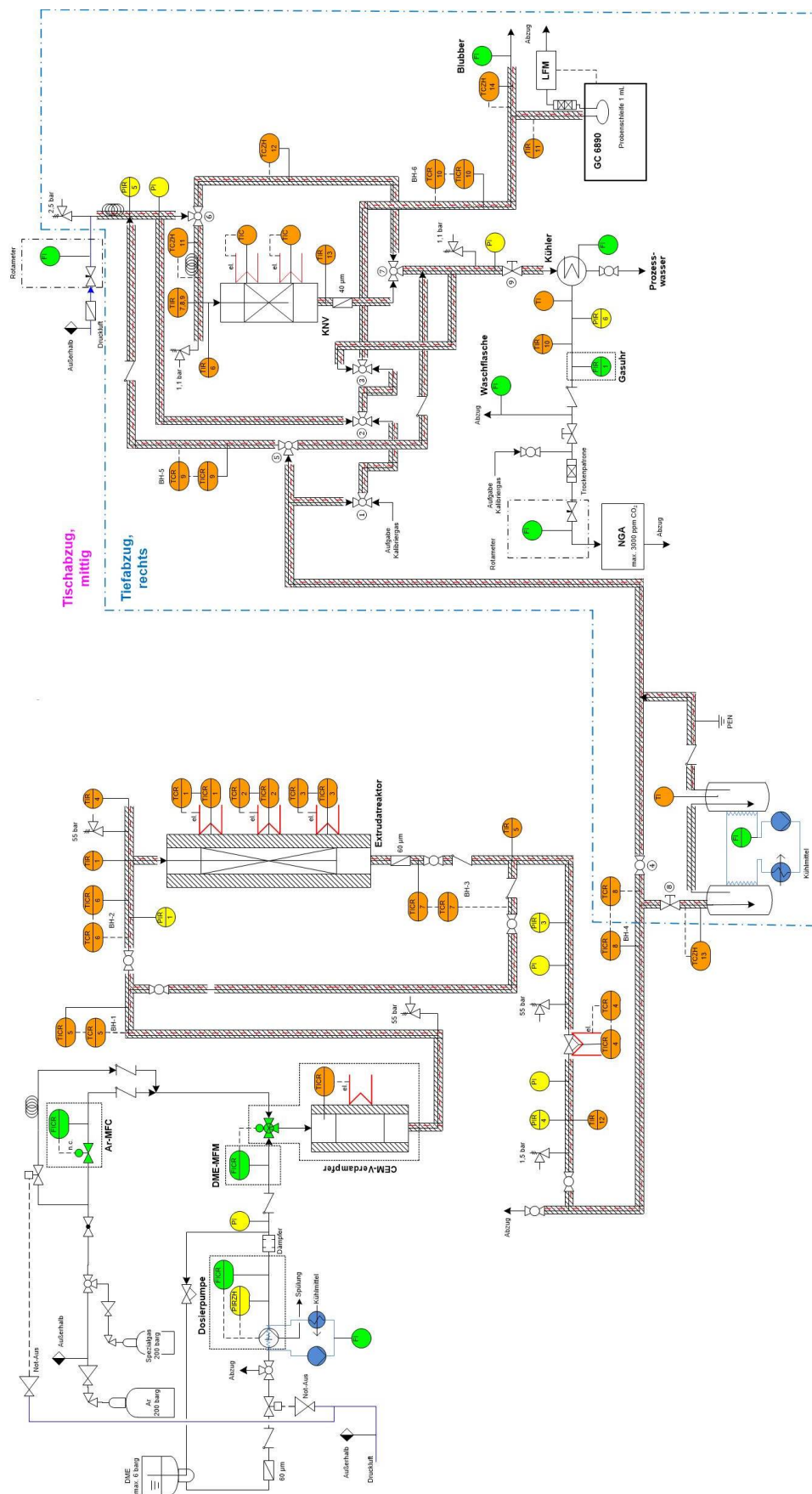


Abbildung A.1: R&I-Diagramm DFG-Versuchsanlage „DOTO 2“ (Stand 02.04.2019)

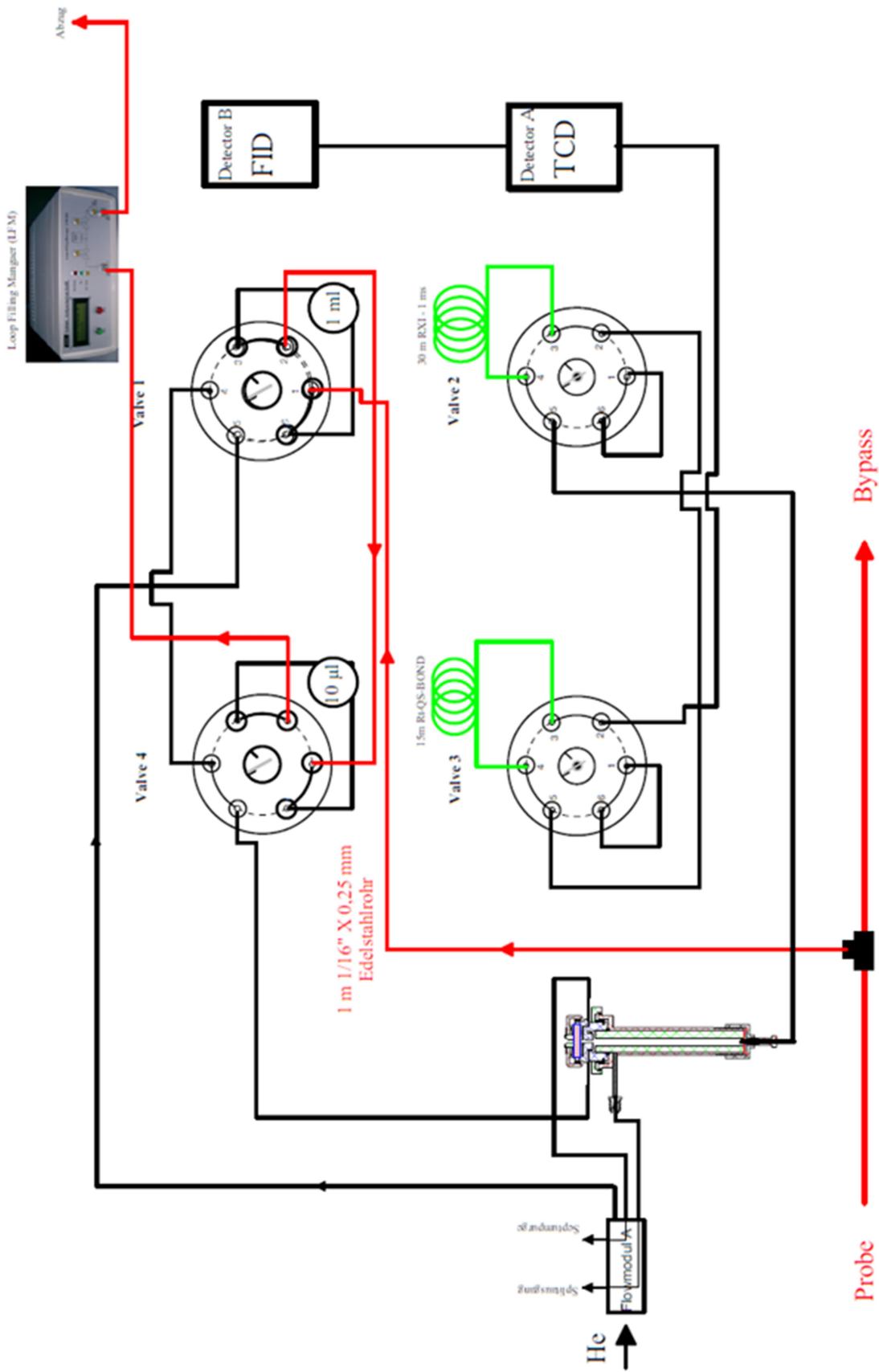


Abbildung A.2: Fließbild des online-GC (Abschnitt 3.3.2.3) mit Leitungsführung, Säulen, FID, WLD, Injektor und LFM

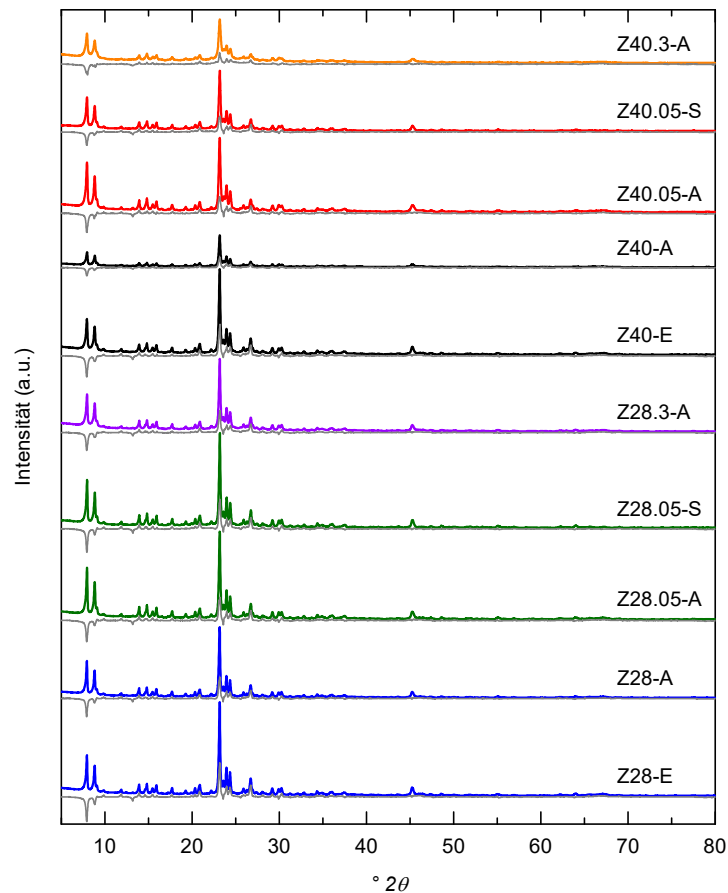


Abbildung A.3: Röntgendiffraktogramme der gebrauchten Z28- und Z40-basierten Zeolithextrudate aus der Katalysatorschnelltestung. Die grauen Linien zeigen die entsprechenden Differenzkurven aus den gemessenen und mittels Rietveld-Refinement berechneten Profilen. Die Diffraktogramme sind zur besseren Lesbarkeit vertikal versetzt aufgetragen.

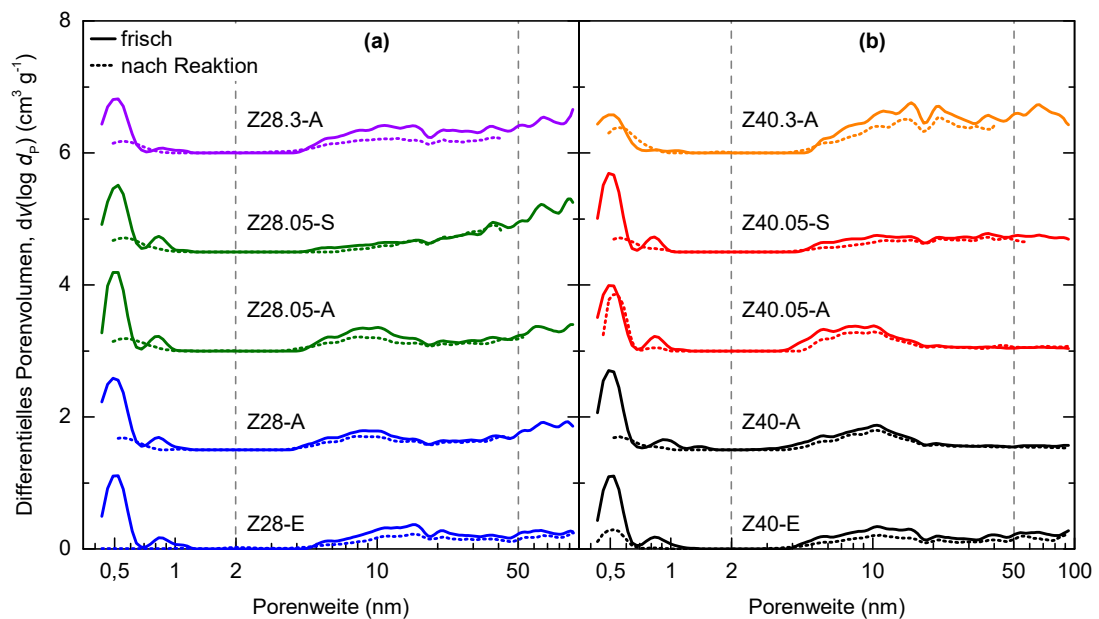


Abbildung A.4: Vergleich der semi-logarithmischen, differentiellen Porenvolumenverteilungen der frischen und gebrauchten Extrudate basierend auf Z28 (a) und Z40 (b) aus der Katalysatorschnelltestung. Die Kurven der einzelnen Materialien sind zur besseren Lesbarkeit jeweils mit einem vertikalen Versatz von $1,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufgetragen. Die grauen, gestrichelten, vertikalen Linien bei 2 und 50 nm kennzeichnen jeweils die oberen Grenzen der spezifischen Mikro- bzw. Mesoporenvolumina, v_{micro} und v_{meso} .

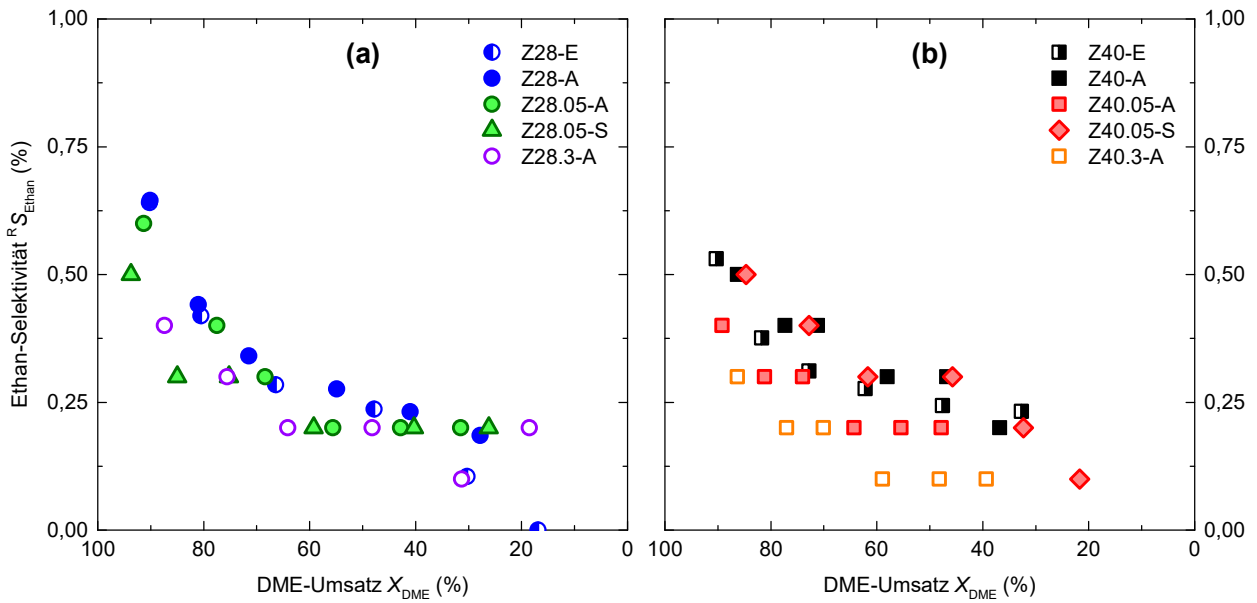


Abbildung A.5: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Ethan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes aus der Katalysatorschnelltestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 3,3 - 16,5 \text{ h}^{-1}$). Jeder Datenpunkt gibt den Mittelwert aus drei GC-Messungen über eine TOS von 6 h wieder.

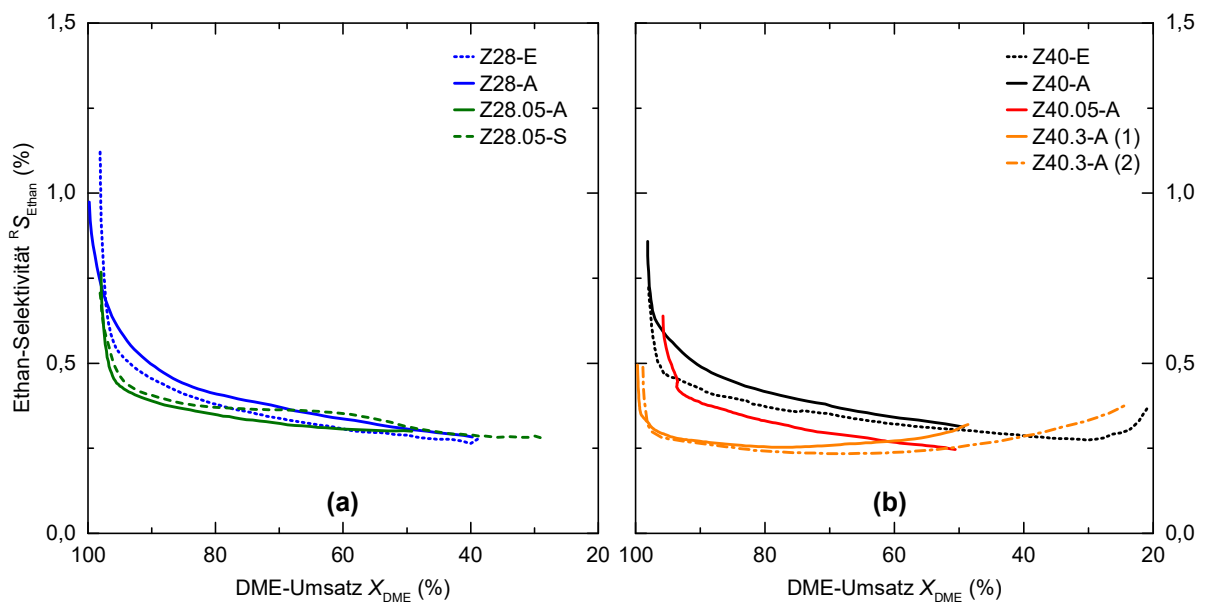


Abbildung A.6: Reaktorselectivitäten $R_{S_{Ethanol}}$ zu Ethan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$).

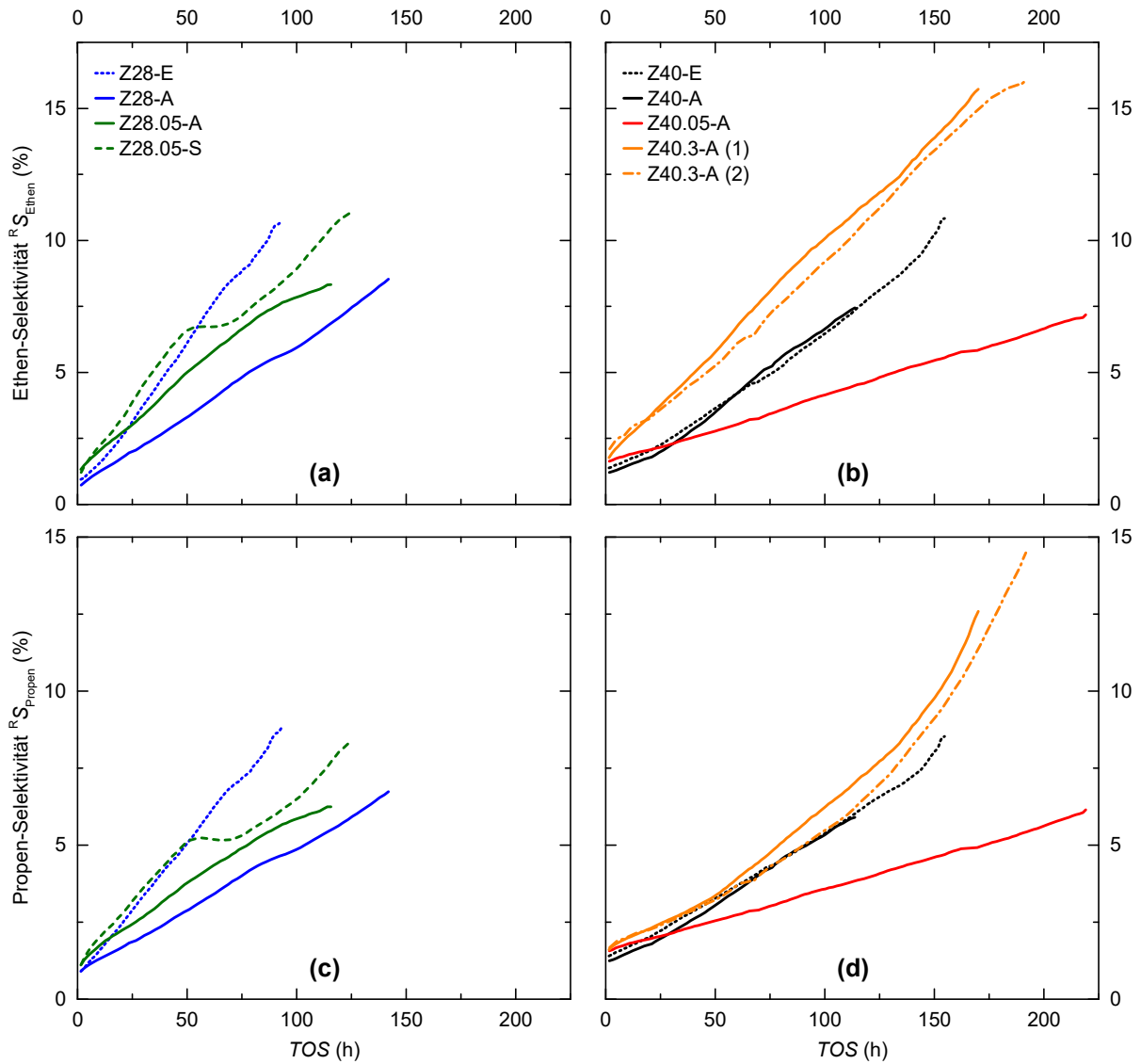


Abbildung A.7: Reaktorselectivitäten R_S zu Ethen (a,b) und Propen (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion der Standzeit TOS in den Langzeitversuchen (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\tilde{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$)

A.5 Tabellenanhang

Tabelle A.14: Produkte bzw. Produktgruppen und ihre zugehörigen Retentionszeiten auf dem online-GC

Produkte / Produktgruppe	Retentionszeit (min)
Methan	2,8
Ethen	3,82
Ethan	4,45
Propen	7,27
Propan	7,54
Methanol	8,50
DME	8,72
C4	12,0 – 15,8
C5	38,0 – 40,0
C6-C9	24,0 – 31,6
C10	31,6 – 35,4
C10+	41,5 – 56,24

Tabelle A.15: Massenänderung $\Delta m_{\text{Katalysator}}$ der gebrauchten Zeolithextrudate nach der Katalysatorschnelltestung und deren Koksgehalt gemäß TGA

Katalysator	$\Delta m_{\text{Katalysator}}$ (%)	w_{Koks}^a (%)
Z28-E	18,5	15,0
Z28-A	13,5	11,1
Z28.05-A	17,8	13,5
Z28.05-S	9,3	12,2
Z28.3-A	26,4	20,2
Z40-E	21,9	16,9
Z40-A	14,2	11,9
Z40.05-A	12,3	12,0
Z40.05-S	12,4	8,6
Z40.3-A	14,2	16,0

^aMassenverlust in TGA-Messungen unter synthetischer Luftatmosphäre (20 % v/v O₂ in N₂) zwischen 280 °C und (700 ± 20) °C.

Tabelle A.16: Vergleich der Textureigenschaften der frischen und gebrauchten Zeolithextrudate der Katalysatorschnelltestung aus hochauflösen Ar-Physisorptionsmessungen bei 87 K. Die *kursiv* dargestellten Werte geben die Messergebnisse an den gebrauchten Extrudaten wieder und die Prozentzahlen jeweils die relative Änderung bezogen auf den Mittelwert des jeweiligen frischen Katalysators.^a

Katalysator	s_{BET}^b ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	t -plot ^c			NLDFT ^d	
		s_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	s_{extern} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	v_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	v_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	v_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Z28-E	375,2	302,2	72,9	0,110	0,169	0,225
	<i>54,5</i>	<i>7,0</i>	<i>47,5</i>	<i>0,001</i>	<i>0,005</i>	<i>0,148</i>
	-85 %	-98 %	-35 %	-99 %	-97 %	-34 %
Z28-A	379,5	289,7	89,8	0,106	0,170	0,194
	<i>107,5</i>	<i>50,9</i>	<i>56,6</i>	<i>0,019</i>	<i>0,037</i>	<i>0,146</i>
	-72 %	-82 %	-37 %	-82 %	-78 %	-25 %
Z28.05-A	347,7	287,8	59,9	0,105	0,161	0,196
	<i>122,0</i>	<i>62,0</i>	<i>60,1</i>	<i>0,023</i>	<i>0,044</i>	<i>0,144</i>
	-65 %	-78 %	±0 %	-78 %	-73 %	-27 %
Z28.05-S	370,5	280,7	89,8	0,102	0,166	0,212
	<i>111,2</i>	<i>90,1</i>	<i>21,1</i>	<i>0,034</i>	<i>0,046</i>	<i>0,141</i>
	-70 %	-68 %	-77 %	-67 %	-72 %	-33 %
Z28.3-A	318,8	205,1	113,7	0,076	0,128	0,337
	<i>120,9</i>	<i>50,6</i>	<i>70,3</i>	<i>0,018</i>	<i>0,038</i>	<i>0,176</i>
	-62 %	-75 %	-38 %	-76 %	-70 %	-48 %
Z40-E	379,3 ± 4,5	289,0 ± 1,8	90,2 ± 2,8	0,106 ± 0,001	0,171 ± 0,000	0,223 ± 0,000
	<i>115,1</i>	<i>57,9</i>	<i>57,2</i>	<i>0,022</i>	<i>0,043</i>	<i>0,140</i>
	-70 %	-80 %	-37 %	-79 %	-75 %	-37 %
Z40-A	391,0 ± 7,7	286,4 ± 3,8	104,6 ± 3,9	0,106 ± 0,002	0,179 ± 0,000	0,182 ± 0,000
	<i>128,1</i>	<i>68,8</i>	<i>59,3</i>	<i>0,026</i>	<i>0,046</i>	<i>0,135</i>
	-67 %	-76 %	-43 %	-75 %	-74 %	-26 %
Z40.05-A	349,5	232,6	116,9	0,084	0,150	0,195
	<i>236,4</i>	<i>175,4</i>	<i>61,0</i>	<i>0,065</i>	<i>0,108</i>	<i>0,139</i>
	-32 %	-25 %	-48 %	-23 %	-28 %	-29 %
Z40.05-S	353,6 ± 8,5	293,2 ± 19,0	60,4 ± 13,3	0,106 ± 0,006	0,160 ± 0,006	0,214
	<i>124,1</i>	<i>79,0</i>	<i>45,1</i>	<i>0,030</i>	<i>0,049</i>	<i>0,152</i>
	-65 %	-73 %	-25 %	-72 %	-70 %	-29 %
Z40.3-A	320,7	192,0	128,8	0,071	0,111	0,501
	<i>220,2</i>	<i>124,3</i>	<i>95,9</i>	<i>0,048</i>	<i>0,080</i>	<i>0,323</i>
	-31 %	-54 %	-26 %	-32 %	-28 %	-36 %

^aErgebnisse von Messungen, die mindestens doppelt durchgeführt wurden, werden als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben. ^bBerechnet aus dem Relativdruckbereich $0,001 \leq p/p_0 < 0,1$ in Übereinstimmung mit Rouquerol-Kriterien [306, 307]. ^cBerechnet aus dem Relativdruckbereich $0,2 \leq p/p_0 < 0,5$. ^dAnwendung eines NLDFT-Kernels, der für Zeolithe mit zylindrischen Poren wie bspw. ZSM-5 entwickelt wurde, auf den Adsorptionsast der Isothermen. Die Werte für die spezifischen Mikro- und Mesoporenvolumina, v_{micro} bzw. v_{meso} , werden jeweils aus den kumulativen Porenvolumenverteilungen bei 2 nm bzw. im Bereich 2 – 50 nm abgelesen.

Tabelle A.17: Vergleich der Gitterparameter aus Pulverdiffraktogrammen der frischen und gebrauchten Zeolithextrudate der Katalysatorschnelltestung. Die *kursiv* dargestellten Werte geben die Ergebnisse an den gebrauchten Extrudaten wieder und die Prozentzahlen jeweils die relative Änderung bezogen auf den Mittelwert des jeweiligen frischen Katalysators.^a

Katalysator	Einheitszellendimensionen ^b				
	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>a</i> · <i>b</i> · <i>c</i> (nm ³)	<i>a</i> – <i>b</i> (nm)
Z28-E	2,0108 ± 0,0003	1,9928 ± 0,0004	1,3418 ± 0,0002	5,377	0,0179
	<i>2,0019</i>	<i>2,0053</i>	<i>1,3420</i>	<i>5,388</i>	<i>-0,0034</i>
	-0,44 %	+0,63 %	+0,01 %	+0,20 %	
Z28-A	2,0118	1,9936	1,3418	5,381	0,0182
	<i>2,0021</i>	<i>2,0053</i>	<i>1,3413</i>	<i>5,385</i>	<i>-0,0032</i>
	-0,48 %	+0,59 %	-0,04 %	+0,07 %	
Z28.05-A	2,0130	1,9940	1,3422	5,388	0,0189
	<i>2,0038</i>	<i>2,0055</i>	<i>1,3417</i>	<i>5,392</i>	<i>-0,0017</i>
	-0,46 %	+0,58 %	-0,04 %	+0,07 %	
Z28.05-S	2,0129	1,9940	1,3421	5,387	0,0190
	<i>2,0018</i>	<i>2,0050</i>	<i>1,3413</i>	<i>5,384</i>	<i>-0,0032</i>
	-0,55 %	+0,55 %	-0,06 %	-0,06 %	
Z28.3-A	2,0129	1,9941	1,3417	5,386	0,0188
	<i>2,0024</i>	<i>2,0057</i>	<i>1,3417</i>	<i>5,389</i>	<i>-0,0033</i>
	-0,52 %	+0,58 %	±0,00 %	+0,06 %	
Z40-E	2,0104 ± 0,0004	1,9920 ± 0,0005	1,3410 ± 0,0002	5,370	0,0184
	<i>2,0027</i>	<i>2,0048</i>	<i>1,3420</i>	<i>5,388</i>	<i>-0,0021</i>
	-0,38 %	+0,64 %	+0,07 %	+0,34 %	
Z40-A	2,0086	1,9921	1,3402	5,363	0,0166
	<i>2,0073</i>	<i>2,0028</i>	<i>1,3431</i>	<i>5,400</i>	<i>0,0045</i>
	-0,06 %	+0,54 %	+0,22 %	+0,69 %	
Z40.05-A	2,0127	1,9937	1,3420	5,385	0,0190
	<i>2,0094</i>	<i>1,9980</i>	<i>1,3415</i>	<i>5,386</i>	<i>0,0114</i>
	-0,16 %	+0,22 %	-0,04 %	+0,02 %	
Z40.05-S	2,0115	1,9925	1,3413	5,376	0,0190
	<i>2,0045</i>	<i>2,0021</i>	<i>1,3414</i>	<i>5,383</i>	<i>0,0025</i>
	-0,35 %	+0,48 %	+0,01 %	+0,13 %	
Z40.3-A	2,0094	1,9900	1,3399	5,358	0,0194
	<i>2,0038</i>	<i>1,9979</i>	<i>1,3407</i>	<i>5,367</i>	<i>0,0059</i>
	-0,28 %	+0,40 %	+0,06 %	+0,17 %	

^aErgebnisse von Messungen, die mindestens doppelt durchgeführt wurden, werden als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben. ^bBerechnet mittels Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle A.18: Vergleich der Gitterparameter aus Pulverdiffraktogrammen der frischen und gebrauchten Zeolithextrudate der Langzeittestung (nicht diskutiert). Die *kursiv* dargestellten Werte geben die Ergebnisse an den gebrauchten Extrudaten wieder und die Prozentzahlen jeweils die relative Änderung bezogen auf den Mittelwert des jeweiligen frischen Katalysators.^a

Katalysator	Einheitszellendimensionen ^b				
	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>a</i> · <i>b</i> · <i>c</i> (nm ³)	<i>a</i> – <i>b</i> (nm)
Z28-E	2,0108 ± 0,0003	1,9928 ± 0,0004	1,3418 ± 0,0002	5,377	0,0179
	<i>2,0020</i>	<i>2,0050</i>	<i>1,3423</i>	<i>5,388</i>	<i>-0,0034</i>
	-0,44 %	+0,61 %	+0,04 %	+0,20 %	
Z28-A	2,0118	1,9936	1,3418	5,381	0,0182
	<i>2,0021</i>	<i>2,0056</i>	<i>1,3417</i>	<i>5,388</i>	<i>-0,0035</i>
	-0,48 %	+0,60 %	-0,01 %	+0,13 %	
Z28.05-A	2,0130	1,9940	1,3422	5,388	0,0189
	<i>2,0066</i>	<i>2,0039</i>	<i>1,3425</i>	<i>5,398</i>	<i>0,0027</i>
	-0,32 %	+0,50 %	+0,02 %	+0,19 %	
Z28.05-S	2,0129	1,9940	1,3421	5,387	0,0190
	<i>2,0066</i>	<i>2,0029</i>	<i>1,3425</i>	<i>5,395</i>	<i>0,0037</i>
	-0,31 %	+0,45 %	+0,03 %	+0,15 %	
Z40-E	2,0104 ± 0,0004	1,9920 ± 0,0005	1,3410 ± 0,0002	5,370	0,0184
	<i>2,0096</i>	<i>2,0030</i>	<i>1,3438</i>	<i>5,409</i>	<i>0,0065</i>
	-0,17 %	+0,55 %	+0,21 %	+0,73 %	
Z40-A	2,0086	1,9921	1,3402	5,363	0,0166
	<i>2,0052</i>	<i>2,0024</i>	<i>1,3431</i>	<i>5,393</i>	<i>0,0028</i>
	-0,17 %	+0,52 %	+0,22 %	+0,56 %	
Z40.05-A	2,0127	1,9937	1,3420	5,385	0,0190
	<i>2,0076</i>	<i>2,0003</i>	<i>1,3427</i>	<i>5,392</i>	<i>0,0072</i>
	-0,25 %	+0,33 %	-0,05 %	+0,13 %	
Z40.3-A	2,0094	1,9900	1,3399	5,358	0,0194
	(1) <i>2,0041</i>	<i>2,0023</i>	<i>1,3440</i>	<i>5,393</i>	<i>0,0018</i>
	-0,26 %	+0,62 %	+0,31 %	+0,65 %	
(2)	<i>2,0046</i>	<i>2,0042</i>	<i>1,3461</i>	<i>5,408</i>	<i>0,0005</i>
	-0,24 %	+0,71 %	+0,46 %	+0,93 %	

^aErgebnisse von Messungen, die mindestens doppelt durchgeführt wurden, werden als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben. ^bBerechnet mittels Rietveld-Verfeinerung.

Tabelle A.19: Vergleich der Lebenszeit-Ausbeuten verschiedener Produkte und Produktfraktionen der Zeolithextrudate in der Langzeitstestung (Bedingungen: 375 °C, 30 bar, $\bar{y}_{DME} = 6\%$ mol/mol in Ar, $WHSV = 1,65 \text{ h}^{-1}$, $\bar{\tau}_{mod,0} = 1,67 \text{ g h mol}^{-1}$)

LTY_i ($\text{mol}_i \text{ g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$)	Katalysator							
	Z28-E	Z28-A	Z28.05-A	Z28.05-S	Z40-E	Z40-A	Z40.05-A	Z40.3-A ^a
<i>i</i> = Methan	0,044 (1,9 %)	0,120 (3,3 %)	0,068 (2,0 %)	0,037 (1,5 %)	0,054 (1,5 %)	0,065 (1,9 %)	0,090 (1,4 %)	0,118 ± 0,015 (2,4 ± 0,3) %
Methanol	0,062 (2,6 %)	0,063 (1,7 %)	0,076 (2,3 %)	0,055 (2,3 %)	0,075 (2,1 %)	0,054 (1,6 %)	0,128 (2,0 %)	0,171 ± 0,030 (3,4 ± 0,6) %
Ethan	0,012 (0,5 %)	0,019 (0,5 %)	0,014 (0,4 %)	0,010 (0,4 %)	0,015 (0,4 %)	0,018 (0,5 %)	0,023 (0,4 %)	0,015 ± 0,001 (0,3 ± 0,0) %
Ethen	0,111 (4,7 %)	0,137 (3,8 %)	0,164 (4,9 %)	0,120 (5,0 %)	0,145 (4,1 %)	0,125 (3,8 %)	0,257 (4,1 %)	0,387 ± 0,019 (7,7 ± 0,3) %
Propan	0,305 (12,9 %)	0,466 (12,8 %)	0,327 (9,8 %)	0,263 (10,9 %)	0,365 (10,2 %)	0,416 (12,5 %)	0,560 (9,0 %)	0,263 ± 0,004 (5,3 ± 0,0) %
Propen	0,095 (4,0 %)	0,117 (3,2 %)	0,125 (3,8 %)	0,094 (3,9 %)	0,127 (3,6 %)	0,107 (3,2 %)	0,223 (3,6 %)	0,247 ± 0,015 (4,9 ± 0,2) %
C4	0,526 (22,2 %)	0,897 (24,7 %)	0,788 (23,7 %)	0,548 (22,7 %)	0,796 (22,3 %)	0,835 (25,1 %)	1,512 (24,3 %)	1,089 ± 0,006 (21,8 ± 0,1) %
C5	0,349 (14,8 %)	0,583 (16,0 %)	0,557 (16,7 %)	0,380 (15,8 %)	0,568 (15,9 %)	0,558 (16,8 %)	1,104 (17,7 %)	0,907 ± 0,002 (18,1 ± 0,2) %
C6-C9	0,606 (25,6 %)	0,832 (22,9 %)	0,801 (24,1 %)	0,632 (26,2 %)	0,952 (26,7 %)	0,762 (22,9 %)	1,481 (23,7 %)	1,096 ± 0,014 (21,9 ± 0,5) %
C10+	0,255 (10,8 %)	0,401 (11,0 %)	0,409 (12,3 %)	0,273 (11,3 %)	0,466 (13,1 %)	0,385 (11,6 %)	0,859 (13,8 %)	0,711 ± 0,019 (14,2 ± 0,5) %

^aDie Ergebnisse aus der Doppelbestimmung von Z40.3-A werden als arithmetische Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.1:	Prognosen für die Anteile verschiedener Antriebstechnologien an den in den EU28 neu angemeldeten PWK im Jahre 2030	2
Abbildung 1.2:	Blockfließbild des KIT bioliq [®] -Verfahrens	3
Abbildung 2.1:	Darstellung eines TO ₄ -Tetraeders	5
Abbildung 2.2:	Die 23 bis zum Jahr 2007 durch die IZA definierten sekundären Baueinheiten (SBUs) von Zeolithen ..	6
Abbildung 2.3:	MFI -Gerüststruktur und Porensystem des ZSM-5	9
Abbildung 2.4:	Zweikomponentenmodell eines ZSM-5-Kristalls (a,b) und vereinfachte Darstellung des dreidimensionalen MFI -Porensystems des ZSM-5 (c)	9
Abbildung 2.5:	Brønsted-azides Zentrum (verbrückte Si(OH)Al-Gruppe) innerhalb der MFI -Gerüststruktur.....	10
Abbildung 2.6:	Beispiele für hierarchische Transportsysteme in Natur und menschlicher Infrastruktur auf verschiedenen Größenskalen	14
Abbildung 2.7:	Schematische Darstellung des Einflusses des Gitter-Al-Gehalts auf den Mechanismus der Mesoporenbildung bei der alkalischen Behandlung von MFI -Zeolithen mit NaOH.....	17
Abbildung 2.8:	Prozessschema des in Neuseeland realisierten <i>Mobil</i> Festbett-MTG-Verfahrens.....	25
Abbildung 2.9:	Prozessschema des kombinierten <i>Mobil</i> MTO/MOGD-Verfahrens	26
Abbildung 2.10:	Prozessschema des kombinierten UOP/ <i>Hydro</i> / <i>Total</i> MTO-OCP-Verfahrens	27
Abbildung 2.11:	Prozessschema des Lurgi MTP-Verfahrens	28
Abbildung 2.12:	Prozessschema des DICP DMTO-Verfahrens	28
Abbildung 2.13:	Prozessschema des Haldor Topsøe TIGAS-Verfahrens.....	29
Abbildung 2.14:	Prozessschema des CAC STF-Verfahrens	30
Abbildung 2.15:	Prozessschema der Synthesestufe des KIT bioliq [®] -Verfahrens	30
Abbildung 2.16:	Gleichgewichtsumsatz der Reaktion von Methanol zu DME als Funktion der Temperatur und des Wassergehalts des eingesetzten Methanols.....	31
Abbildung 2.17:	Der auf Basis theoretischer Berechnungen vorgeschlagene Mechanismus der ersten C-C-Bindungsbildung bei der MTH- bzw. DTH-Umwandlung über CO-Bildung und CO-vermittelte C-C-Kopplung	32
Abbildung 2.18:	Mechanismus des Dual-Zyklus-Konzeptes für die Umsetzung von Methanol (CH ₃ OH) bzw. DME (CH ₃ OCH ₃) zu Kohlenwasserstoffen an H-ZSM-5.....	33
Abbildung 2.19:	Abschäl- und Seitenkettenmechanismen der Olefinbildung im Aromatenzyklus an H-ZSM-5.....	34
Abbildung 3.1:	Experimenteller Aufbau (a) und selbst entworfene Borosilikatflasche (b) mit Siebschlitzboden (c) für den Ionentausch der Extrudate im Labormaßstab	41
Abbildung 3.2:	Flussdiagramm der Herstellung hierarchischer H-ZSM-5-Pulver mittels alkalischer Behandlung sowie für die Herstellung darauf basierender Katalysatorextrudate im Labormaßstab	42
Abbildung 3.3:	DTG-Versuchsanlage „DOTO 2“	48
Abbildung 3.4:	Technische Zeichnung des Strömungsrohrreaktors mit Bemaßung in Millimetern und Zoneneinteilung	49
Abbildung 3.5:	Skizze der Befüllung des KNV mit Katalysatormaterial und SiC	50
Abbildung 3.6:	Flussdiagramm der experimentellen Durchführung der Katalysatorrestung auf der DTG-Versuchsanlage „DOTO 2“.....	57
Abbildung 4.1:	REM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Pulver	60
Abbildung 4.2:	TEM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Pulver.....	62

Abbildung 4.3:	Röntgendiffraktogramme der Zeolithpulver.....	64
Abbildung 4.4:	²⁹ Si MAS NMR-Spektren (a) und ²⁷ Al MAS NMR-Spektren (b) der beiden pulverförmigen H-ZSM-5-Serien	65
Abbildung 4.5:	Ergebnisse der py-DRIFTS-Messungen.....	67
Abbildung 4.6:	NH ₃ -TPD-Profile der Zeolithpulver	69
Abbildung 4.7:	Semi-logarithmische Porenvolumenverteilungen der Zeolithpulver.....	72
Abbildung 4.8:	Hochauflösende Ar-Physisorptionsisothermen der Zeolithpulver.....	72
Abbildung 4.9:	Relative Änderungen verschiedener Eigenschaften der hierarchischen ZSM-5-Zeolithpulver verglichen mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien Z28 und Z40.....	73
Abbildung 4.10:	Darstellung der fortschreitenden Zersetzung eines H-ZSM-5-Partikels mit begleitender Mesoporenbildung während der Behandlung im alkalischen Medium	74
Abbildung 5.1:	Beispielhafter hierarchischer Zeolithformkörper Z40.05-A vor der Zerkleinerung	77
Abbildung 5.2:	Fotografien der mit Aerosil® gebundenen Paste in der Knetkammer.....	78
Abbildung 5.3:	REM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Formkörper Z28-A (a), Z28.05-A (b), Z28.3-A (c), Z28-S (d) und Z28.05-S (e)	81
Abbildung 5.4:	REM-Aufnahmen der H-ZSM-5-Formkörper Z40-A (a), Z40.05-A (b), Z40.3-A (c), Z40-S (d) und Z40.05-S (e)	82
Abbildung 5.5:	REM-Aufnahmen der inneren Oberfläche der H-ZSM-5-Formkörper Z28-S (a,b) und Z28-A (c,d)	83
Abbildung 5.6:	REM-Aufnahmen der reinen Silikaextrudate S-E (a) und Aluminaextrudate A-E (b).....	83
Abbildung 5.7:	Röntgendiffraktogramme der reinen Binderpulver vor und nach jeweiliger Kalzinierung.....	84
Abbildung 5.8:	Semi-logarithmische Auftragung der jeweiligen kumulativen Porenvolumenverteilungen der Extrudate	84
Abbildung 5.9:	Semi-logarithmische Porenvolumenverteilungen der reinen SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ -Binder als Pulver (S bzw. A) und Extrudate (S-E bzw. A-E)	86
Abbildung 5.10:	Hochauflösende Ar-Physisorptionsisothermen der Zeolithextrudate basierend auf Z28 (a) und Z40 (b) sowie der reinen Binderpulver und -extrudate (c).....	87
Abbildung 5.11:	Röntgendiffraktogramme der Zeolithextrudate	88
Abbildung 5.12:	NH ₃ -TPD-Profile der Zeolithextrudate	89
Abbildung 5.13:	NH ₃ -TPD-Profile der reinen SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ -Binder	90
Abbildung 6.1:	DME-Umsatz X_{DME} als Funktion der <i>WHSV</i> an Z28- (a) und Z40-basierten (b) Extrudaten	94
Abbildung 6.2:	Vergleich der axialen Temperaturprofile in den Katalysatorschüttungen von Z28- (a-e) und Z40-basierten (f-j) Extrudaten zu Beginn und Ende der Katalysatorschnelltestung	96
Abbildung 6.3:	Auftragung der Änderungen des DME-Umsatzes (a), der spezifischen BET-Oberfläche (b) und des Mikroporenvolumens (c) über die Differenz der <i>a</i> - und <i>b</i> -Einheitszellvektoren der Katalysatoren nach der Schnelltestung	98
Abbildung 6.4:	Auftragung der Änderungen der Mikro- (a) und Mesoporenvolumina (b,c) aus NLDFT-Berechnungen über die Änderungen des DME-Umsatzes (a), die Zunahme der Masse (b) bzw. den Koksgehalt (c) der Katalysatoren nach der Schnelltestung.....	98
Abbildung 6.5:	REM-Aufnahmen der gebrauchten H-ZSM-5-Formkörper.....	100
Abbildung 6.6:	REM-Aufnahmen der gebrauchten H-ZSM-5-Formkörper.....	101
Abbildung 6.7:	Reaktorselectivitäten $^R S_i$ zu Ethen (a,b) und Propen (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung	103
Abbildung 6.8:	Verhältnisse der Reaktorselectivitäten $^R S_i$ zu Ethen und Propen an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung.....	104
Abbildung 6.9:	Reaktorselectivitäten $^R S_{Propan}$ zu Propan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung.....	105

Abbildung 6.10: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu den Fraktionen C4 (a,b) und C5 (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung.....	106
Abbildung 6.11: Reaktorselectivitäten $R_{S_{C6-C9}}$ zur Fraktion C6-C9 an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung	107
Abbildung 6.12: Reaktorselectivitäten $R_{S_{C10+}}$ zur Fraktion C10+ an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung	107
Abbildung 6.13: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu den Methan (a,b) und Methanol (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in der Katalysatorschnelltestung.....	108
Abbildung 6.14: Chromatogramme der in der Katalysatorschnelltestung von Z28- und Z40-basierten Extrudaten aufgefangenen Benzinproben.....	109
Abbildung 7.1: X_{DME} -TOS-Kurven an Z28- (a) und Z40-basierten (b) Extrudaten.....	115
Abbildung 7.2: Auftragung der Janssens-Parameter k_{eff} (a) und a_d (b) über X_{DME} ($TOS < 2$ h) bzw. $TOS_{0,5}$ der Katalysatoren in der Langzeittestung.....	116
Abbildung 7.3: Vergleich der axialen Temperaturprofile in den Katalysatorschüttungen von Z28- (a-d) und Z40-basierten (e-h) Extrudaten in den Langzeitversuchen	118
Abbildung 7.4: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Ethen (a,b) und Propen (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen	119
Abbildung 7.5: Verhältnisse der Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Ethen und Propen an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen	120
Abbildung 7.6: Reaktorselectivitäten $R_{S_{Propan}}$ zu Propan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen	121
Abbildung 7.7: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu den Fraktionen C4 (a,b) und C5 (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen	123
Abbildung 7.8: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu den Fraktionen C6-C9 (a,b) und C10+ (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen.....	124
Abbildung 7.9: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Methan (a,b) und Methanol (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen	125
Abbildung 7.10: Lebenszeit-Ausbeuten LTY_i der Fraktionen C5 (a,b) und C6-C9 (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen	128
Abbildung A.1: R&I-Diagramm DTG-Versuchsanlage „DOTO 2“ (Stand 02.04.2019)	157
Abbildung A.2: Fließbild des online-GC	158
Abbildung A.3: Röntgendiffraktogramme der gebrauchten Z28- und Z40-basierten Zeolithextrudate aus der Katalysatorschnelltestung	159
Abbildung A.4: Vergleich der semi-logarithmischen, differentiellen Porenvolumenverteilungen der frischen und gebrauchten Extrudate basierend auf Z28 (a) und Z40 (b) aus der Katalysatorschnelltestung	159
Abbildung A.5: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Ethan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes.....	160
Abbildung A.6: Reaktorselectivitäten $R_{S_{Ethan}}$ zu Ethan an Z28- (a) und Z40-basierten Extrudaten (b) als Funktion des DME-Umsatzes in den Langzeitversuchen	160
Abbildung A.7: Reaktorselectivitäten R_{S_i} zu Ethen (a,b) und Propen (c,d) an Z28- (a,c) und Z40-basierten Extrudaten (b,d) als Funktion der Standzeit TOS in den Langzeitversuchen	161

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1:	Bei der Herstellung technischer Katalysatorkontakte neben der Aktivkomponente eingesetzte Additive..	19
Tabelle 3.1:	Eigenschaften der unbehandelten H-ZSM-5-Pulver und Referenzextrudate nach Herstellerangaben	38
Tabelle 3.2:	Eigenschaften der Binderpulver nach Herstellerangaben.....	38
Tabelle 3.3:	Eigenschaften der verwendeten Hydroxyethylcellulose (HEC) nach Herstellerangaben.....	38
Tabelle 3.4:	Rezepturen der H-ZSM-5-Extrudate	41
Tabelle 3.5:	Auslegungsparameter der Versuchsanlage.....	47
Tabelle 3.6:	Eigenschaften des zur Totaloxidation im KNV eingesetzten Katalysators nach Herstellerangaben.....	51
Tabelle 3.7:	Temperaturprogramm des offline-GC 7890A	52
Tabelle 3.8:	Temperatur-, Druck- und Ventilprogramm des online-GC 6890	53
Tabelle 4.1:	Chemische Eigenschaften der unbehandelten Ausgangszeolithe und der hierarchischen H-ZSM-5-Pulver	63
Tabelle 4.2:	Textureigenschaften der Zeolithpulver aus hochauflösenden Ar-Physisorptionsmessungen bei 87 K.....	71
Tabelle 5.1:	Einfluss der HEC-Menge und des Pulvergehalts (20 % g/g Binder und 80 % g/g Zeolith) auf die Pastenerzeugung.....	79
Tabelle 5.2:	Textureigenschaften der Zeolithextrudate und Binder	85
Tabelle 5.3:	Chemische Eigenschaften der Zeolithextrudate basierend auf Z28 und Z40	88
Tabelle 6.1:	Vergleich des jeweiligen DME-Umsatzes im initialen und finalen Versuch nach Abschluss der <i>WHSV</i> -Versuchsreihe.....	95
Tabelle 6.2:	Korrelationsmatrix diverser Messgrößen der Katalysatordeaktivierung in der Katalysatorschnelltestung.	97
Tabelle 7.1:	Vergleich des anfänglichen DME-Umsatzes, der Standzeit, Umsatzkapazität und Janssens-Parameter der Zeolithextrudate in der Langzeittestung.....	115
Tabelle A.1:	Stoffdaten von Argon und DME	147
Tabelle A.2:	Geometrische Abmessungen des auszulegenden Reaktors	147
Tabelle A.3:	Größen zur Bestimmung der mindestens benötigten Bettlänge zur Ausbildung einer idealen Pfropfenströmung aus einem Gemisch von Argon mit 30 % mol/mol DME.....	148
Tabelle A.4:	Mindestens benötigte Bettlängen in der Reaktionszone bei Reaktion von einem Gemisch von Argon mit 30 % mol/mol DME	149
Tabelle A.5:	Größen zur Abschätzung des maximalen Druckverlusts im Extrudatreaktor (Bettlänge $L = 30$ cm) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.....	150
Tabelle A.6:	Dichte ρ von Mischungen von Argon mit DME in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung.....	151
Tabelle A.7:	Dynamische Viskosität η von Mischungen von Argon mit DME in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung.....	152
Tabelle A.8:	Binäre Diffusionskoeffizienten von Mischungen von Argon mit DME in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung	152
Tabelle A.9:	Vergleich experimentell gemessener Dichten von Ar und DME mit Dichtewerten, die auf der Basis der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson simuliert wurden, in Abhängigkeit von Temperatur und Druck	153
Tabelle A.10:	Stoffdaten von trockener Luft	154
Tabelle A.11:	Geometrische Abmessungen des katalytischen Nachverbrenners.....	154
Tabelle A.12:	Größen zur Bestimmung der mindestens benötigten Bettlänge zur Ausbildung einer idealen Pfropfenströmung aus trockener Luft	155

Tabelle A.13: Größen zur Abschätzung des maximalen Druckverlusts im katalytischen Nachverbrenner 155

Tabelle A.14: Produkte bzw. Produktgruppen und ihre zugehörigen Retentionszeiten auf dem online-GC 162

Tabelle A.15: Massenänderung $\Delta m_{\text{Katalysator}}$ der gebrauchten Zeolithextrudate nach der Katalysatorschnelltestung und deren Koksgehalt gemäß TGA 162

Tabelle A.16: Vergleich der Textureigenschaften der frischen und gebrauchten Zeolithextrudate der Katalysatorschnelltestung 163

Tabelle A.17: Vergleich der Gitterparameter aus Pulverdiffraktogrammen der frischen und gebrauchten Zeolithextrudate der Katalysatorschnelltestung 164

Tabelle A.18: Vergleich der Gitterparameter aus Pulverdiffraktogrammen der frischen und gebrauchten Zeolithextrudate der Langzeittestung 165

Tabelle A.19: Vergleich der Lebenszeit-Ausbeuten verschiedener Produkte und Produktfraktionen der Zeolithextrudate in der Langzeittestung 166

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit*en
a	Einheitszellvektor	nm
a_d	Deaktivierungskoeffizient	$\text{g}_{\text{Katalysator}} \text{mol}^{-1}$
A	Strömungsquerschnitt	m^2
b	Einheitszellvektor	nm
B	Hilfsgröße zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten nach Riazi und Whitson [337]	
B_0, B_1	Magnetfeld, Magnetfeldstärke	T
Bo	Bodenstein-Zahl	
c	Einheitszellvektor	nm
c_v	Durchflussbeiwert (engl. <i>Flow Coefficient Value</i>)	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
C	Hilfsgröße zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten nach Riazi und Whitson [337]	
d	Durchmesser	mm, μm , nm
D	Dicke	μm , mm
D_{12}	Binärer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ax}	Axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{Luft}	Selbstdiffusionskoeffizient von Luft	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
EFAI%	Prozentualer Anteil an EFAI-Spezies am Gesamtaluminiumgehalt der Probe	% mol/mol
i	Zählparameter, Platzhalter für Komponenten	
I	Signalintensität	a.u.
j	Zählparameter, Platzhalter für Komponenten	
k_{eff}	Effektiver Geschwindigkeitskoeffizient	$\text{mol} (\text{g}_{\text{Katalysator}} \text{h})^{-1}$
L	Länge	mm, cm
m	Zählparameter	
\dot{m}	Massenstrom	g h^{-1}
m/z	Masse/Ladungszahl-Signal des Massenspektrometers	a.u.
\tilde{M}	Molmasse	g mol^{-1}
n	Reaktionsordnung, Ladungszahl, Zählparameter	
N	Stoffmenge	mol, μmol
\dot{N}	Stoffmengenstrom	mol s^{-1} , $\mu\text{mol s}^{-1}$
p	Druck	bar
p_0	Sättigungsdampfdruck	bar
P_{el}	Elektrische Leistung	W, kW
Pe_{ax}	Axiale Péclet-Zahl	
r	(Reaktions-)Rate	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
R^2	Bestimmtheitsmaß	
R_0	DME-Umsatzkapazität	$\text{g}_{\text{DME}} \text{g}_{\text{Katalysator}}^{-1}$
Re	Partikel-Reynoldszahl	
s	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$^R S$	Reaktorselectivität	% mol/mol
Sc	Schmidt-Zahl	
Si/Al (^{27}Al)	Si/Al-Verhältnis im Zeolith-Gittergefüge auf Basis von ^{27}Al MAS NMR	mol mol^{-1}
Si/Al (RFA)	Gemitteltetes Si/Al-Verhältnis der Zeolith-Probe auf Basis von RFA	mol mol^{-1}
Si/Al (^{29}Si)	Si/Al-Verhältnis im Zeolith-Gittergefüge auf Basis von ^{29}Si MAS NMR	mol mol^{-1}

t	Anzahl der T-Atome pro Einheitszelle	
T	Temperatur	°C, K
TOS	Versuchsdauer, Katalysatorstandzeit, engl. <i>Time On Stream</i>	h
$TOS_{0,5}$	TOS , bei der der DME-Umsatz in einem Langzeitversuch auf 50 % zurückgegangen ist	h
u_{LR}	Leerrohrgeschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
v	Spezifisches Volumen	$mL\ g^{-1}$
v_D	Molares Diffusionsvolumen	
\tilde{v}_m	Molares Gasvolumen	$mol\ L^{-1}$
V	Volumen	mL, L
\dot{V}	Volumenstrom	$mL\ min^{-1}$, $L\ h^{-1}$
w	Gewichtsanteil	% g/g
$WHSV$	Gravimetrische Raumgeschwindigkeit (engl. <i>Weight Hourly Space Velocity</i>)	$g_{DME}\ (g_{Katalysator}\ h)^{-1}$
x	Allgemeine Variable	
y	Volumenanteil	% v/v, ppmv
\tilde{y}	Molanteil	% mol/mol
X_{DME}	DME-Umsatz(-grad)	$mol\ mol^{-1}$
z	Raumrichtung	

Griechische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit*en
α	Einheitszellwinkel	°
β	Einheitszellwinkel	°
γ	Einheitszellwinkel	°
γ	Gyromagnetische Konstante	$MHz\ T^{-1}$
δ	Chemische Verschiebung	ppm
Δ	Differenz	
ε	Bettporosität	
η	Dynamische Viskosität	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
λ	Wellenlänge	nm
ν_R	Rotationsfrequenz	kHz
ν	Wellenzahl	cm^{-1}
θ	Einstrahlwinkel	°
ρ	Dichte	$kg\ m^{-3}$
τ_{mod}	Modifizierte mittlere Verweilzeit	$g_{Katalysator}\ min\ L^{-1}$
$\tilde{\tau}_{mod}$	Modifizierte mittlere molare Verweilzeit	$g_{Katalysator}\ min\ mol^{-1}$
τ_p	Pulslänge	$\mu s, s$
ω	Azentrischer Faktor	

Hoch- und tiefgestellte Indices

0	Am Reaktoreingang
ads	Der Adsorption
BET	Berechnet nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller
Bulk	Der Schüttung
C	Charakteristisch, Kritisch
calc	Kalkuliert, berechnet
des	Der Desorption

extern	Der externen und Mesoporenoberfläche ($d_p \geq 2$ nm)
exp	Experimentell
EZ	Der Einlaufzone
f	Film
ges	Gesamt
H	Der Begleitheizungen
i	Innen
Kat	Des Katalysators
micro	Der Mikroporen ($d_p \leq 2$ nm)
min	Minimalwert
meso	Der Mesoporen (2 nm $< d_p \leq 50$ nm)
max	Maximalwert
N	Bei Normbedingungen (0 °C, 1,013 bar)
p	Puls
P	Poren
Pt	Partikel
R	Im Reaktor, des Reaktors, des Rohrs
Referenz	Des Referenzmaterials
RZ	Der Reaktionszone
rel	Relativ
T	Thermoelementführungshülse
Tr	Der Trocknung
V	Volumenbezogen
XRD	Aus XRD-Messungen

Abkürzungen und Akronyme

AlPO	Aluminiumphosphat
Altgriech.	In altgriechischer Sprache
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik
BAZ	Bronsted-azides Zentrum
BET	Theorie nach Brunauer, Emmett, Teller
Bspw.	Beispielsweise
BTL	Umwandlung von Biomasse zu Flüssigkraftstoffen, engl. <i>Biomass To Liquids</i>
Bzw.	Beziehungsweise
Ca.	Circa
CAC	Chemieanlagenbau Chemnitz
CBU	Zusammengesetzte Baueinheit, engl. <i>Composite Building Unit</i>
CO ₂ eq	Kohlenstoffdioxid-Äquivalent
COF	Kovalent-organische Gerüstverbindung, engl. <i>Covalent Organic Framework</i>
CP/MAS	engl. <i>Cross Polarization Magic Angle Spinning</i>
D. h.	Das heißt
DHA	Detaillierte GC-Analyse von Kohlenwasserstoffen, engl. <i>Detailed Hydrocarbon Analysis</i>
DICP	Dalian-Institut für Chemische Physik, China
DME	Dimethylether
DMTO	Dalian Umwandlung von Methanol zu Olefinen, engl. <i>Dalian Methanol To Olefins</i>
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
DTG	Umwandlung von Dimethylether zu Benzinkomponenten, engl. <i>Dimethyl ether To Gasoline</i>
DTH	Umwandlung von Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen, engl. <i>Dimethyl ether To Hydrocarbons</i>
DTO	Umwandlung von Dimethylether zu Olefinen, engl. <i>Dimethyl ether To Olefins</i>

E5	Unverbleiter Ottokraftstoff Super mit einem Ethanolanteil von max. 5 % vol/vol bzw. einem Sauerstoffgehalt von max. 2,7 % g/g
E10	Unverbleiter Ottokraftstoff Super mit einem Ethanolanteil von max. 10 % vol/vol bzw. einem Sauerstoffgehalt von max. 3,7 % g/g
EFAI	Al-Spezies außerhalb des Zeolith-Gittergefüges, engl. <i>Extra-Framework Al</i>
engl.	In englischer Sprache
<i>Et al.</i>	Und andere (Autoren), lat. <i>et alia</i>
<i>Etc.</i>	Und so weiter, lat. <i>et cetera</i>
EU	Europäische Union
EU28	Die Gemeinschaft der 28 EU-Mitgliedsstaaten (Stand Anfang 2019)
FCC	Katalytisches Cracken, engl. <i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FID	Flammenionisationsdetektor
FMTF	Umwandlung von Methanol zu Propen in der Wirbelschicht, engl. <i>Fluidized Methanol To Propylene</i>
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
Ggf.	Gegebenenfalls
GoF	Güte der Annäherung, engl. <i>Goodness of Fit</i>
GTI	<i>Green Thumb Industries</i>
HEC	Hydroxyethylcellulose
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, engl. <i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
IAM-AWP	Institut für Angewandte Materialien, Bereich Angewandte Werkstoffphysik
ICSD	engl. <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IKFT	Institut für Katalysatorforschung und -technologie
iNANO	Interdisciplinary Nanoscience Center der Universität Aarhus, Dänemark
INT	Institut für Nanotechnologie
IR	Infrarot
IUPAC	engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	engl. <i>International Zeolite Association</i>
JAMG	engl. <i>Jincheng Anthracite Mining Group</i>
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Lat.	In Lateinischer Sprache
LAZ	Lewis-azides Zentrum
LFM	engl. <i>Loop Filling Manager</i>
LPG	Flüssiggas aus hauptsächlich Propan und Butan (engl. <i>Liquified Petroleum Gas</i>)
M	mol L ⁻¹ , molar
MAS NMR	engl. <i>Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>
Max.	Maximal
MFC	Massendurchflussregler, engl. <i>Mass Flow Controller</i>
Mio.	Million
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung, engl. <i>Metall-Organic Framework</i>
MOGD	Umwandlung von Methanol zu Benzin und Mitteldestillat, engl. <i>Mobil Olefin-to-Gasoline and Distillate</i>
MOZ	Motor-Oktananzahl
MS	Massenspektrometer
MSR	Mess-, Steuer-, und Regelsystem
MTG	Umwandlung von Methanol zu Benzinkomponenten, engl. <i>Methanol To Gasoline</i>
MTH	Umwandlung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen, engl. <i>Methanol To Hydrocarbons</i>
MTO	Umwandlung von Methanol zu Olefinen, engl. <i>Methanol To Olefins</i>
MTP	Umwandlung von Methanol zu Propen, engl. <i>Methanol To Propylene</i>
N. a.	Nicht anwendbar
NH ₃ -TPD	Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak
NLDFT	Nichtlineare Dichtefunktionaltheorie, engl. <i>Non-Linear Density Functional Theory</i>
NREL	National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA

OCP	Olefin Cracking Prozess
Öl eq	Erdöl-Äquivalent
PBU	Primäre Baueinheit, engl. <i>Primary Building Unit</i>
PDA	Porendirigierendes Agens, engl. <i>Pore Directing Agent</i>
PiONA	Paraffine, Isoparaffine, Olefine, Naphthene, Aromaten
PFR	Idealer Strömungsrohrreaktor, engl. <i>Plug-Flow Reactor</i>
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential-Regler
PKW	Personenkraftwagen
PSZ	Partiell stabilisiertes Zirkonia
PTX	engl. <i>Power To X</i>
py-DRIFTS	DRIFTS mit chemisorbiertem Pyridin
Q _m [Al _n]	SiO ₄ -Umgebungen mit <i>m</i> verbrückenden O-Atomen und <i>n</i> verbundenen Al-Tetraedern
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
rf	Radiofrequenz
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
ROZ	<i>Research</i> -Oktanzahl
S.	Seite
S. o.	Siehe oben
S. u.	Siehe unten
SBU	Sekundäre Baueinheit, engl. <i>Secondary Building Unit</i>
SDA	Strukturdirigierendes Agens, Templat, engl. <i>Structure Directing Agent</i>
SMTO	Sinopec Umwandlung von Methanol zu Olefinen, engl. <i>Sinopec Methanol To Olefins</i>
SNCG	engl. <i>Shenhua Ningxia Coal Industry Group</i>
Sog.	Sogenannt
StAZ	Starkes azides Zentrum
STF	Umwandlung von Synthesegas zu Kraftstoff, engl. <i>Syngas To Fuel</i>
STG	Umwandlung von Synthesegas zu Benzin, engl. <i>Syngas To Gasoline</i>
T	Tetragonal koordiniertes Atom
TEM	Transmissionselektronmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIGAS	Topsøe integrierte Benzinsynthese, engl. <i>Topsøe Integrated Gasoline Synthesis</i>
TPA	Tetrapropylammonium
TU	Technische Universität
U. a.	Unter anderem
UOP	Universal Oil Products
USA	Vereinigte Staaten von Amerika, engl. <i>United States of America</i>
USY	Ultrastabiler Y-Zeolith
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
Vgl.	Vergleiche
Vs.	Gegenüber, lat. <i>versus</i>
WD-RFA	Wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Z. B.	Zum Beispiel
ZIF	Zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindung, engl. <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>