

# Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Philipp Becker  
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung:

21. Juni 2013

# **Katalytische Prozesse zur selektiven Herstellung von Olefinen aus Dimethylether**

**Gutachter:**

**Prof. Dr. Manfred Döring**

**Prof. Dr. Gerald Linti**

## Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Döring für die interessante Themenstellung, seine stetige wissenschaftliche Unterstützung sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen. Des Weiteren danke ich ihm für die hervorragende Laborausstattung.

Prof. Dr. Gerald Linti danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die wissenschaftliche Betreuung, sowie die konstruktiven Gespräche während der gesamten Doktorarbeit geht ein großer Dank an Dr. Ulrich Arnold.

Ich danke allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des IKFT, im Besonderen des ehemaligen AK Döring, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne gemeinsame Zeit. Ein besonderer Dank geht an Dr. Miriam Stiefel, Ruaa Ahmad, Dr. Johannes Schröder, Ludger Lautenschütz für die angenehme Arbeitsatmosphäre in allen Laboren die wir heimgesucht hatten. Des Weiteren möchte ich mich für das lustige Klima im Büro 306 bei meinen Mitstreitern Dr. Sebastian Wagner und Dr. Jochen Wagner bedanken.

Für die Durchführung und Unterstützung im Rahmen der Analytik möchte ich mich bei Herrmann Köhler, Willi Habicht, Gilbert Zwick, Doreen Neumann-Walter, Bernd Povitzka, Dr. Tom Zevaco, Dr. Olaf Walter und Dr. Thomas Otto bedanken. Für die Hilfe bei der Installation der Laboranlage, insbesondere der Beschaffung wichtiger Teile für das GC-MS, danke ich Gerd Ullrich, sowie den Mitarbeitern der Werkstätten.

Marion Lenzner danke ich für ihre Hilfe beim Bewältigen bürokratischer und administrativer Fragen.

Ein riesiger Dank geht an Dr. Juliane Schoch, Ruaa Ahmad, Ludger Lautenschütz und Dr. Ulrich Arnold für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Aus ganzem Herzen danke ich meiner Familie und meinen Freunden für ihr Verständnis und ihre Unterstützung. Im Besonderen danke ich meiner Freundin Juliane für ihren bedingungslosen Rückhalt in den stressigen Phasen dieser Doktorarbeit und dafür dass sie immer so bleibt wie sie ist.

## Kurzzusammenfassung

Die heterogene Katalyse von chemischen Reaktionen ist von großer Bedeutung sowohl in Forschung als auch in der chemischen Industrie. Durch Weiterentwicklung bestehender Katalysatorsysteme können hierbei die Effizienz und die Selektivität für spezifische Produkte verbessert werden.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Umsetzung von Dimethylether zu Olefinen (Dimethylether-to-Olefin Prozess, DTO), im Besonderen zu Ethen und Propen, an zeolithischen Katalysatoren untersucht.

Hierzu wurde in einem ersten Teil der Arbeit eine kontinuierlich betriebene Laboranlage erfolgreich in Betrieb genommen. Diese Laboranlage wurde speziell auf den Einsatz des Eduktgases Dimethylether und die entsprechenden Reaktionsbedingungen zugeschnitten sowie eine Onlineanalytik installiert.

Parallel hierzu wurden sowohl mittelporige (ZSM-5) als auch kleinporige (ZSM-34 und SSZ-13) Katalysatoren mit unterschiedlichen Silizium- und Aluminiumgehalten hergestellt. In weiteren Versuchen wurden diese mit verschiedenen Metallen (Co, Mn, La und Ir) in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert. Alle Katalysatoren wurden mittels BET-Analyse, Energie Dispersiver X-Ray Analyse (EDX), Induktiv-gekoppelter Plasmaanalyse mit Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES), Temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und Pulverdiffraktometrie (XRD) charakterisiert.

Die Testung der hergestellten Katalysatoren in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage zeigte, dass Katalysatoren vom Typ ZSM-34 mit Cobalt- und Mangan-Dotierung die Ethenselektivität erhöhten. Im Gegensatz dazu verbesserten Lanthan-dotierte ZSM-34 Katalysatoren die Propenselektivität. Die katalytischen Umsätze und die Standzeit der jeweiligen Katalysatoren wurden jedoch durch die Dotierungen leicht reduziert. Dahingegen führten Cobalt-, Mangan-, Lanthan- und Iridium-Dotierungen an Katalysatoren des SSZ-13 Typs zu einer Erhöhung der Standzeit der Katalysatoren. Als effizientes Katalysatorsystem wurde im Rahmen dieser Dissertation ein mit Mangan-dotierter SSZ-13 Katalysator hergestellt. Mit diesem konnte erfolgreich sowohl der Umsatz gesteigert als auch die Laufzeit sowie die Ethen- und Propenselektivität erhöht werden.

## Abstract

The heterogeneous catalysis of chemical reactions is highly important both in research and chemical industry. Thereby, further development of known catalytic systems enhances the efficiency and the selectivity for specific products.

In the present work the conversion of dimethyl ether to olefins (dimethyl ether-to-olefins, DTO), especially to ethylene and propylene, is investigated on zeolitic catalysts.

To achieve this, a continuously operating laboratory plant was successfully commissioned. This laboratory plant was specially designed for the use of dimethyl ether as reactant gas and for the desired reaction conditions. In addition, a calibration of the online analysis was installed.

Medium pore (ZSM-5) and small pore (ZSM-34 and SSZ-13) catalysts containing different amounts of Si and Al were successfully synthesized. In further experiments these catalysts were modified with different metals (Co, Mn, La and Ir) in variable concentrations. All catalysts were analyzed *via* BET analysis, Energy Dispersive X-ray analysis (EDX), Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES), Temperature Programmed Desorption (TPD) und X-ray Powder Diffraction (XRD).

The evaluation of the synthesized catalysts in the continuously operating laboratory plant revealed that the modification of the catalyst ZSM-34 with Co and Mn increases the selectivity for ethylene. In contrast, higher selectivity for propylene was achieved by modifying with La. The catalytic conversions and the operating times of the particular catalysts were reduced by the introduced modifications, whereas modifications of the SSZ-13 catalyst with Co, Mn, La and Ir lead to an increase of the operating times. The SSZ-13 catalyst modified with Mn was the most promising catalytic system. Using this catalyst the conversion of dimethyl ether as well as the operating times and the ethylene and propylene selectivity was enhanced.

## Wissenschaftliche Arbeiten

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sind folgende wissenschaftliche Arbeiten entstanden:

### Konferenzbeiträge (Poster):

- P. Becker, U. Arnold, M. Döring, „Development of Catalysts for the Selective Synthesis of Light Olefins from Dimethyl ether“, 21. *Deutsche Zeolith-Tagung, Kiel*, 4. – 6. März **2009**, Book of Abstracts 145-146.
- P. Becker, U. Arnold, M. Döring, „Selective Synthesis of Light Olefins from Dimethylether“, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg*, 6. November **2009**, Book of Abstracts 38.
- P. Becker, U. Arnold, M. Döring, „Selective Synthesis of Light Olefins from Dimethylether“, 22. *Deutsche Zeolith-Tagung, München*, 3. – 5. März **2010** , Book of Abstracts 152-153.
- P. Becker, U. Arnold, M. Döring, „Catalysts for the Selective Synthesis of Light Olefins from Dimethyl Ether“, 9<sup>th</sup> *International Symposium on Characterisation of Porous Solids, Dresden*, 5. – 8. Juni **2011**, Book of Abstracts 151.
- P. Becker, U. Arnold, M. Döring, „Catalysts for the Selective Synthesis of Ethylene and Propylene from Dimethyl Ether“, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, Heidelberg*, 22. Juli **2011**, Book of Abstracts 39.

**Publikationen in Fachzeitschriften:**

- P. Becker, U. Arnold, M. Döring, “Development of catalysts for the selective synthesis of light olefins from dimethyl ether”, German Society for Petroleum and Coal Science and Technology (DGKM), Petrochemistry Division, Preprints of the DGKM-Conference “*Production and Use of Light Olefins*”, (Eds.: S. Ernst, R. Buzzoni, W. Leitner, J.A. Lercher, J. Lichtscheidl, F. Nees, E. Santacesaria), Dresden, Germany, 28-30 September **2009**, 127-133. ISBN: 978-3-936418-93-4.
- P. Becker, R. Ahmad, J. Schröder, M. Zimmermann, T. Otto, M. Döring, U. Arnold, „Recent Patents on the Conversion of Biomass to Fuels via Synthesis Gas”, *Recent Patents on Chemical Engineering*, **2012**, 5, 75-86.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1. Heterogen-katalytische Prozesse.....	1
1.2. Bedeutung und Herstellung von Olefinen in der chemischen Industrie.....	3
1.3. Zeitlicher Abriss der industriellen Synthese von Kohlenwasserstoffen.....	6
1.4. MTO-Prozess .....	10
1.5. Zeolithe.....	14
<b>2. Ziel der Arbeit .....</b>	<b>21</b>
<b>3. Experimentelles .....</b>	<b>22</b>
3.1. Eingesetzte Chemikalien .....	22
3.2. Eingesetzte Analytik .....	23
3.2.1. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) .....	23
3.2.2. Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	
(REM-EDX) .....	24
3.2.3. Induktiv-gekoppelte Plasmaanalyse (ICP-OES).....	24
3.2.4. BET-Bestimmung .....	24
3.2.5. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) .....	25
3.2.6. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) .....	25
3.2.7. Gaschromatographie (GC).....	25
3.3. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Katalysatorsynthese.....	25
3.3.1. Synthese von ZSM-5 Katalysatoren .....	25
3.3.1.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AA1).....	25
3.3.1.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AA2).....	26
3.3.2. Synthese von ZSM-34 Katalysatoren .....	26
3.3.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AA3).....	26
3.3.3. Synthese von SSZ-13 Katalysatoren .....	27
3.3.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AA4).....	27



3.3.3.2.	Synthese der Template für die SSZ-13 Katalysatoren .....	27
3.3.4.	Dotierung der Katalysatoren .....	28
3.3.4.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AA5).....	28
3.4.	Synthese der Katalysatoren .....	28
3.4.1.	ZSM-5 Katalysatoren .....	28
3.4.2.	ZSM-34 Katalysatoren .....	30
3.4.3.	SSZ-13 Katalysatoren .....	32
3.4.4.	Dotierung hergestellter Katalysatoren.....	33
3.5.	Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren.....	35
3.5.1.	ZSM-5 Katalysatoren .....	35
3.5.2.	ZSM-34 Katalysatoren .....	37
3.5.3.	SSZ-13 Katalysatoren .....	38
3.5.4.	Charakterisierung dotierter Katalysatoren.....	39
3.6.	Versuchsapparatur für die Umsetzung von Dimethylether zu Olefinen .....	41
3.7.	Versuchsdurchführung für die Synthese von leichten Olefinen aus..... Dimethylether .....	43
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>45</b>
4.1.	Herstellung der ZSM-5 Katalysatoren .....	45
4.2.	Herstellung der ZSM-34 Katalysatoren .....	47
4.3.	Herstellung der SSZ-13 Katalysatoren.....	48
4.4.	Modifikation der hergestellten ZSM-5 Katalysatoren.....	49
4.5.	Modifikation der hergestellten ZSM-34 und SSZ-13 Katalysatoren.....	49
4.6.	Vergleich der Säurestärken der hergestellten Katalysatoren.....	50
4.6.1.	Vergleich der Säurestärken der ZSM-5 Katalysatoren.....	50
4.6.2.	Vergleich der Säurestärken der ZSM-34 Katalysatoren .....	51
4.6.3.	Vergleich der Säurestärken der SSZ-13 Katalysatoren .....	51
4.6.4.	Vergleich der Säurestärken der dotierten Katalysatoren.....	51

4.7.	Katalytische Umsetzungen in der Laboranlage.....	52
4.7.1.	Katalytische Umsetzungen mit undotierten ZSM-5 Katalysatoren .....	52
4.7.1.1.	Katalysator K07 (Si/Al = 50/1) .....	52
4.7.1.2.	Katalysator K10 (Si/Al = 90/1) .....	54
4.7.1.3.	Katalysator K12 (Si/Al = 100/1) .....	55
4.7.1.4.	Katalysator K15 (Si/Al = 175/1) .....	57
4.7.1.5.	Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit den ZSM-5 Katalysatoren K07, K10, K12 und K15 .....	59
4.7.2.	Katalytische Umsetzung mit den undotierten ZSM-34 Katalysatoren .....	63
4.7.2.1.	Katalysator K18 (Si/Al = 2/1) .....	63
4.7.2.2.	Katalysator K19 (Si/Al = 2.6/1) .....	67
4.7.2.3.	Katalysator K21 (Si/Al = 11.5/1) .....	69
4.7.2.4.	Katalysator K22 (Si/Al = 25/1) .....	70
4.7.2.5.	Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit den ZSM-34 Katalysatoren K18 (Si/Al = 2/1), K19 (Si/Al = 2.6/1), K21 (Si/Al = 11.5/1), K22 (Si/Al = 25/1) .....	72
4.7.3.	Katalytische Umsetzung mit den undotierten SSZ-13 Katalysatoren.....	76
4.7.3.1.	Katalysator K23 (Si/Al = 1.5/1) .....	76
4.7.3.2.	Katalysator K26 (Si/Al = 5.5/1) .....	78
4.7.3.3.	Katalysator K27 (Si/Al = 5.5/1) .....	79
4.7.3.4.	Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit den SSZ-13 Katalysatoren K23 (Si/Al = 1.5/1), K26 (Si/Al = 5.5/1), K27 (Si/Al = 5.5/1) .....	84
4.7.4.	Katalytische Umsetzung an dotierten Katalysatoren .....	88
4.7.4.1.	Cobalt-dotierte SSZ-13 Katalysatoren K38 (Si/Al/Co = 6/1/21), K40 (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1), K41 (Si/Al/Co = 6/1/0.25) .....	89
4.7.4.2.	Mangan-dotierte SSZ-13 Katalysatoren K42 (Si/Al/Mn = 7/1/0.45), K44 (Si/Al/Mn = 7/1/0.38) .....	93
4.7.4.3.	Lanthan-dotierter SSZ-13 Katalysator K45 (Si/Al/La = 7/1/0.27) .....	99
4.7.4.4.	Iridium-dotierter SSZ-13 Katalysator K46 (Si/Al/Ir = 8.7/1/0.02) .....	101
4.7.4.5.	Diskussion der Katalyseversuche an dem dotierten SSZ-13 Katalysator .....	103
4.7.4.6.	Cobalt-dotierter ZSM-34 Katalysator K49 (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01) .....	104
4.7.4.7.	Mangan-dotierter ZSM-34 Katalysator K50 (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01) .....	106

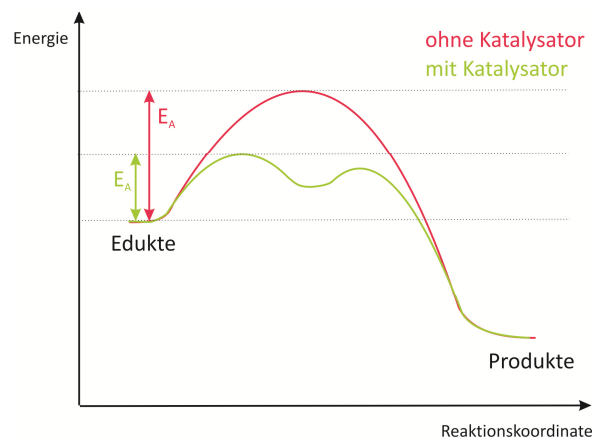
---

4.7.4.8.	Lanthan-dotierter ZSM-34 Katalysator K51 (Si/Al/La = 2.3/1/0.01) .....	109
4.7.4.9.	Iridium-dotierter ZSM-34 Katalysator K52 (Si/Al/Ir = 2.3/1/0.01) .....	111
4.7.4.10.	Diskussion der Ergebnisse der Versuche an dem dotierten ZSM-34 Katalysator .....	111
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>113</b>
<b>6.</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>118</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>120</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>135</b>

## 1. Einleitung

### 1.1. Heterogen-katalytische Prozesse

Viele chemische Reaktionen laufen auf Grund ihrer hohen Aktivierungsenergie nicht oder nur sehr langsam ab. Durch Einsatz von Katalysatoren gelingt die erfolgreiche Durchführung einer Vielzahl dieser Reaktionen über eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) (siehe Abbildung 1).<sup>1,2</sup> Der zweite große Vorteil den Katalysatoren bieten, ist die Selektivität der Produkte. Durch Wahl geeigneter Katalysatoren kann die Selektivität für erwünschte Produkte stark beeinflusst werden. Die Bildung unerwünschter Nebenprodukte kann somit reduziert oder vollständig vermieden werden.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Wirkung eines Katalysators.

Durch die breite Einsetzbarkeit von Katalysatoren ist es so gelungen, viele chemische Reaktionen, die man technisch zunächst nicht für durchführbar hielt, zu ermöglichen. Katalysatoren findet man heute beispielsweise in Raffinerien, der chemischen Industrie, bei der Erdölaufbereitung, bei der Herstellung von Polymeren und Kunststoffen,<sup>3</sup> sowie in der Umweltkatalyse zur Entfernung von Schadstoffen, wie Kohlenmonoxid, Stickoxiden oder Ruß aus Motorabgasen.<sup>4</sup> Die industrielle Katalyse gliedert sich in drei Teilgebiete:

- Heterogene Katalyse<sup>1,2</sup>
- Homogene Katalyse<sup>5,6</sup>
- Biokatalyse<sup>7</sup>

Die heterogenen Katalysatoren stellen mit über 90 % am Weltmarkt die mit Abstand am bedeutendsten Katalysatoren dar (siehe Abbildung 2).

Weltmarkt 2007	15.5	Mrd. US \$
1 Heterogene Katal.	14.2	Mrd. US \$
2 Homogene Katal.	1.0	Mrd. US \$
3 Bio-Katal.	0.3	Mrd. US \$

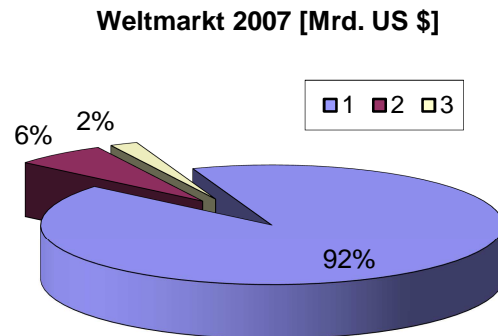


Abbildung 2: Übersicht über den Katalysatorweltmarkt 2007.<sup>8</sup>

Die Haupteinsatzgebiete heterogener Katalysatoren liegen in der chemischen Industrie, den Raffinerien und mit 44 % im Umweltschutz (siehe Abbildung 3).<sup>8</sup>

Heterogene Katalysatoren	14.2	Mrd. US \$
1 Chemische Industrie	4.1	Mrd. US \$
2 Raffinerien	3.9	Mrd. US \$
3 Umweltschutz	6.2	Mrd. US \$

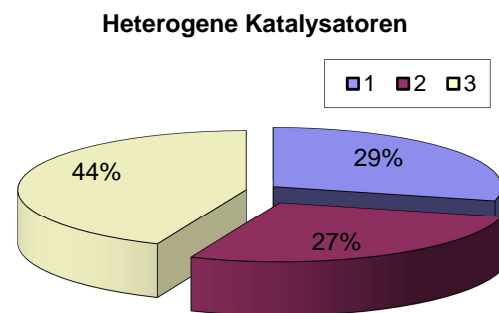


Abbildung 3: Übersicht über die Einsatzgebiete heterogener Katalysatoren.<sup>8</sup>

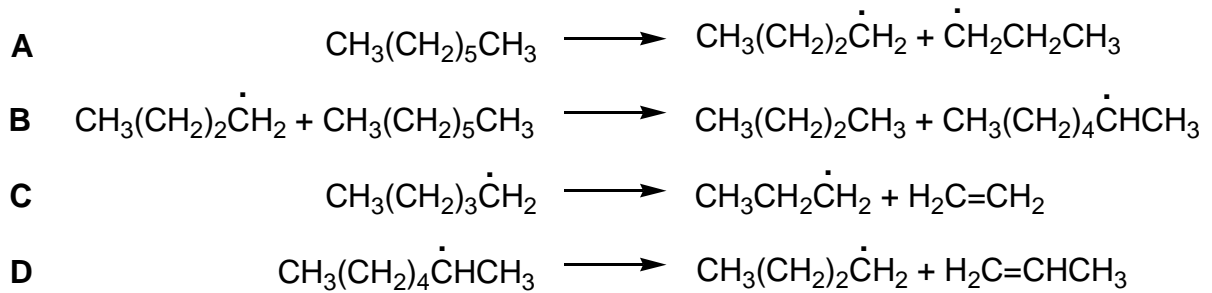
Katalysator und Substrat liegen bei dieser Art von Katalyse in unterschiedlichen Phasen vor, wobei Festphasenkatalysatoren am häufigsten verwendet werden. Hierbei adsorbiert die Oberfläche das Reaktionsmedium und die katalytische Reaktion findet dort statt. Auch ist die Rückgewinnung der Katalysatoren im Fall der heterogenen Katalyse einfacher als beispielsweise bei einer homogen katalysierten Reaktion. Als wichtige Beispiele seien die Abgaskatalysatoren in der Automobilindustrie (3-Wege-Katalysatoren)<sup>9</sup> oder bei der Entfernung von Schadstoffen aus Kraftwerkemissionen, das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese<sup>10</sup> oder die Synthese von Olefinen genannt.

## 1.2. Bedeutung und Herstellung von Olefinen in der chemischen Industrie

Die Entwicklung der Olefinchemie ist seit dem zweiten Weltkrieg eng mit dem Aufschwung der Petrochemie verbunden. Die Nutzung von Olefinen in unterschiedlichen Kunststoffen, wie Elastomeren, Fasern, Schäumen oder bulk polymers stellt einen Hauptmotor dieser Verbreitung dar.<sup>11</sup> Die Ausweitung dieser Kunststoffe zu Massenprodukten kam nach dem Ausbau der Olefinchemie und der Entwicklung technischer Verfahren zu deren Veredelung. Kurzkettige Olefine zählen bis heute zu den wichtigsten chemischen Bausteinen und stellen einen Schlüsselrohstoff für eine große Auswahl an Produkten der Industrie dar.<sup>11</sup>

Die direkte Synthese von Ethen erfolgte früher durch partielle Hydrierung von Ethin,<sup>12</sup> durch Dehydratisierung von Ethanol<sup>13</sup> oder durch eine Tieftemperatur-Auftrennung von Kokereigas. Heutzutage werden Ethen und Propen primär mittels Steamcracker hergestellt.<sup>14</sup> Zwei Konvertierungsverfahren von Erdöl, Naphtha oder höheren Kohlenwasserstoffen für die Gewinnung von Olefinen sind etabliert:

- Das **Katcracken**, welches in einem Fließbett oder einem Reaktor stattfindet, bei dem der Katalysator von unten nach oben vom Eduktgasstrom durchströmt wird. Dieser Prozess dient vorwiegend zur Synthese von verzweigten Paraffinen, Cycloalkanen und Aromaten, da der hergestellte Olefinanteil in den Produkten gering ist.<sup>15</sup>
- Das **Thermocracken**, durchgeführt in einem Steamcracker, stellt heutzutage das wichtigste Verfahren zur gezielten Synthese von Olefinen dar. Die Spaltung der Kohlenwasserstoffe wird dabei katalytisch meist unter erhöhtem Druck und bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C betrieben. Für den Crackvorgang wurde der in Abbildung 4 beschriebene Mechanismus postuliert.<sup>15</sup> In einem ersten Schritt kommt es zu einer homolytischen Spaltung einer C-C-Bindung unter Ausbildung zweier Radikale (**A**). Die entstandenen Radikale abstrahieren aus weiteren Molekülen je ein Wasserstoffatom. Es entstehen weitere Radikale mit der Radikalfunktion an einem sekundären C-Atom (**B**). Neben der Wasserstoffatomabstraktion kann der Radikalbildung auch eine  $\beta$ -Spaltung unter Bildung von Ethen (**C**) oder Propen (**D**) folgen.



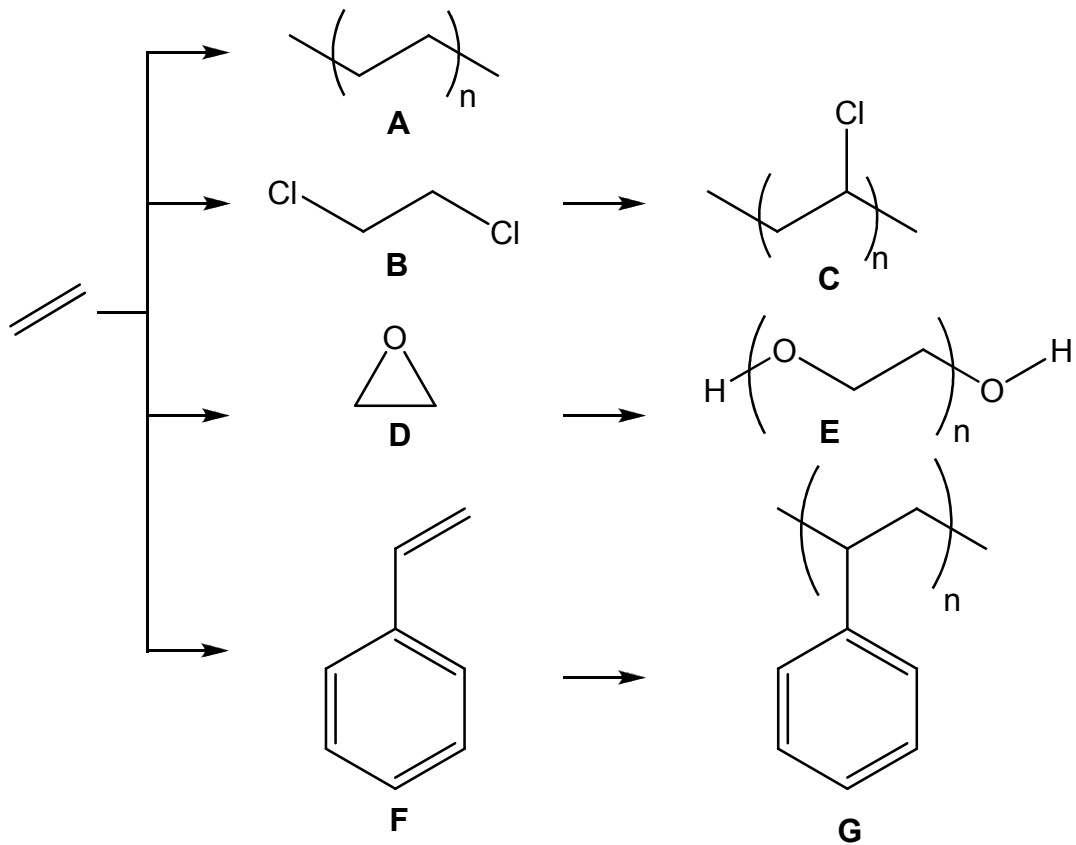
**Abbildung 4:** Grundlegende Mechanismen des Thermocrackens.

Auf Grund des steigenden Erdölpreises, den damit verbundenen Kosten auf von Erdöl basierenden Chemikalien sowie der steigenden Nachfrage an leichten Olefinen ist die Entwicklung alternativer Strategien zur Generierung dieser Kohlenwasserstoffe von wachsendem Interesse.

Ethen und Propen zählen hierbei zu den bedeutendsten und am meisten produzierten organischen Verbindungen. Die weltweite Kapazität für Ethen wird auf über 142 Milliarden Tonnen pro Jahr geschätzt.<sup>16</sup> Die Kapazität für Propen beläuft sich auf ca. 60 Millionen Tonnen pro Jahr.<sup>17</sup>

Die wichtigsten Folgeprodukte des Ethens sind Polyethylen (PE, über 56 %, **A**), 1,2-Dichlorethan (14 %, **B**) für die Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC, **C**), Ethylenoxid (**D**) für die Produktion von Polyethylenglykol (**E**) und für Styrol (**F**) zur Herstellung von Polystyrol (PS, **G**) (siehe Abbildung 5). Daraus wird deutlich, dass mehr als 75 % des produzierten Ethens momentan in Kunststoffe weiterverarbeitet werden.<sup>16</sup>

Weitere wichtige aus Ethen hergestellte Chemikalien sind: Anthracen, 2-Chlorethanol, Isopren, Propanal, Vinylacetat, Propansäure, Buten, Ethandiol und Acetaldehyd.



**Abbildung 5:** Hauptprodukte aus Ethylen und deren Folgeprodukte.

Propen ist seit über 60 Jahren ebenso eine der bedeutendsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Es wird unter anderem zur Synthese von folgenden Chemikalien verwendet (siehe Abbildung 6):

- Aceton (**A**) im Cumolhydroperoxid-Verfahren
- Acrolein (**B**) und Acrylsäure durch Oxidation mit Sauerstoff
- Acrylnitril (**C**) durch Ammonoxidation des Propens im sogenannten SOHIO-Prozess<sup>18</sup>
- Propylenoxid (**D**), neuerdings durch Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Polypropylen (**E**), welches durch Polymerisation von Propen hergestellt wird (hierfür werden über 50 % des hergestellten Propens verwendet)



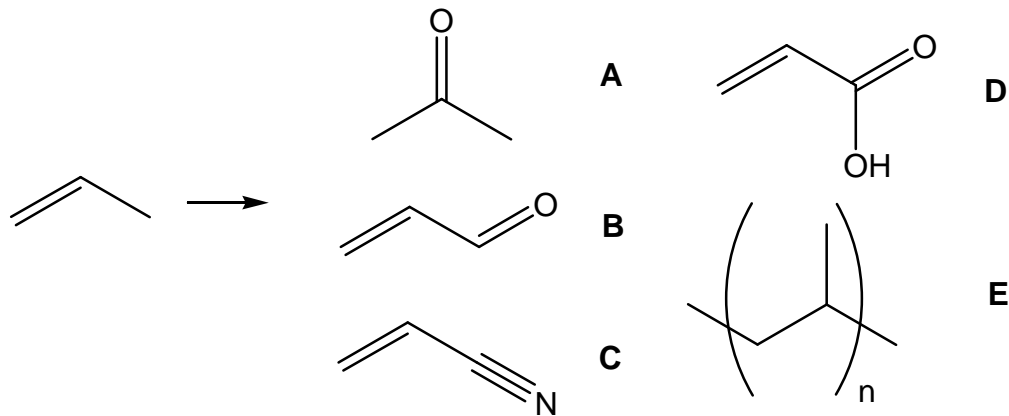


Abbildung 6: Hauptprodukte aus Propen.

Weitere Verwendung von Propen findet man in der Herstellung von Allylverbindungen und Butanal, welches weiter zu Weichmachern oder Kunstharzen umgesetzt wird.

### 1.3. Zeitlicher Abriss der industriellen Synthese von Kohlenwasserstoffen

Bereits seit 1925 wird die **Fischer-Tropsch-Synthese** zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen angewandt. Hierbei wird durch Umsetzung von Koks mit Wasserdampf Synthesegas erhalten. Dieses enthält ca. 40 % Kohlenstoffmonoxid, 50 % Wasserstoff und 6 % Kohlenstoffdioxid. Beim Überleiten der Produktgase über einen Katalysator entstehen verschiedene Fraktionen an Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge (Abbildung 7).

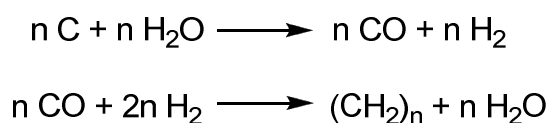


Abbildung 7: Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen.

Über das Fischer-Tropsch-Verfahren werden auch heute in Südafrika von SASOL große Mengen an Kraftstoffen hergestellt.<sup>19,20</sup> Hierbei werden Cobaltverbindungen als Katalysatoren eingesetzt.<sup>21</sup> Eine Abwandlung der Fischer-Tropsch-Synthese, die Eisenkatalysatoren einsetzt, ist das von Lurgi entwickelte, sogenannte Arge-Verfahren. Mit diesem Verfahren werden Dieselöl und Wachse hergestellt.

Schon in den 1930er Jahren wurde von der United Oil Production Company (UOP) die Umsetzung kurzkettiger Olefine zu kraftstofftauglichen Produkten durchgeführt. Das hierzu eingesetzte Verfahren basierte auf Arbeiten von Ipatieff und Egloff<sup>22</sup> und stellte einen der ersten Berichte über die Verwendung einer Festkörpersäure als Katalysator in einem großtechnischen Verfahren dar. Es handelte sich dabei um Phosphorsäure auf Siliziumdioxid als Trägermaterial. Dieser sogenannte **Catpoly-Prozess**<sup>23</sup> setzt Gemische aus Propylen und Buten über Phosphorsäure zu Kraftstoffen mit hohem Anteil an *iso*-Olefinen des C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub>-Schnittes um.<sup>24</sup> Hauptprodukte waren hierbei Trimere und Tetramere.

Bis 1958 wurden verschiedene, noch heute angewandte, Verfahren zur Synthese von Kraftstoffen aus Olefinen entwickelt. Bereits 1931 betrieb man mit dem **thermischen Reforming**, dem Spalten von Paraffinen und Aromaten, ein erfolgreiches Verfahren zur Synthese von leichten Paraffinen, Olefinen sowie Cycloolefinen und Kraftstofffraktionen mit hoher Oktanzahl. Diese Spaltungen wurden bei Temperaturen von 530 bis 580 °C und Drücken von 35 bis 70 bar durchgeführt.<sup>25</sup>

1940 wurde mit der **Festbett-Hydroformierung**, ein Gemeinschaftsprojekt der Esso Research and Engineering Company, der M.W. Kellogg Company und der Standard Oil Company of Indiana, kommerziell in Betrieb genommen. Bei diesem Verfahren arbeitete man mit Drücken von 10 bis 20 bar und Temperaturen von 455 bis 540 °C und damit unter milderen Bedingungen als bei bis zu diesem Zeitpunkt gängigen Verfahren. Man ging dabei einen neuen Weg über die Dehydrierung und Dehydroisomerisierung von Cycloalkanen zur Bildung von Aromaten und anderen hochoktanigen Komponenten.<sup>2</sup>

1949 führte die Universal Oil Products Company den **Platforming-Prozess** ein. Dieses Verfahren wurde zur Veredelung von Leichtbenzinen und Erdgas zu Kraftstoffen verwendet. Als Katalysator diente hier mit Platin behandeltes Aluminiumoxid/Siliziumdioxid. Das Platin diente als Hydrier-/Dehydrierkomponente, das Trägermaterial als saure Komponente. Es gelang damit, schwefelfreien Kraftstoff von hoher Qualität für den Einsatz als Flug- und Autokraftstoff herzustellen.<sup>26</sup>

In den 60er Jahren konnte, basierend auf den Arbeiten von Ziegler und Natta, die **Oligomerisierung von Propen und Buten** mit metallischen und metallorganischen Verbindungen katalytisch durchgeführt werden. Hierzu kamen vor allem Aluminiumorganyle zum Einsatz.

1977 berichteten Chang *et al.*<sup>27</sup> über die Umsetzung von Methanol und anderen Verbindungen zu Aromaten. 1982 konnten Haag, Lago und Rodewald aus diesen Erkenntnissen Rückschlüsse über den Nutzen von mittelporigen Zeolithen als Katalysatoren, die bei der Umsetzung von Methanol eingesetzt wurden, ziehen. Der schon damals industriell eingesetzte Standardzeolith ZSM-5 (siehe Abbildung 14 in Kapitel 1.5) gehört dieser Katalysatorklasse an.<sup>28,29</sup>

In einem neueren Prozess setzt die Mobil Oil Company in einem **Methanol-to-Gasoline** (MTG) Verfahren Methanol an einem ZSM-5 Katalysator zu einem Kohlenwasserstoffgemisch um. Hier entstehen in einer ersten Stufe Dimethylether und Wasser. Nach Erreichen eines Gleichgewichtes erfolgt am selben Katalysator bei anderer Temperatur eine Umsetzung hin zu Paraffinen, Aromaten, Olefinen und Cycloalkanen. Der entstehende Kraftstoff hat eine Oktanzahl von 95.<sup>30,31</sup>

Mitte der 80er Jahre wurde der **MOGD-Prozess** (Mobil Olefin to Gasoline and Distillate) von der Firma Mobil Oil Company im industriellen Maßstab eingeführt. Mit diesem Verfahren können leichte Olefine wie Propen hergestellt werden. In einem angeschlossenen Reaktor werden die Produktgase ebenfalls über den Katalysator ZSM-5 bei 350 bis 410 °C und Drücken bis 20 bar zu Vergaser- und Dieselmotorkraftstoffen mit hohen Cetanzahlen umgewandelt. Teile des Produktgasstroms werden zurück in den Reaktor geführt. Dies dient zum einen dazu, die Temperatur herabzusetzen und zum zweiten der Verschiebung der Produktpalette in Richtung schwerer Produkte.<sup>32</sup>

Haldor Topsoe entwickelte ebenfalls in den 80er Jahren ein Verfahren, **TIGAS-Prozess** genannt, bei dem aus Synthesegas über ein Gemisch aus Methanol und Dimethylether als Zwischenstufe Benzin synthetisiert werden konnte.<sup>33</sup> Die Kombination aus Methanol- und Dimethylether-Synthese ermöglichte einen höheren CO-Umsatz, da das hergestellte Methanol durch dessen Dehydratisierung aus der Gleichgewichtsmischung entfernt wurde. So wurde nach einem Reaktordurchlauf eine höhere Ausbeute erhalten. Eine "grüne" Version des TIGAS-Prozesses, welche mit Biomassevergasung betrieben werden soll, wird derzeit in den USA aufgebaut.<sup>34</sup>

UOP und Norsk Hydro (inzwischen INEOS) haben einen neuen Methanol-to-Olefin Prozess (**MTO Prozess**) entwickelt. Anstatt eines mittelporigen Katalysators (wie z.B. ZSM-5) verwendeten sie einen kleinporigen Katalysator mit Chabazitkristallaufbau, SAPO-34. In der Anlage wurden Ausbeuten von über 80 % an Ethen und Propen

erhalten.<sup>35,36</sup> Aus Erdgas wurde durch Reforming Synthesegas erhalten, aus welchem in einem Folgeschritt Methanol synthetisiert wird. Im anschließenden Schritt, wird an dem erwähnten Katalysator Ethen und Propen in hoher Selektivität hergestellt.<sup>37</sup> Eine Weiterentwicklung des MTO Prozesses erfolgte 2009 in einer Demoanlage in Feluy in Belgien. In diesem Fall wurden die MTO-Reaktion mit dem Olefin-Cracking-Prozess, entwickelt von Total Petrochemicals und UOP, kombiniert. Die Erweiterung um den OCP-Prozess erhöhte erneut die Ethen-/Propen-Selektivität durch katalytisches Spalten der gebildeten höheren Olefine.<sup>38</sup>

Parallel zu den Forschungsarbeiten um die kleinporigen Katalysatoren und deren hoher Alkenselektivität, verfolgte Lurgi, mit Ziel der Erhöhung der Propenselektivität, eine Weiterentwicklung mit dem mittelporigen Katalysator ZSM-5.<sup>39</sup> In diesem Verfahren werden mehrere Reaktoren parallel geschaltet. Methanol, rückgeführte Produkte und Wasserdampf werden dabei an unterschiedlichen Stellen wieder in die Reaktoren eingeschleust und erhöhen so die Selektivität für Propen.

In den letzten Jahren ging die Forschung und anschließende Etablierung der Technologie in Richtung umweltverträglicher Technologien. So patentierte in Jahr 2005 Exxonmobil Chemical Company ein Verfahren, um zusätzlich zu Methanol noch Ethanol als Edukt einzusetzen. Als Katalysator wurde ein kleinporiger Zeolith verwendet.<sup>40,41</sup>

Honey Well Intellectual Property Inc. patentierte 2007 einen Prozess, mit dem Olefine aus nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. Pflanzenöle, hergestellt werden können.<sup>42</sup> Im Jahr 2009 patentierte Chevron USA ein Verfahren das ebenfalls aus erneuerbaren Rohstoffen Olefine herstellte.<sup>43</sup> Ähnliche Verfahren, die jeweils unterschiedliche erneuerbare Rohstoffe verwendeten, wurden 2009 von Petrobas S.A. auf Basis von Pflanzenölen<sup>44</sup>, 2011 von Ignite Energy Resources NZ Limited auf Bio- oder Kohleölbasis<sup>45</sup> und ebenfalls 2011 von Gevo Inc. patentiert.<sup>46</sup> Hierbei eingesetzte Katalysatoren waren jeweils mittelporige Katalysatoren.<sup>47</sup>

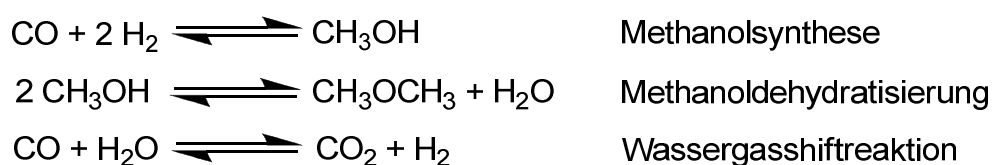
Im Folgenden soll nun auf die für diese Arbeit relevanten Prozesse detailliert eingegangen werden.

#### 1.4. MTO-Prozess

Der MTO-Prozess<sup>48</sup> wurde schon früh als eine sehr erfolgsversprechende Methode zur Herstellung von Basisolefinen für die Industrie angesehen. Grundlage ist die Gewinnung von Synthesegas, welches entweder durch Reformierung (steam reforming) von Erdgas oder mittels Kohlevergasung gewonnen werden kann. Die Reformierung von Erdgas, wird an einem Nickelkatalysator mit Wasserdampf durchgeführt.<sup>49</sup>

Das entstandene Synthesegas kann nun zu Methanol oder DME umgesetzt werden. Man kann hierzu zwei Prozessvarianten nutzen.

1. Synthese von Methanol aus Synthesegas an einem Methanolkatalysator mit anschließender Dehydratisierung zu DME. Die Dehydratisierung wird in einem zweiten nachgeschalteten Reaktor an einem Dehydratisierungskatalysator, z.B.  $\gamma$ -Aluminiumoxid, Gemische aus Siliziumdioxid und Aluminiumoxid oder an einem Zeolithen, durchgeführt<sup>50</sup> (siehe Abbildung 8).
2. Direktsynthese von DME aus Synthesegas durch Verwendung eines Katalysatorgemischs (Methanol- und Dehydratisierungskatalysatoren).<sup>51</sup> Mittlerweile wurden Anstrengungen unternommen die Eigenschaften der beiden Katalysatoren in einem bifunktionalen Katalysatorsystem zu vereinen, allerdings reicht die katalytische Aktivität dieser Systeme noch nicht an die des Katalysatorgemischs heran.

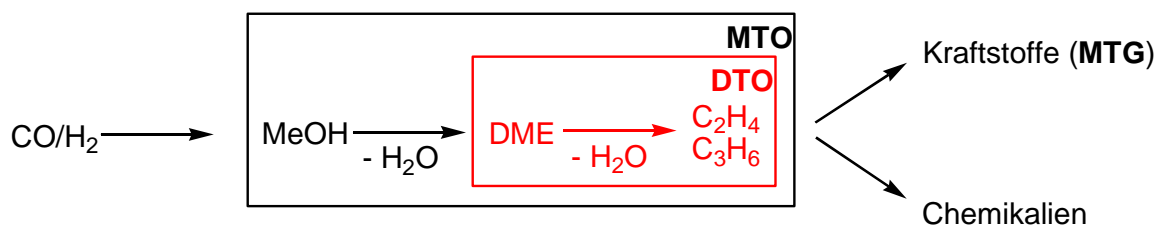


**Abbildung 8:** Reaktionen der DME-Synthese.

Das gemäß der ersten Syntheseroute entstandene Methanol kann, abhängig vom verwendeten Katalysator und den Prozessbedingungen, direkt zu Kraftstoffen (Methanol-to-Gasoline, MTG) oder zu Olefinen (MTO)<sup>52</sup> umgesetzt werden. Die entstandenen Olefine können im Anschluss der Gewinnung von Chemikalien zugeführt oder weiter zu Kraftstoffen weiterverarbeitet werden.<sup>53</sup>

Neben den gewünschten Olefin-Produkten entstehen zusätzlich Nebenprodukte, wie Ethan und Propan, langkettige Kohlenwasserstoffe mit mehr als fünf C-Atomen, höhere Olefine, aber auch Aromaten. Die Nebenprodukte können, da sie das empfindliche Porensystem des Katalysators (z.B. Zeolith) verstopfen oder blockieren, zu einer verminderten Katalysatoraktivität führen.<sup>54</sup> Die resultierenden Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche bestehen im Wesentlichen aus Koks.<sup>55</sup> Der Koks führt langfristig zu einer Inaktivierung des Katalysators und muss durch Unterbrechen der Katalyse und einer Regeneration des Katalysators entfernt werden.<sup>56</sup>

Setzt man ausschließlich DME zu Olefinen um, spricht man vom Dimethylether-to-Olefin Prozess (DTO). Aus Abbildung 9 wird ersichtlich, dass der DTO Prozess einen Teilschritt des MTO Prozesses darstellt.<sup>57,58</sup> Als Katalysatoren finden hier vorwiegend Zeolithe Anwendung, wobei sich hier ZSM-5 als Standardkatalysator etabliert hat.<sup>59</sup>



**Abbildung 9:** Reaktionsschritte im MTO Prozess.<sup>58</sup>

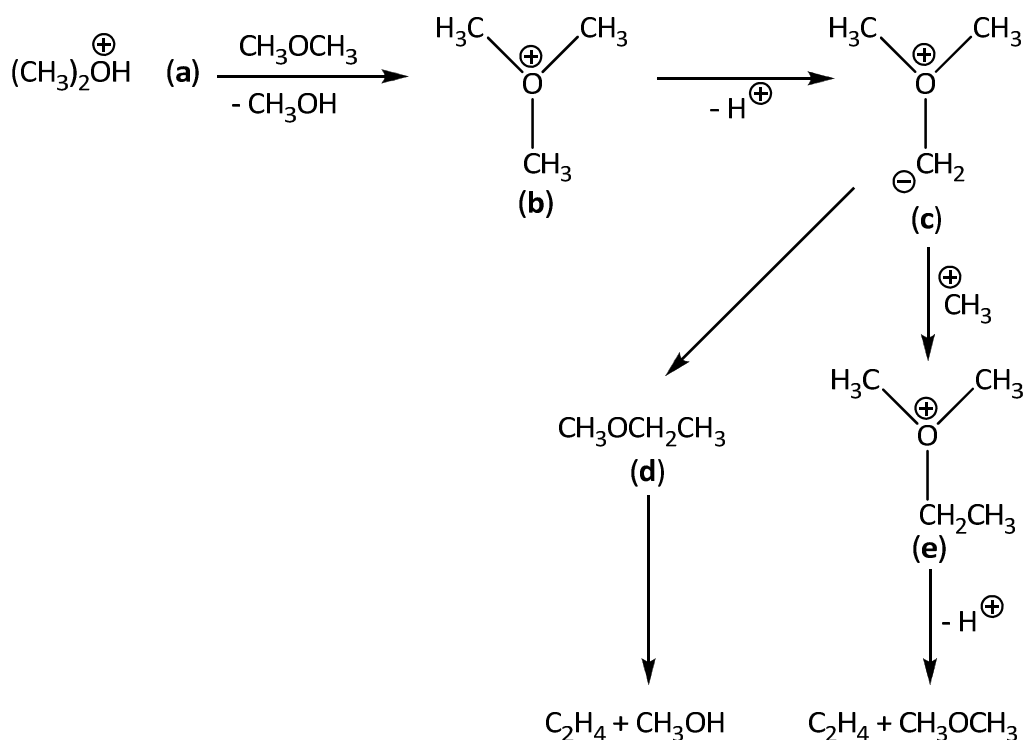
Ein Vorteil des DTO Prozesses im Vergleich zum MTO Prozess ist die Reduzierung der anfallenden Wassermenge. Dadurch kann die Prozessführung deutlich vereinfacht werden. Weiter sind die Umsätze und die Selektivitäten bei der Reaktion von DME zu Olefinen höher als beim MTO Prozess. Ein weiterer Vorteil der Trennung der beiden Prozesse sind die Prozessbedingungen bei der die jeweilige Katalyse abläuft, da MTO und DTO Prozess voneinander stark abweichende Prozessparameter benötigen.<sup>60</sup>

Der MTO- und der DTO-Prozess sind beides Teilschritte der industriell eingesetzten Dimethyl ether-to-Gasoline- (DTG), MTG- bzw. Dimethyl ether-to-Synfuel-Prozesse (DTS). Die aus den Prozessen gewonnenen leichten Kohlenwasserstoffe sind direkt als Treibstoffe für Kraftfahrzeuge einsetzbar.

In der Literatur sind verschiedene Ansätze für die einleitende Knüpfung einer C-C-Bindung bei der Synthese von Olefinen aus DME bekannt. Einige der am meisten diskutierten Mechanismen sollen hier vorgestellt werden.<sup>61</sup>

- Oxonium-Ylid-Mechanismus (Abbildung 10)

Dieser Mechanismus postuliert, dass DME mit einem Brönsted-sauren Zentrum der Katalysatoroberfläche interagiert und ein Dimethyletheroxoniumion (**a**) entsteht. Dieses Ion reagiert mit einem weiteren DME-Molekül zu einem Trimethyloxoniumion<sup>62</sup> (**b**).

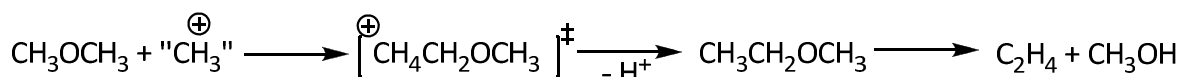


**Abbildung 10:** Oxonium-Ylid-Mechanismus zur C-C-Bindungsknüpfung.

Anschließend deprotoniert ein basisches Zentrum des Katalysators das Trimethyloxoniumion (**b**) und es bildet sich eine oberflächenassoziierte Dimethyloxonium-Methylylid-Spezies (**c**).<sup>63</sup> Im Anschluss können zwei verschiedene Schritte ablaufen. Zum Einen kann eine intramolekulare Stevens Umlagerung stattfinden, bei der ein Methylethylether (**d**) entsteht oder eine intermolekulare Methylierung, die zur Bildung eines Ethyldimethyloxoniumions (**e**) führt.<sup>64</sup> In beiden Fällen entsteht durch eine anschließende  $\beta$ -Eliminierung Ethen.<sup>65,66</sup>

- Carbokation-Mechanismus (Abbildung 11)

Ono und Mori<sup>67</sup> zeigten, dass oberflächenfixierte Methoxyle als freie Methylkationen agieren, welche in eine C-H-Bindung insertieren können. Die dadurch entstehenden pentavalenten Carboniumionübergangszustände führen zu einer neuen C-C-Bindung. Durch Abspaltung eines Protons entsteht ein Ether, der in einem Folgeschritt zu Olefin und Alkohol weiter reagiert.<sup>68</sup>



**Abbildung 11:** Carbokation-Mechanismus zur C-C-Bindungsknüpfung.

- Freier Radikal-Mechanismus

Dieser Mechanismus stellt eine Alternative zum Carbokation-Mechanismus dar. Der Mechanismus wurde von Zatorski und Krzyzanowski<sup>69</sup> 1978 postuliert, allerdings nicht experimentell belegt. Dies erfolgte erst 1986 durch Clarke *et al.*<sup>70</sup>. Sie konnten während der Umsetzung von DME an ZSM-5 mittels ESR-Spektroskopie freie Radikale detektieren. DME sollte dabei als Methylradikallieferant dienen. Es wurde postuliert, dass die Radikale durch Wechselwirkung an defekten und damit paramagnetischen Zentren in Zeolithen (solid state defects) entstehen. Die erste C-C-Bindung wird dann durch direkte Kopplung zweier Radikale geknüpft.

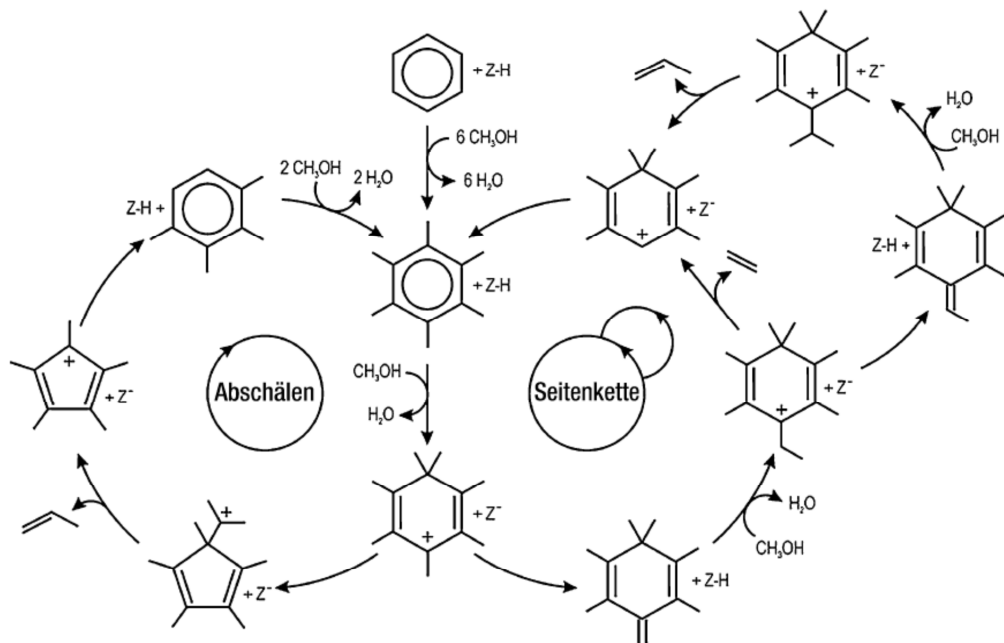
Dieses Modell wird jedoch von verschiedenen Gruppen, unter anderem von Hunter *et al.*<sup>71</sup>, abgelehnt, da zugesetztes NO nicht als Radikalfänger fungiert.

- Hydrocarbon Pool

Der Mechanismus des Hydrocarbon Pool besagt, dass Aromaten und ungesättigte cyclische Spezies als aktive Komponenten einer indirekten Alkenbildung angesehen werden. Mole *et al.* entdeckten zuerst den Einfluss von Aromaten auf die MTH-Reaktion.<sup>72,73</sup> Arstadt und Kolboe bekräftigten, dass Methylbenzole in den Kanälen der Katalysatoren Schlüsselkomponenten sind.<sup>41,74,75</sup> Diese Methylbenzole trennen, durch sogenannte ‚Abschälung‘ von Methylgruppen, durch Ringkontraktion Alkene ab.<sup>76,77</sup> Dieser Prozess wird als Abschälmechanismus bezeichnet. Ein anderes Modell wird als



Seitenkettenmechanismus bezeichnet, welcher von Mole *et al.* und Haw *et al.* vorgeschlagen wurde.<sup>78,79</sup> (siehe Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Abschäl- und Seitenkettenmechanismus in der MTH-Katalyse. Quelle: Lit 80

## 1.5. Zeolithe

Mikroporöse, kristalline Materialien mit einer definierten Gitterstruktur werden als Molekularsiebe bezeichnet. Diese Materialien können eine variierende Elementzusammensetzung aufweisen, die zu unterschiedlichen Ladungsverteilungen führt.

Molekularsiebe lassen sich in verschiedene Klassen unterteilen:

- Eine umfassend große Gruppe bilden die Silikate, denen die verschiedenen Metallsilikate, wie Titan-, Borosilikate<sup>81</sup> oder auch Ferrosilikate angehören. In diese Gruppe gehören auch die unter Kapitel 1.3 erwähnten Zeolithe des Typs ZSM-5.<sup>82</sup>
- Eine weitere Gruppe sind die Alumophosphate, zu denen zum Beispiel die Silicoalumophosphate (SAPO) zählen.<sup>83,94</sup>
- Weitere kleinere Gruppen bilden die Metalloaluminat- oder die Gallogermanate, bei denen verschiedene Metalloxidzentren miteinander Molekularsiebe ausbilden.

Im Folgenden soll die Gruppe der Zeolithe erläutert werden.

Zeolithe sind wasserhaltige kristalline Alumosilikate natürlichen oder synthetischen Ursprungs mit hochgeordneten Strukturen. Sie weisen die allgemeine Formel  $M^I M^{II}_{0,5}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z]$  ( $x, y$  = Valenz des Metallkations;  $z$  = Anzahl der Kristallwassermoleküle;  $M^I, M^{II}$  = bevorzugt Alkali- und Erdalkalitionen) auf und setzen sich aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Tetraedern zusammen. Diese Tetraeder bestehen aus  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Einheiten. Dabei sind die Aluminium- und Silizium-Atome über ein Sauerstoffatom untereinander verbunden und es bilden sich lange, den Zeolithen durchlaufende Kanäle, Hohlräume oder Poren aus.<sup>84</sup>

Diese Anordnung der einzelnen Atome führt dazu, dass man den Zeolithen acide und basische Eigenschaften zuschreibt, in unterschiedlichen Zentren lokalisiert.<sup>85</sup> Dies sind zum einen die Hydroxylgruppen, die man als Brønsted-saure bzw. -basische Zentren bezeichnet, und zum anderen koordinativ ungesättigte Kationen bzw. Anionen, die als Lewis-saure bzw. -basische Zentren bezeichnet werden. Eine Möglichkeit diese Zentren und deren Anzahl zu bestimmen ist die Ammoniak-Temperaturprogrammierte Desorption ( $NH_3$ -TPD).<sup>86</sup> Hierbei adsorbieren die sauren Zentren des Zeolithen das Sondenmolekül Ammoniak, welches anschließend temperaturabhängig wieder desorbiert wird.

Die Säurestärke oder Acidität von Zeolithen kann mit Hilfe der Hammett-Funktion in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Die Hammett-Gleichung ergibt sich aus der Spezialform der Brønsted-Gleichung für konzentrierte Säuren:

$$\lg K = \lg a + \alpha \cdot H_0$$

K: Gleichgewichtskonstante der Säure-Base Reaktion

A: Konstante abhängig von der Reaktionsklasse

$\alpha$ : Maß für den Protonentransfer

$H_0$ : Aciditätsfunktion nach Hammett

Das Si:Al-Verhältnis ist maßgeblich für die Säurestärke eines Zeolithen verantwortlich. Die Säurestärke eines einzelnen Zentrums nimmt mit abnehmendem Aluminiumgehalt zu. Dies führt jedoch gleichzeitig zu einer Abnahme der Gesamtzahl der Zentren, da vermehrt elektronische Defektstellen, bestehend aus trivalentem

Aluminium durch vierbindiges Silizium ersetzt werden. Diese beiden gegenläufigen Effekte führen zu einem Ausbilden eines Maximums der Acidität des Zeolithen. Laut der Hammett-Gleichung werden Zeolithe mit einem Si:Al-Verhältnis von 1:1 bis 1:1.5, und einer Hammett-Funktion ( $H_0$ ) von 1 bis -3, als schwach sauer bezeichnet. Zeolithe dieser Einordnung verletzen allerdings die von Löwenstein<sup>87</sup> aufgestellte Regel, die besagt dass die Menge an Aluminium im Zeolithgerüst nur kleiner oder gleich der Menge an Silizium sein kann. Dies führt zu einem thermisch instabileren Gitter, wodurch Zeolithe dieser Einordnung nicht für alle Reaktionen (z.B. Crackprozesse die hohe Temperaturen voraussetzen) zugänglich sind. Acide Zentren mit einer Hammett-Funktion von -5 bis -3 werden als mittel schwach bezeichnet. Zeolithe mit Hammett-Funktionen von -8 zählen als stark sauer. Sie weisen meist ein Si:Al-Verhältnis von 10:1 oder größer auf und sind thermisch sehr stabil.<sup>88</sup> Auf Grund dieser thermischen Stabilität finden diese stark sauren Zeolithe häufige Anwendung, beispielsweise in der Erdölverarbeitung oder heterogenen Spaltprozessen.

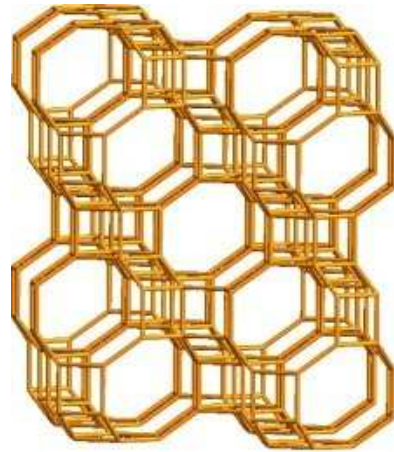
Abhängig von Strukturtyp und Elementzusammensetzung ergibt sich eine Struktur aus gleichförmigen Poren, Kanälen oder Hohlräumen, in denen Stoffe adsorbiert und katalytisch umgesetzt werden können. Zeolithe können somit als Siebe verwendet werden, da nur Moleküle in die Poren ein- oder austreten können, welche einen kleineren kinetischen Durchmesser als die Porenöffnungen der Zeolithstruktur aufweisen.

Durch diese Struktur besitzen Zeolithe eine außergewöhnlich große innere Oberfläche, weswegen sie für vielfältige Anwendungen herangezogen werden. Hierzu zählen beispielsweise der Einsatz als Katalysatoren für die chemische Industrie oder Wasserenthärter in Waschmitteln. Das Innere eines Zeolithen, speziell sein Porensystem stellt die katalytisch aktive Oberfläche dar.<sup>89,90,91</sup>

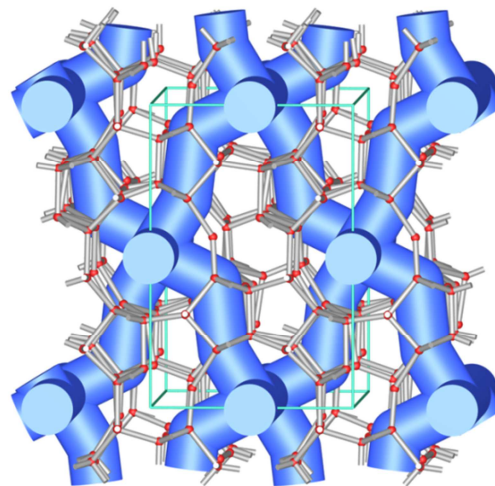
Die Eingänge zu den Kanälen oder Hohlräumen können je nach Zusammensetzung der Zeolithe unterschiedlich groß sein. An Hand dieser unterschiedlichen Porendurchmesser können Zeolithe in 3 Unterklassen eingeteilt werden.<sup>63</sup>

- Kleinporenzeolithe besitzen einen Porendurchmesser von 0.30 bis 0.45 nm und bilden ein achtlgliedriges Ringsystem aus.<sup>94</sup> In Abbildung 13 ist mit dem Katalysator SSZ-13 ein Beispielkatalysator angegeben.

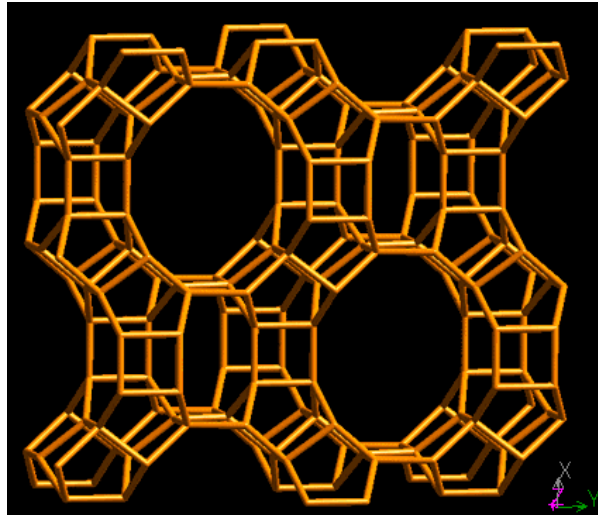
- Mittelporezeolithe besitzen einen Porendurchmesser von 0.45 bis 0.60 nm und bilden ein zehngliedriges Ringsystem aus.<sup>92</sup> Abbildung 14 zeigt Katalysator ZSM-5 als Beispielkatalysator für diese Kategorie.
- Großporezeolithe besitzen einen Porendurchmesser von 0.60 bis 0.80 nm und bilden ein zwölfgliedriges Ringsystem aus.<sup>94</sup> Ein Beispielkatalysator für großporige Katalysatoren ist mit Mordenit<sup>93</sup> in Abbildung 15 dargestellt.



**Abbildung 13:** Struktur des Kleinporezeolithen SSZ-13 mit seinen achtgliedrigen Ringen mit Porengrößen von 38 x 38 nm.<sup>94</sup>



**Abbildung 14:** Struktur des Mittelporezeolithen ZSM-5 mit seinen zehngliedrigen Ringen mit Porengrößen von 51 x 56 nm.<sup>94,95</sup>



**Abbildung 15:** Struktur des Großporenzeolithen Mordenit mit seinen zwölfgliedrigen Ringen mit Porengrößen von 51 x 56 nm.<sup>94</sup>

Zur Ausbildung dieser Poren und Kanäle im hergestellten Zeolithen werden bei der Synthese unterschiedliche organische Template eingebracht. Für die Synthese von in dieser Arbeit verwendeten ZSM-5 Katalysatoren wurden Tetrapropylammoniumbromid und Tetrapropylammoniumhydroxid als Template verwendet.<sup>96</sup> Cholinchlorid fand für die Synthese der ZSM-34 Katalysatoren Verwendung.<sup>97,98</sup> *N,N,N*-Trimethyl-1-adamantaminiumiodid und *N*-Methyl-3-quinuclidinium-Iodid wurden für die Herstellung der SSZ-13 Katalysatoren eingesetzt. Um diese organischen Template kann in einer Synthese im Autoklaven nun ein Strukturaufbau stattfinden. Nach Beendigung der Synthese sind die jeweiligen Template komplett von strukturbildenden Einheiten umgeben und können den Katalysator nicht mehr verlassen. Nach einer anschließenden Kalzinierung und einer damit verbundenen Entfernung der eingesetzten Template bleiben die oben beschriebenen Poren und Kanäle zurück.

Die bereits dargestellte selektive Wirkung des Zeolithen beruht auf der Art des Zeolithen sowie dessen vorgegebenen Porendurchmessers und inneren Hohlraums und wird als Formselektivität bezeichnet. Durch diese Wahl des definierten Porendurchmessers können nur bestimmte Eduktmoleküle in die Poren an die katalytisch aktiven Zentren im Inneren gelangen oder nur bestimmte Produkte den Zeolithen wieder verlassen. Hierbei spricht man von Reaktant- bzw. Produktselektivität. Eine besondere Art der Formselektivität ist die Übergangs-Formselektivität. Hier wird die Größe des

inneren Hohlraumes so gesteuert, dass nur bestimmte Übergangszustände möglich sind und deswegen auch nur bestimmte Produkte gebildet werden können.<sup>99,100</sup>

Da Zeolithe dreiwertige Aluminiumatome besitzen, denen formal je zwei Sauerstoffatome zugeordnet werden, weisen sie ein anionisches Gerüst auf. Die innere und die äußere Oberfläche des Zeolithen ist mit kationischen Gegenionen besetzt. Diese Kationen können durch Ionenaustausch oder chemische Behandlung, zum Beispiel einer Imprägnierung, modifiziert werden. Ziel dieser Veränderungen ist, die Eigenschaften der Zeolithe zu optimieren oder gezielt zu verändern. Hierzu gehören beispielsweise ihre katalytische Wirkung, die Selektivität für spezielle Produkte, ihre Lebensdauer und die Beständigkeit gegenüber Katalysatorgiften. Eine sehr häufige industrielle Anwendung von Zeolithen ist ihre Nutzung als Crack-Katalysatoren zum Spalten von Kohlenwasserstoffen<sup>101</sup> (z.B. zur Herstellung von Benzin, Diesel oder leichtem Heizöl)<sup>102</sup> und zur Synthese von Kraftstoffen (MTG, MOGD) oder wichtigen Chemikalien für die chemische Industrie (z.B. Methyl-*tert*-butylether oder *p*-Xylol).<sup>30,31,32</sup>

Die Katalyse findet in den Poren des Zeolithen statt.<sup>103</sup> 1960 zeigten Weisz *et al.*<sup>104</sup>, dass der Porendurchmesser der Zeolithe entscheidend für das selektive Ein- und Austreten von Molekülen (shape selectivity) ist. Weisz bezeichnete dieses als Sieben auf molekularer Ebene (molecular sieving). 1968 entwickelte die Firma Mobil den ersten Prozess zur selektiven Spaltung von *n*-Oktan aus Leichtbenzin an einem natürlichen Zeolithen.<sup>105</sup> Sehr oft werden Zeolithe mit einem Binder als stabilisierende Matrix verwendet.<sup>106</sup>

Die erste Beschreibung eines synthetischen Zeolithen erfolgte 1956 durch Breck *et al.*<sup>107</sup> anhand des Zeoliths A. 1972 wurde durch Argauer und Landolt<sup>108</sup> bei der Mobil Oil Company der Zeolith ZSM-5 synthetisiert und charakterisiert. Der ZSM-5 zählt zu den mittelporigen Zeolithen und weist Kanäle auf, welche in drei Richtungen verlaufen. 1978 berichteten Chen und Garwood<sup>109</sup> über katalytische und formselektive Eigenschaften des ZSM-5. Sie setzten *n*-Hexan, 3-Methylpentan und 2,3-Dimethylbutan zu gleichen Teilen an diesem Katalysator um, und zeigten, dass die Umsätze der einzelnen Komponenten bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich sind. Sie bewiesen, dass der ZSM-5 in Bezug auf seine Formselektivität einen breiten und dynamischen Bereich aufweist, der temperaturabhängig ist. Tabak *et al.*<sup>110,111,112</sup> beschrieben Mitte der 80er Jahre die kommerzielle Nutzung des ZSM-5 durch die Mobil Oil Company, welche an

einem modifizierten ZSM-5 leichte Olefine zu Diesel- und Vergaserkraftstoffen umsetzen konnte. Heute werden in der Industrie synthetische Zeolithe zur Veredelung von Öl und zur Herstellung von Benzin verwendet. So benutzt zum Beispiel die BASF bei der Umsetzung von Vakuumbgasöl ein Gemisch aus Zeolith Y und ZSM-5 Katalysatoren. Dieses sogenannte FCC-Verfahren synthetisiert am Zeolithen Y, welcher größere Poren als ZSM-5 enthält, Benzin.<sup>113,114</sup> Der ZSM-5 hingegen liefert größere Mengen an Propen und führt zusätzlich zu einer Verbesserung der Oktanzahl des hergestellten Benzins.<sup>8</sup> Ein weiteres Einsatzgebiet für Zeolithe ist die Synthese von Chemikalien.<sup>115</sup> So haben Sugi *et al.*<sup>116</sup> 2006 den Einsatz von Lanthan- und Cer-dotierten ZSM-5 Katalysatoren beschrieben, welche eine erhöhte Selektivität zu *p*-Diethylbenzen im Vergleich zu Ethylbenzen aufweisen.<sup>117</sup>

Neben dem mittelporigen ZSM-5 Katalysator sind zudem die Katalysatoren SSZ-13 und ZSM-34<sup>94</sup> verwendet von Interesse. Beide Katalysatoren fallen in die Kategorie der Kleinporenzeolithe, weisen jeweils Porendurchmesser von kleiner als 0.4 nm auf und bilden ein achtegliedriges Ringsystem aus. Sowohl SSZ-13 als auch ZSM-34 besitzen die Chabazit-Kristallstruktur (siehe Abbildung 13).<sup>94</sup> Der SSZ-13 wurde 1985 von der Firma Chevron Corporation patentiert.<sup>124</sup> Sie erkannten damals schon den Nutzen als Katalysator für den MTO-Prozess. Bis heute wird der SSZ-13 allerdings noch nicht industriell für den MTO-Prozess verwendet. Als Grund wird oft die teure und schwere Synthese des Templates *N,N,N*-Trimethyl-1-adamantaminium-Iodid und die kurze Laufzeit während der Katalyse angegeben. Auch eine Erhöhung des mesoporösen Charakters durch Desilizierung mittels Natronlauge erhöhte nicht die Laufzeit oder brachte Verbesserungen für den MTO-Prozess.<sup>118</sup> Der zweite Chabazit ZSM-34 wurde 1978 von der Firma Mobil Oil Corporation zum Patent angemeldet.<sup>119</sup> Sie setzten Cholinchlorid als Templat für die Synthese des Zeolithen ein. 2008 wurde von Wu *et al.* eine templatfreie Synthese von SSZ-13 veröffentlicht.<sup>120</sup> Die Gruppe um Zhou hat den undotierten Katalysator und dessen Einsatz als MTO Katalysator erfolgreich untersucht.<sup>123</sup> Auch dieser Katalysator hat bis heute noch keinen Einsatz in der Industrie gefunden.

## 2. Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, neuartige Zeolithe bzw. Katalysatorsysteme für die selektive dehydratisierende Bildung von Olefinen, insbesondere Ethen bzw. Propen aus Dimethylether zu synthetisieren. Die Katalysatoren sollen charakterisiert und anschließend in einer kontinuierlichen operierenden Apparatur getestet werden.

Als Katalysatoren sollen Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen und zusätzlicher Metalldotierung synthetisiert werden, die sich durch unterschiedliche Porengrößen und Aciditäten auszeichnen und anschließend in der erwähnten Apparatur als Katalysatoren Einsatz finden. Es sollen Struktur-Wirkungsparameter erfasst werden, um optimierte Katalysatoren in Bezug auf Reaktivität und Selektivität der Ethen- bzw. Propenbildung zu evaluieren. Diese Untersuchungen sind zum einen für die selektive technische Herstellung der erwähnten Olefine wichtig, andererseits bilden sie eine wichtige Grundlage für die zielgerichtete Produktion von Benzin bzw. Diesel aus Synthesegas über die Methanol-/Dimethylether-Route.

Die selektive Propenbildung wurde schon mit Katalysatoren realisiert und technisch umgesetzt. Auf diesen Katalysatortyp beruht auch der MTG-Prozess zur Benzinherstellung aus Methanol. Die selektive Bildung von Ethen wurde bisher wenig untersucht, ist aber die Voraussetzung für eine Dieselproduktion aus Methanol/Dimethylether.

Neben der Katalysatorherstellung liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Optimierung der dehydratisierenden selektiven Olefinbildung, speziell Ethen und Propen, aus Dimethylether durch Variation der Prozessparameter in der Laboranlage.



### 3. Experimentelles

#### 3.1. Eingesetzte Chemikalien

Zur Herstellung der Katalysatoren wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Chemikalien verwendet.

**Tabelle 1:** Auflistung der in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien.

Stoff	Chem. Formel	Reinheit	Firma
1-Adamantamin	$C_{10}H_{17}N$	97 %	Sigma-Aldrich
Aluminium(III)nitrat Nonahydrat	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	>98 %	Fluka
Aluminium(III)sulfat Hexadecahydrat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	>98 %	Aldrich
Argon	$Ar_g$	6.0	Air Liquide
Cer(III)nitrat	$Ce(NO_3)_3$	99 %	Aldrich
Chloroform	$CHCl_3$	>99 %	Sigma-Aldrich
Cholinchlorid	$C_5H_{14}ClNO$	>98 %	Alfa Aesar
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98 %	Sigma-Aldrich
Cobalt(II)nitrat Monohydrat	$Co(NO_3)_2 \cdot H_2O$	98 %	Sigma-Aldrich
Chrom(III)nitrat Nonahydrat	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99 %	Sigma-Aldrich
Diethylether	$C_4H_{10}O$	>99 %	Sigma-Aldrich
Dimethylether	$C_2H_6O_g$	3.0	Air Liquide
Ethanol	$C_2H_5OH$	99.8 %	Merck
Eisen(III)nitrat Nonahydrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	>98 %	Lancaster
Flusssäure	HF	40 %	VWR
Iridium(III)chlorid Monohydrat	$IrCl_3 \cdot H_2O$	>99 %	Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid	KOH	90 %	Sigma-Aldrich
Lanthan(III)nitrat Hexahydrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	>99 %	Sigma-Aldrich
Levasil 30/300	$SiO_2$	30 Gew.% in $H_2O$	Obermeier Spezialchemikalien

**Fortsetzung von Tabelle 1:** Auflistung der in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien.

Ludox AS-40	SiO <sub>2</sub>	40 Gew% in H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
Ludox HS-40	SiO <sub>2</sub>	40 Gew.% in H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
Mangan(II)nitrat Monohydrat	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	98 %	Sigma-Aldrich
Methyliodid	CH <sub>3</sub> I	99 %	Sigma-Aldrich
Natriumaluminat	NaAlO <sub>2</sub>	99 %	Riedel-de Haen
Natriumhydroxid	NaOH	>99 %	Merck
3-Quinuclidinol	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO	99 %	Sigma-Aldrich
Ammoniumfluorid	NH <sub>4</sub> F	>98 %	Fluka
Salzsäure	HCl <sub>aq</sub>	37 %	Merck
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	70 %	Sigma-Aldrich
Tetraethylorthosilikat	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	98 %	Merck
Tetramethylammoniumhydroxid	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> NO	25 Gew.% in H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
Tetramethylammoniumbromid	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NBr	98 %	Sigma-Aldrich
Tetrapropylammoniumbromid	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> NBr	>99 %	Merck
Tetrapropylammoniumhydroxid	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> NO	40 Gew.% in H <sub>2</sub> O	Merck
Tributylamin	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	>99.5 %	Sigma-Aldrich

### 3.2. Eingesetzte Analytik

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Katalysatoren und der Produktgemische der Olefinsynthese verwendeten analytischen Methoden aufgeführt.

#### 3.2.1. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Katalysatoren erfolgte mit dem Gerät S4 Pioneer der Firma Bruker AXS GmbH. Zur Detektion wurden ein Flußproportional- und

ein Szintillationszähler eingesetzt. Als Röntgenröhre diente eine AG Rh Röhre (Rhodium-anode) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 bis 60 kV bei einem Strom von 5 bis 150 mA. Die Erfassung der Daten und die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software SPECTRAplus.

### **3.2.2. Rasterelektronenmikroskopie - Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)**

Die Untersuchung der Oberflächen wurde mittels REM-EDX-Messungen durchgeführt. Hierzu wurde ein FE-SEM DSM 982 Gemini Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss AG verwendet, welches mit einem INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor (zugehörige Softwareversion V 4.08) der Firma Oxford Instruments PLC gekoppelt war. Zusätzlich kam im Elektronenmikroskop ein hochsensitiver „4-quadrant solid state BSE (backscattered electrons)“ Detektor für den Kontrast zum Einsatz.

### **3.2.3. Induktiv-gekoppelte Plasmaanalyse (ICP-OES)**

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Katalysatoren erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Die Messungen wurden an einem 720/725-ES Emissionsspektrometer mit einem CCD Detektor (Agilent Technologies) durchgeführt. Das Plasma wurde mittels eines 40 MHz quarzgesteuerten Generators erzeugt, wobei Argon als Trägergas diente. Um die Proben aufzulösen, wurden sie in PP-Messkolben (100 ml) mit 1 ml Flusssäure (40%) versetzt und 24 h bei RT stehen gelassen. Lösten sich die Proben nicht vollständig wurden sie zusätzlich mit 1 ml Salzsäure (37%) versetzt und weitere 24 h bei RT stehen gelassen. Vor der Messung wurde mit destilliertem H<sub>2</sub>O auf 100 ml aufgefüllt.

### **3.2.4. BET-Bestimmung**

Die Ermittlung der spezifischen Gesamtoberfläche (BET-Methode) erfolgte über eine Mikroporen-BET-Messung mit Ar ( $p/p_0 = 1.0039 \times 10^{-5}$  bis 1.0). Alle Messungen wurden mit dem Gerät autosorp iq2 der Firma Quantachrome GmbH & Co. KG durchgeführt. Vor jeder Messung wurden die Proben bei 200 °C für 3 Stunden unter Vakuum getrocknet. Die Messungen wurden anschließend bei -186 °C durchgeführt.

### 3.2.5. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Katalysatoren wurden mittels XRD-Messungen charakterisiert. Zum Einsatz kam ein X'PERT-PRO Diffraktometer der Firma PANalytical GmbH mit einer Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ , Generatoreinstellung: 40 mA, 45 kV) Strahlungsquelle. Die Auswertungen erfolgten mit dem Programm X-Pert Highscore (Version 2.2.5).

### 3.2.6. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die Messungen wurden an einem AutoChem Chemisorption Analyzer RS232 der Firma Micromeritics durchgeführt. Auswertesoftware war HP2950 AutoChem.

### 3.2.7. Gaschromatographie (GC)

Die gasförmigen Produkte wurden mittels einer Chrompack Säule (Rt-QS-Bond; 30 m; 0.32 mmID) an einem GCD Series G1800A Gerät der Firma Hewlett Packard aufgetrennt. Die Detektion erfolgte über einen massenselektiven Detektor. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden in einem GC 6890 N Gerät der Firma Agilent Technologies mittels einer DB-5 Säule (30 m; 0.25 mmID) aufgetrennt. Die Auswertung erfolgte mittels der Software G1701AA Version A.03.00 von Hewlett Packard.

## 3.3. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Katalysatorsynthese

Im Folgenden sind die allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Herstellung der unterschiedlichen Katalysatorsysteme dargestellt. Genaue Angaben zu den Synthesekomponenten und Kalzinierungsbedingungen sind in Kapitel 3.4 tabellarisch dargestellt.

### 3.3.1. Synthese von ZSM-5 Katalysatoren

#### 3.3.1.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AA1)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die von Louis *et al.* beschriebene Methode<sup>121</sup> in leicht abgewandelter Form. In einem PTFE-Autoklaveneinsatz wurde H<sub>2</sub>O vorgelegt und Natriumaluminat, Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) und Ammoniumfluorid gelöst. Anschließend wurde tropfenweise Tetraethylorthosilicat (TEOS) zugegeben und nach der Zugabe für weitere 10 min stark gerührt. Die entstandene Lösung wurde mit

40%iger Fluorwasserstoffsäure (HF) auf einen pH-Wert von 7 eingestellt und anschließend für 3 h bei Raumtemperatur (RT) an der Luft zum Altern stehen gelassen. Die hierbei entstandene gelartige Lösung wurde im Autoklaven bei 170 °C für 125 h ohne Rühren gehalten. Der erhaltene weiße Feststoff wurde mittels Filtration isoliert, dreimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, bei 120 °C getrocknet und bei 500 °C kalziniert.

### **3.3.1.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AA2)**

Die Synthese nach Cejka *et al.*<sup>122</sup> wurde in leicht abgewandelter Form durchgeführt. In einem PTFE-Autoklaveneinsatz wurde H<sub>2</sub>O vorgelegt und nacheinander TPAOH, TPABr und Aluminiumnitrat Nonahydrat (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) gelöst und 10 min intensiv gerührt. Anschließend wurde tropfenweise Levasil 30/300 zugegeben und für weitere 30 min stark gerührt. Die entstandene klare gelartige Lösung wurde im Autoklaven bei 180 °C für 24 h ohne Rühren hydrothermal behandelt. Der so erhaltene weiße kristalline Feststoff wurde mittels Filtration isoliert, dreimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, bei 120 °C getrocknet und bei 540 °C kalziniert.

### **3.3.2. Synthese von ZSM-34 Katalysatoren**

#### **3.3.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AA3)**

Die Synthese nach Zhou *et al.*<sup>123</sup> wurde in stark abgewandelter Form durchgeführt. In einem PTFE-Autoklaveneinsatz wurde die Hälfte des erforderlichen H<sub>2</sub>O vorgelegt und nacheinander KOH, NaAlO<sub>2</sub> und NaOH gelöst und 20 min intensiv gerührt. In einem PTFE-Gefäß wurde die erforderliche Menge Cholinchlorid in der anderen Hälfte H<sub>2</sub>O gelöst und bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Die zweite Lösung wurde zur ersten Lösung zugegeben und 20 min gerührt. Anschließend wurde tropfenweise Levasil 30/300 zugegeben und für weitere 15 min stark gerührt. Die entstandene gelartige Lösung wurde im Autoklaven bei RT für 10 h gerührt und anschließend ohne Rühren hydrothermal bei 140 °C für 120 h behandelt. Der erhaltene weiße kristalline Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt, dreimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, bei 120 °C getrocknet und bei 540 °C kalziniert.

### 3.3.3. Synthese von SSZ-13 Katalysatoren

#### 3.3.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AA4)

Die Synthese von SSZ-13 Katalysatoren erfolgte in abgewandelter Form gemäß US-Patent 4.544.538.<sup>124</sup> In einem PTFE-Autoklaveneinsatz wurde H<sub>2</sub>O vorgelegt, NaOH und eine Siliziumquelle zugegeben und die Lösung 20 min intensiv gerührt. Anschließend wurde das strukturgebende Templat zugegeben und weitere 20 min gerührt. In einem weiteren PTFE-Gefäß wurde H<sub>2</sub>O vorgelegt und NaOH sowie Aluminiumsulfat Hexadecahydrat darin gelöst. Diese Lösung wurde dann langsam und unter starkem Rühren tropfenweise zur ersten Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde im Autoklaven für sechs Tage bei 140 °C hydrothermal behandelt. Der erhaltene weiße kristalline Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt, dreimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, bei 120 °C getrocknet und bei 540 °C kalziniert.

#### 3.3.3.2. Synthese der Template für die SSZ-13 Katalysatoren

Die in dieser Arbeit verwendeten strukturgebenden Template für die SSZ-13 Katalysatorsynthesen wurden in leicht abgewandelter Form nach den Beispielen aus Patent 4.544.538 hergestellt.<sup>124</sup>

Für die Synthese von *N,N,N*-Trimethyl-1-adamantamonium-Iodid wurden 60 ml Formamid in einem zuvor ausgeheizten und lichtdichten Dreihalskolben vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden nacheinander 10.0 g 1-Adamantamin, 29.0 g Tributylamin und 28.4 g Methyljodid langsam bei konstanter Temperatur (5 °C) zugegeben. Nach 15 min Rühren wurde das Eisbad entfernt und die Suspension für fünf Tage bei RT gerührt. Der erhaltene weiße kristalline Feststoff wurde mittels Filtration isoliert und dreimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen.

Zur Synthese von *N*-Methyl-3-quinuclidinium-Iodid wurden 150 ml Chloroform in einem zuvor ausgeheizten und lichtgeschützten Dreihalskolben vorgelegt und mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Danach löste man 20.0 g 3-Quinuclidinol und rührte die Lösung 10 min bei 10 °C. Anschließend wurden langsam 25.6 g Methyljodid zugetropft ohne dass die Temperatur ansteigt. Nach 15 min Rühren wurde das Eisbad entfernt und

die Suspension für fünf Tage bei RT gerührt. Der erhaltene weiße kristalline Feststoff wurde mittels Filtration isoliert und dreimal mit je 100 ml Diethylether gewaschen.

### 3.3.4. Dotierung der Katalysatoren

#### 3.3.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AA5)

Die Dotierung der jeweiligen Katalysatoren erfolgte in wässrigem Medium. Die entsprechende Menge Katalysator wurde in H<sub>2</sub>O gegeben und sehr langsam gerührt, um Abrieb zu vermeiden. Anschließend gab man das jeweilige Metallsalz in H<sub>2</sub>O gelöst zu, erhitzte auf die benötigte Temperatur und rührte ein bis drei Tage bei der jeweiligen Temperatur. Der Feststoff wurde mittels Filtration isoliert, bei 120 °C getrocknet, bei 540 °C kalziniert, dreimal mit je 10 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, dann wiederum bei 120 °C getrocknet und schließlich bei 540 °C kalziniert.

### 3.4. Synthese der Katalysatoren

#### 3.4.1. ZSM-5 Katalysatoren

Die Katalysatoren **K01-K15** wurden mittels hydrothormaler Synthese hergestellt. Die eingesetzten Edukte mit jeweiliger Einwaage, sowie das Temperaturprogramm für die Kalzinierung sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Katalysatoren **K01-K06** wurden mittels **AA1** (siehe Kapitel 3.3.1.1) hergestellt. **K07-K15** wurden mittels **AA2** (siehe Kapitel 3.3.1.2) hergestellt.

**Tabelle 2:** Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K01-K15.

Bezeichnung	eingesetzte Komponenten	Einwaage	Kalzinierungsbedingungen
<b>K01</b>	VE-Wasser	250 ml	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
	NaAlO <sub>2</sub>	3.05 g	
	TPABr	3.24 g	
	NH <sub>4</sub> F	5.14 g	
	TEOS	36.17 g	

Fortsetzung Tabelle 2: Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K01-K15.

<b>K02</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS	250 ml 0.61 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K03</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS	250 ml 0.10 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K04</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS K03	250 ml 0.10 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g 0.5 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K05</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS	250 ml 0.05 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K06</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS	250 ml 0.03 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K07</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 9.30 g 0.90 g 0.58 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K08</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	80 ml 4.65 g 0.90 g 0.58 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K09</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 9.30 g 0.90 g 0.50 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren



Fortsetzung Tabelle 2: Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K01-K15.

<b>K10</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 4.65 g 0.90 g 0.29 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K11</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 9.30 g 0.90 g 0.58 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K12</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 9.30 g 0.90 g 0.15 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K13</b>	VE-Wasser TMAOH TMABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 9.30 g 0.90 g 0.15 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K14</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 9.30 g 0.90 g 0.11 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K15</b>	VE-Wasser TPAOH TPABr Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O Levasil 30/300	200 ml 9.30 g 0.90 g 0.05 g 21.56 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren

### 3.4.2. ZSM-34 Katalysatoren

Die Katalysatoren **K16-K22** wurden mittels hydrothermalen Synthese nach **AA3** hergestellt (siehe Kapitel 3.3.2.1). Die eingesetzten Edukte mit jeweiliger Einwaage, sowie das Temperaturprogramm für die Kalzinierung sind in Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3:** Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K16-K22.

<b>Bezeichnung</b>	<b>eingesetzte Komponenten</b>	<b>Einwaage</b>	<b>Kalzinierungsbedingungen</b>
<b>K16</b>	VE-Wasser KOH NaOH NaAlO <sub>2</sub> Cholinchlorid Ludox AS-40	270 ml 6.60 g 2.89 g 23.42 g 13.20 g 28.9 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K17</b>	VE-Wasser KOH NaOH NaAlO <sub>2</sub> Cholinchlorid Ludox AS-40	270 ml 6.60 g 2.89 g 11.7 g 13.2 g 28.9 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K18</b>	VE-Wasser KOH NaOH NaAlO <sub>2</sub> Cholinchlorid Ludox AS-40	270 ml 6.60 g 2.89 g 6.85 g 13.2 g 28.9 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K19</b>	VE-Wasser KOH NaOH NaAlO <sub>2</sub> Cholinchlorid Ludox AS-40	270 ml 6.60 g 2.89 g 3.43 g 6.85 g 28.9 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K20</b>	VE-Wasser KOH NaOH NaAlO <sub>2</sub> Cholinchlorid Ludox AS-40	270 ml 6.60 g 2.89 g 3.42 g 13.2 g 28.9 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K21</b>	VE-Wasser KOH NaOH NaAlO <sub>2</sub> Cholinchlorid Ludox AS-40	90 ml 4.50 g 1.26 g 5.00 g 38.8 g 97.5 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K22</b>	VE-Wasser KOH NaOH NaAlO <sub>2</sub> Cholinchlorid Ludox AS-40	90 ml 4.50 g 1.26 g 2.50 g 38.8 g 97.5 g	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren

### 3.4.3. SSZ-13 Katalysatoren

Die Katalysatoren **K23-K28** wurden mittels hydrothormaler Synthese nach **AA4** hergestellt (siehe Kapitel 3.3.3.1). Die eingesetzten Edukte mit jeweiliger Einwaage, sowie das Temperaturprogramm für die Kalzinierung sind in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4:** Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K23-K28.

Bezeichnung	eingesetzte Komponenten	Einwaage	Kalzinierungsbedingungen
<b>K23</b>	VE-Wasser	32.4 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
	NaOH	3.17 g	
	Ludox AS-40	12.6 g	
	<i>N,N,N</i> -Trimethyl-1-adamantamonium-Iodid	5.37 g	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16\text{H}_2\text{O}$	0.83 g	
<b>K24</b>	VE-Wasser	79.64 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
	NaOH	4.74 g	
	Ludox AS-40	18.84 g	
	<i>N,N,N</i> -Trimethyl-1-adamantamonium-Iodid	10.87 g	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16\text{H}_2\text{O}$	1.24 g	
<b>K25</b>	VE-Wasser	66.01 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
	NaOH	3.00 g	
	Ludox AS-40	18.84 g	
	<i>N</i> -Methyl-3-quinuclidinium-Iodid	8.00 g	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16\text{H}_2\text{O}$	0.83 g	
<b>K26</b>	VE-Wasser	106.9 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
	NaOH	5.62 g	
	Ludox AS-40	21.38 g	
	<i>N</i> -Methyl-3-quinuclidinium-Iodid	15.0 g	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16\text{H}_2\text{O}$	1.56 g	
<b>K27</b>	VE-Wasser	320.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
	NaOH	16.86 g	
	Ludox AS-40	64.14 g	
	<i>N</i> -Methyl-3-quinuclidinium-Iodid	45.0 g	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16\text{H}_2\text{O}$	4.68 g	
<b>K28</b>	VE-Wasser	256.9 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
	NaOH	16.86 g	
	Ludox AS-40	128.14 g	
	<i>N</i> -Methyl-3-quinuclidinium-Iodid	45.0 g	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 16\text{H}_2\text{O}$	4.68 g	

### 3.4.4. Dotierung hergestellter Katalysatoren

Die Katalysatoren **K29-K36** wurden mittels hydrothormaler Synthese hergestellt. Die eingesetzten Edukte mit jeweiliger Einwaage, sowie das Temperaturprogramm für die Kalzinierung sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Katalysatoren **K29-K36** wurden mittels **AA1** (siehe Kapitel 3.3.1.1) hergestellt. **K37-K52** wurden mittels **AA5** (siehe Kapitel 3.3.4.1) hergestellt.

**Tabelle 5:** Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K29-K52.

Bezeichnung	eingesetzte Komponenten	Einwaage	Kalzinierungsbedingungen
<b>K29</b>	VE-Wasser	250 ml	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
	NaAlO <sub>2</sub>	0.025 g	
	TPABr	3.24 g	
	NH <sub>4</sub> F	5.14 g	
	TEOS	36.17 g	
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O	0.05 g	
<b>K30</b>	VE-Wasser	250 ml	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
	NaAlO <sub>2</sub>	0.025 g	
	TPABr	3.24 g	
	NH <sub>4</sub> F	5.14 g	
	TEOS	36.17 g	
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O	0.10 g	
<b>K31</b>	VE-Wasser	250 ml	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
	NaAlO <sub>2</sub>	0.025 g	
	TPABr	3.24 g	
	NH <sub>4</sub> F	5.14 g	
	TEOS	36.17 g	
	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	1.00 g	
<b>K32</b>	VE-Wasser	250 ml	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
	NaAlO <sub>2</sub>	0.025 g	
	TPABr	3.24 g	
	NH <sub>4</sub> F	5.14 g	
	TEOS	36.17 g	
	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.00 g	
<b>K33</b>	VE-Wasser	250 ml	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
	NaAlO <sub>2</sub>	0.025 g	
	TPABr	3.24 g	
	NH <sub>4</sub> F	5.14 g	
	TEOS	36.17 g	
	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O	1.00 g	

Fortsetzung Tabelle 5: Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K29-K52.

<b>K34</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	250 ml 0.025 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g 1.00 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K35</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 9H <sub>2</sub> O	250 ml 0.025 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g 1.00 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K36</b>	VE-Wasser NaAlO <sub>2</sub> TPABr NH <sub>4</sub> F TEOS Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6H <sub>2</sub> O	250 ml 0.025 g 3.24 g 5.14 g 36.17 g 1.00 g	600 °C/h Aufheizrampe 5 h bei 500 °C kalzinieren
<b>K37</b>	<b>K27</b> 10% Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lsg. VE-Wasser	0.7 g 60 ml 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K38</b>	<b>K27</b> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 7.0 g 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K39</b>	<b>K27</b> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 20.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K40</b>	<b>K27</b> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 30.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K41</b>	<b>K27</b> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 30.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K42</b>	<b>K27</b> MnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 30.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K43</b>	<b>K27</b> MnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 40.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K44</b>	<b>K27</b> MnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 40.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren

Fortsetzung Tabelle 5: Einwaage und Kalzinierungsbedingungen für die Katalysatoren K29-K52.

<b>K45</b>	<b>K27</b> La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 40.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K46</b>	<b>K27</b> IrCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O VE-Wasser	0.75 g 1.0 g 40.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K47</b>	<b>K19</b> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	1.0 g 1.0 g 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K48</b>	<b>K19</b> MnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O VE-Wasser	1.0 g 1.0 g 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K49</b>	<b>K19</b> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	1.0 g 1.25 g 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K50</b>	<b>K19</b> MnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O VE-Wasser	1.0 g 1.25 g 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K51</b>	<b>K19</b> La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6H <sub>2</sub> O VE-Wasser	1.0 g 1.25 g 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren
<b>K52</b>	<b>K19</b> IrCl <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O VE-Wasser	1.0 g 1.25 g 35.0 ml	120 °C/h Aufheizrampe 16 h bei 540 °C kalzinieren

### 3.5. Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren

#### 3.5.1. ZSM-5 Katalysatoren

Alle hergestellten Katalysatoren **K01-K15** wurden mittels XRD- und ICP-OES-Messung charakterisiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Sofern TPD-Messungen durchgeführt wurden, sind diese ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 6:** Ergebnisse der ICP-OES und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K01-K15.

Bezeichnung	ICP-OES		NH <sub>3</sub> -TPD	NH <sub>3</sub> -TPD
	[Gew.%]		Temp <sub>max.</sub> [°C]	[ml NH <sub>3</sub> /g]
K01	Si	Al	n.b.*	
	6.5	1		
K02	Si	Al	n.b.*	
	80	1		
K03	Si	Al	n.b.*	
	140	1		
K04	Si	Al	n.b.*	
	150	1		
K05	Si	Al	n.b.*	
	170	1		
K06	Si	Al	n.b.*	
	200	1		
K07	Si	Al	125	13.1
	50	1	416	2.44
			638	1.68
K08	Si	Al	n.b.*	
	50	1		
K09	Si	Al	n.b.*	
	55	1		
K10	Si	Al	136	7.27
	90	1	426	1.14
K11	Si	Al	114	8.68
	60	1	194	4.86
			425	2.18
K12	Si	Al	119	5.63
	100	1	370	0.27

Fortsetzung Tabelle 6: Ergebnisse der ICP-OES und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K01-K15.

<b>K13</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*
	-	-	
<b>K14</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*
	115	1	
<b>K15</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*
	175	1	

\*Die mit n.b. bezeichneten Charakterisierungen wurden bei dem jeweiligen Katalysator nicht durchgeführt.

### 3.5.2. ZSM-34 Katalysatoren

Die Katalysatoren **K16-K22** wurden mittels XRD- und ICP-OES-Messungen charakterisiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Sofern TPD-Messungen durchgeführt wurden, sind diese ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7: Ergebnisse der ICP-OES und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K16-K22.

Bezeichnung	ICP-OES		NH <sub>3</sub> -TPD	NH <sub>3</sub> -TPD
	[Gew.%]		Temp <sub>max.</sub> [°C]	[ml NH <sub>3</sub> /g]
<b>K16</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*	
	1.1	1		
<b>K17</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	101	14.2
	1.8	1	689	5.50
<b>K18</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	131	15.4
	2.0	1	676	8.92
<b>K19</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	195	2.00
	2.6	1	444	9.80
			522	4.71
			617	11.6
<b>K20</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*	
	2.8	1		



Fortsetzung Tabelle 7: Ergebnisse der ICP-OES und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K16-K22.

<b>K21</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	151	14.3
	11.5	1	642	0.52
<b>K22</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	122	6.4
	25	1		

\*Die mit n.b. bezeichneten Charakterisierungen wurden bei dem jeweiligen Katalysator nicht durchgeführt.

### 3.5.3. SSZ-13 Katalysatoren

Die Katalysatoren **K23-K28** wurden mittels XRD- und ICP-OES-Messungen charakterisiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Sofern BET- oder TPD-Messungen durchgeführt wurden, sind diese ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der ICP-OES, BET und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K23-K28.

Bezeichnung	ICP-OES		BET	NH <sub>3</sub> -TPD	NH <sub>3</sub> -TPD
	[Gew.%]		[m <sup>2</sup> /g]	Temp <sub>max.</sub> [°C]	[ml NH <sub>3</sub> /g]
<b>K23</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*	114	20.0
	1.5	1		199	19.9
				525	11.3
<b>K24</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*	n.b.*	
	1.5	1			
<b>K25</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*	119	5.31
				222	10.7
				545	0.07
<b>K26</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	n.b.*	114	8.39
	5.5	1		187	12.1
				511	2.88
<b>K27</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	607	180	48.1
	5.5	1		521	5.80

**Fortsetzung Tabelle 8:** Ergebnisse der ICP-OES, BET und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K23-K28.

K28	Si	Al	n.b.*	127	3.81
	7.0	1		179	8.11
				451	1.17

\*Die mit n.b. bezeichneten Charakterisierungen wurden bei dem jeweiligen Katalysator nicht durchgeführt.

### 3.5.4. Charakterisierung dotierter Katalysatoren

Alle hergestellten Katalysatoren **K29-K52** wurden mittels XRD- und ICP-OES-Messungen charakterisiert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Sofern BET- oder TPD-Messungen durchgeführt wurden, sind diese ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 9:** Ergebnisse der ICP-OES, BET und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K29-K52.

Bezeichnung	ICP-OES			BET [m <sup>2</sup> /g]	NH <sub>3</sub> -TPD Temp <sub>max.</sub> [°C]	NH <sub>3</sub> -TPD [ml NH <sub>3</sub> /g]
	[Gew.%]					
K29	Si	Al	Co	n.b.*		n.b.*
	290	1	0			
K30	Si	Al	Co	n.b.*		n.b.*
	300	1	0			
K31	Si	Al	Mn	n.b.*		n.b.*
	300	1	0			
K32	Si	Al	Ce	n.b.*		n.b.*
	260	1	0			
K33	Si	Al	Fe	n.b.*		n.b.*
	305	1	0			
K34	Si	Al	Sr	n.b.*		n.b.*
	300	1	0			
K35	Si	Al	Cr	n.b.*		n.b.*
	305	1	0			

Fortsetzung Tabelle 9: Ergebnisse der ICP-OES, BET und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K29-K52.

<b>K36</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Zn</b>	n.b.*	n.b.*	
	220	1	0			
<b>K37</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	630	226	10.4
	5.8	1	0.09		557	5.77
					792	15.3
<b>K38</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	122	135	14.6
	6	1	21		257	2.61
					397	10.9
<b>K39</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	n.b.*	n.b.*	
	5.8	1	0.1			
<b>K40</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	n.b.*	122	22.4
	5.8	1	0.1		210	17.9
<b>K41</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	n.b.*	134	37.6
	6	1	0.25		209	9.94
					529	12.9
<b>K42</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	449	141	48.7
	7	1	0.45		212	7.58
					513	11.7
<b>K43</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	510	186	43.6
	7	1	0.37		213	10.9
					519	12.7
<b>K44</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	472	197	53.1
	7	1	0.38		520	12.2
<b>K45</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>La</b>	433	153	45.0
	7	1	0.27		463	5.19
<b>K46</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ir</b>	352	n.b.*	
	8.7	1	0.02			
<b>K47</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	n.b.*	n.b.*	
	2.3	1	0.008			

Fortsetzung Tabelle 9: Ergebnisse der ICP-OES, BET und NH<sub>3</sub>-TPD-Messungen von K29-K52.

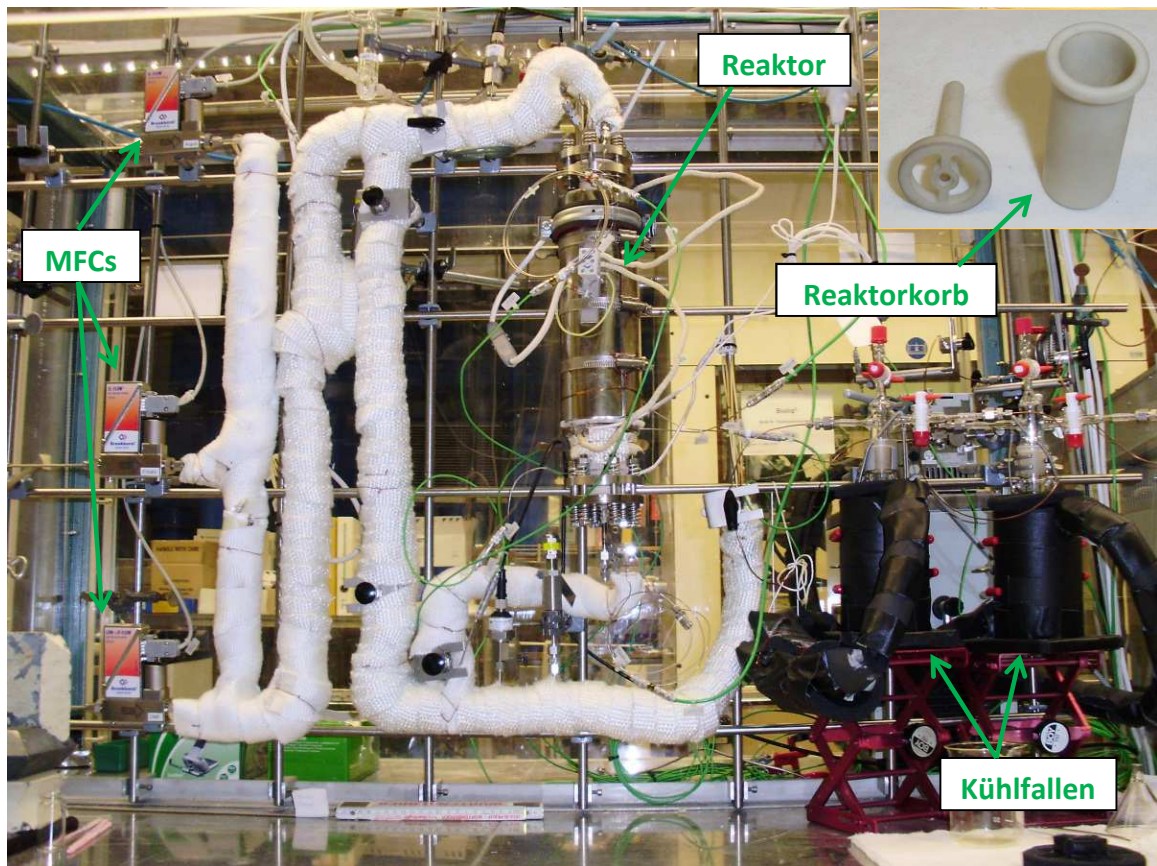
<b>K48</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	n.b.*	n.b.*	
	2.3	1	0.008			
<b>K49</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	76	175	2.40
	2.3	1	0.01		673	6.59
<b>K50</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>	61	184	2.93
	2.3	1	0.01		634	2.92
					707	5.52
<b>K51</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>La</b>	77	128	13.0
	2.3	1	0.01		303	1.44
					693	6.16
<b>K52</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ir</b>	n.b.*	134	13.2
	2.3	1	0.01		363	3.62
					679	6.37

\*Die mit n.b. bezeichneten Charakterisierungen wurden bei dem jeweiligen Katalysator nicht durchgeführt.

### 3.6. Versuchsanlage für die Umsetzung von Dimethylether zu Olefinen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine kontinuierlich operierende Laboranlage aufgebaut, in welcher die Synthese der leichten Olefine aus DME unter Verwendung der hergestellten Katalysatoren durchgeführt wurde (siehe Abbildung 16-18).

Mit dieser Apparatur ist eine Reaktionsführung bei Temperaturen bis 600 °C und Drücken bis 2.5 bar möglich. Der maximal mögliche Gesamtgasfluss beträgt 250 mlN/min. Hierbei wurde ein Rohrreaktor aus Keramik verwendet (Höhe = 39.0 cm; Radius = 0.8 bis 0.5 cm; Innenvolumen = 54.5 cm<sup>3</sup>). Im Inneren des Reaktors befindet sich ein Korb aus derselben Keramik, der gewährleistet dass sich der Katalysator immer auf gleicher Höhe im Reaktor befindet (siehe Abbildung 16 oben rechts). Bei den verwendeten Reaktionsbedingungen zeigt der Reaktor, inklusive Korb, keine katalytische Reaktion. Der hier eingesetzte Reaktor ermöglicht einen schnellen Katalysatorwechsel.

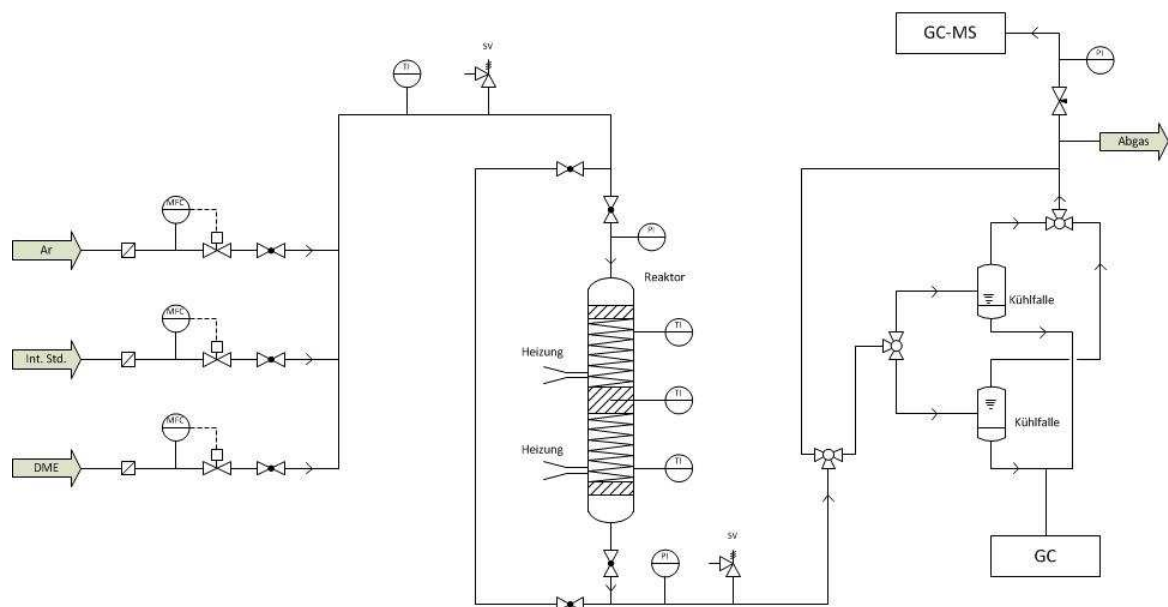


**Abbildung 16:** Kontinuierlich betriebene Laboranlage zur Synthese von leichten Olefinen.



**Abbildung 17:** Steuerung der kontinuierlich betriebenen Laboranlage zur Synthese von leichten Olefinen.

Die eingesetzten Gase wurden aus Gasdruckflaschen über Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC, Firma Bronkhorst High-Tech B.V.) in die Anlage eingespeist (Abbildung 16). Die Messdatenerfassung und Regelung der Anlage erfolgte über die Messbox Agilent 34970A der Firma Agilent und der zugehörigen Software HP Benchlink Data Logger (Abbildung 17). Der Gasstrom kann wahlweise vor und nach dem Reaktor mittels Gaschromatographen mit gekoppeltem Massenspektrometer als Detektor (GCD series; G1800A, Firma Hewlett Packard) quantitativ analysiert werden. Ebenfalls ist, falls benötigt, ein Kühlfallensystem, zuschaltbar. Die auskondensierten flüssigen Produkte werden in einem separaten Gaschromatographen (6890N, Firma Agilent Technologies) quantifiziert. In Abbildung 18 ist ein Fließbild der Anlage dargestellt.



**Abbildung 18:** Fließbild der kontinuierlich betriebenen Anlage zur Synthese von leichten Olefinen.

### 3.7. Versuchsdurchführung für die Synthese von leichten Olefinen aus Dimethylether

Der in Kapitel 3.6 erwähnte Korb wird zuerst mit einer kleinen Menge Quarzwolle gefüllt und diese im unteren Bereich verdichtet, um ein Durchrieseln des Katalysators zu vermeiden. Im Anschluss wird die für den Versuch benötigte Menge Katalysator, mit einer Partikelgröße von 80 bis 160  $\mu\text{m}$ , in den Korb eingebracht und der Korb

verschlossen. Das im Katalysatorbett während der Reaktion messende Thermolement wird in die Führung des Korbes eingeführt und der Korb in den Reaktor eingebaut.

Die Rohrleitungen der Anlage werden bei einem Ar-Fluss von 10 mlN/min auf 200 °C aufgeheizt. Der Reaktor wird innerhalb von 30 min von RT auf 120 °C bei demselben Ar-Fluss aufgeheizt und der Katalysator für 16 h getrocknet.

Nach dem Trocknen wird der Reaktor innerhalb von 60 min auf die gewünschte Reaktionstemperatur (standardmäßig 450 °C) gebracht. Anschließend wird für die katalytische Reaktion ein Gemisch aus 20 % DME und 80 % Argon mit einem Gesamtgasfluss von 80 mlN/min über den Katalysator geleitet.

Alle 30 oder 60 min, abhängig vom eingesetzten Katalysator, wurde eine Onlinemessung der Produktgasphase im GC-MS durchgeführt und damit die prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches bestimmt. Die ZSM-5 Katalysatoren wurden alle 60 min, die SSZ-13 und ZSM-34 Katalysatoren wurden alle 30 min gemessen. Das GC-MS wird in regelmäßigen Abständen mittels Prüfgasmischungen der Firma Air Liquide kalibriert. Die Zusammensetzung der auskondensierten Flüssigphase wird nach Beenden der katalytischen Reaktion bestimmt. Der Inhalt der Kühlfallen wird gaschromatographisch ausgewertet.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden sowohl ZSM-5, ZSM-34 als auch SSZ-13 Katalysatoren hergestellt. Eine Übersicht über die erfolgreich synthetisierten Katalysatoren ist in den Tabellen 6-9 (siehe Kapitel 3.4) gegeben. Tabelle 6 zeigt die ZSM-5 Katalysatoren auf, Tabelle 7 die ZSM-34 Katalysatoren, Tabelle 8 die SSZ-13 Katalysatoren und Tabelle 9 die dotierten Katalysatoren.

Die in dieser Dissertation hergestellten Katalysatoren wurden mit literaturbekannten Katalysatoren verglichen. So wurden für die ZSM-5 Katalysatoren die von Svelle *et al.*<sup>125</sup> ermittelten Werte herangezogen. Svelle erreichte einen MeOH-Umsatz von 73 %, wobei 10 % Ethen, 30 % Propen, 14 % Butene, 5 % Butane und 40 % Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 C-Atome und Aromaten entstanden.

Für die Vergleiche mit literaturbekannten Werten für die ZSM-34 Katalysatoren wurde die Veröffentlichung von Zhou herangezogen.<sup>123</sup> Die Gruppe um Zhou erreichte folgende Werte: Methan 9.2 %, Ethen 41.3 %, Ethan 0.6 %, Propen 27.0 %, Propan 12.3 %, Butan/Butene 11.5 % und Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 C-Atome und Aromaten 4.3 %. Der MeOH-Umsatz betrug laut Literatur 100 %.<sup>126,127</sup>

Als literaturbekanntes Vergleich für die Umsetzung von DME zu Olefinen an SSZ-13 Katalysatoren wurde die Veröffentlichung von Zhu *et al.*<sup>128</sup> beachtet. Sie veröffentlichten folgende Werte nach 30 min Messdauer: Kohlenmonoxid + Kohlendioxid + Methan 6.7 %, Ethen 26.1 %, Propen 32.7 %, Ethan + Propan 6.4 % und Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 C-Atomen 28.2 %. Zhu gab den Umsatz mit 97 % an.<sup>129,130</sup>

### 4.1. Herstellung der ZSM-5 Katalysatoren

Es wurden immer die gleichen Template (TPABr und TPAOH) zur formselektiven Herstellung benutzt, wobei die Säurestärke über Veränderung des Si:Al-Verhältnisses eingestellt wurde. Für die Synthese der ZSM-5 Katalysatoren wurden zwei unterschiedliche Synthesewege getestet.

Zum einen wurde eine Vorschrift von Louis *et al.* verwendet.<sup>121</sup> Hier wurde in einem Autoklaven H<sub>2</sub>O vorgelegt, und nach einander NaAlO<sub>2</sub>, TPABr, NH<sub>4</sub>F und TEOS darin



gelöst. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 7.0 mit HF wurde das Gel im Autoklaven bei 170 °C für 125 h ohne Rühren gehalten. Man erhielt einen weißen Feststoff, welcher anschließend bei 120 °C getrocknet und bei 500 °C kalziniert wurde. Die ausführliche Synthesevorschrift befindet sich in Kapitel 3.3.1.1. Nach dieser Vorschrift wurden, mit dem Ziel Katalysatoren mit unterschiedlichen Si:Al-Verhältnissen und somit unterschiedlichen Säurestärken zu erhalten, die Katalysatoren **K01-K06** hergestellt.

**K01** (Si/Al = 6.5/1) wies das niedrigste Si:Al-Verhältnis auf. Für **K02** (Si/Al = 80/1) wurde ein Verhältnis von 80:1, für **K03** (Si/Al = 140/1) ein Verhältnis von 140:1 erhalten. Für die Herstellung von Katalysator **K04** (Si/Al = 150/1) wurde eine kleine Menge an **K03** (Si/Al = 140/1) als Impfkristalle verwendet und ein Si:Al-Verhältnis von 150:1 erhalten. Des Weiteren konnten die Katalysatoren **K05** (Si/Al = 170/1) und **K06** (Si/Al = 200/1) mit einem Verhältnis von 170:1 bzw. 200:1 hergestellt werden.

Zum anderen wurden die nach Cejka *et al.* hergestellten Katalysatoren **K07-K15** in einen modifizierten Syntheseweg erhalten (s. Kapitel 3.4.1).<sup>122</sup> Hierzu wurde H<sub>2</sub>O in einem Autoklaven vorgelegt, und darin nach und nach TPAOH (bzw. TMAOH im Falle von **K13**), TPABr (bzw. TMABr im Falle von **K13**), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> x 9H<sub>2</sub>O und eine Siliziumquelle gelöst. Das entstandene Gel wurde im Autoklaven bei 180 °C für 24 h ohne Rühren hydrothermal behandelt. Der erhaltene weiße kristalline Feststoff wurde bei 120 °C getrocknet und anschließend bei 540 °C kalziniert

Die mit dieser Vorschrift hergestellten Katalysatoren wiesen folgende Si:Al-Verhältnisse auf: **K07** (Si/Al = 50/1), **K08** (Si/Al = 50/1), **K09** (Si/Al = 55/1), **K10** (Si/Al = 90/1), **K11** (Si/Al = 60/1), **K12** (Si/Al = 100/1), **K14** (Si/Al = 115/1) und **K15** (Si/Al = 175/1).

Nach dieser Methode konnte kein Katalysator mit einem Si:Al-Verhältnis unter 50:1 und oberhalb von 175:1 hergestellt werden. Diese Katalysatoren kristallisierten nicht innerhalb des Autoklaven aus, sondern blieben immer in der Lösung.

Durch Vorversuche in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage mit den Katalysatoren **K01-K12**, **K14** und **K15** zeigte sich, dass die Katalysatoren **K07-K12**, **K14** und **K15** eine höhere Reaktivität bezüglich Umsatz und Standzeit aufwiesen. Versuche mit TMABr und TMAOH zeigten, dass mit diesen Stoffen kein geeigneter Katalysator hergestellt werden konnte (siehe **K13**).

Für weitere Versuche wurden nun die aktivsten Katalysatoren **K07** (Si/Al = 50/1), **K10** (Si/Al = 90/1), **K12** (Si/Al = 100/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) mit unterschiedlichen Siliziumedukten hergestellt. An Siliziumquellen wurden TEOS, Levasil 30/300, Ludox HS-40 und Ludox AS-40 als flüssige Ausgangsstoffe verwendet (s. Kapitel 3.3). Es wurden keine Unterschiede in Verhalten, Aussehen und Handhabbarkeit des erhaltenen Gels vor dem Einsatz im Autoklaven beobachtet. Die hergestellten Katalysatoren wurden mittels XRD und ICP-OES charakterisiert (s. Kapitel 3.4.1). Die jeweiligen mit unterschiedlichen Siliziumquellen hergestellten Katalysatoren unterschieden sich dabei nicht voneinander. Für die späteren Versuche mit ZSM-5 Katalysatoren in der Laboranlage wurde TEOS als Siliziumquelle verwendet.

## 4.2. Herstellung der ZSM-34 Katalysatoren

Die ZSM-34 Katalysatoren wurden in stark abgewandelter Form nach einer Vorschrift von Zhou *et al.*<sup>123</sup> hergestellt (siehe Kapitel 3.3.2.1). In einem Autoklaven wurden KOH, NaOH und NaAlO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O gelöst. In einem zweiten Gefäß wurde Cholinchlorid in H<sub>2</sub>O gelöst und zur ersten Lösung gegeben. Anschließend wurde tropfenweise Levasil 30/300 zugegeben. Die entstandene gelartige Lösung wurde im Autoklaven bei RT für 10 h gerührt und ohne Rühren hydrothermal bei 140 °C für 120 h behandelt. Der erhaltene weiße kristalline Feststoff wurde dann bei 120 °C getrocknet und bei 540 °C kalziniert

Mittels dieser Vorschrift wurden die Katalysatoren **K16-K22** mit folgenden unterschiedlichen Si:Al-Verhältnissen hergestellt: **K16** (Si/Al = 1.1/1), **K17** (Si/Al = 1.8/1), **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K20** (Si/Al = 2.8/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1).

Die in der Laboranlage durchgeführten Vorversuche ergaben, dass **K17** (Si/Al = 1.8/1), **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K20** (Si/Al = 2.8/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) die aktiveren Systeme waren. Die Testung der ZSM-34 Katalysatoren in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage erfolgte anschließend mit **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1), um ein breites Spektrum der Si:Al-Verhältnisse abzudecken.

### 4.3. Herstellung der SSZ-13 Katalysatoren

Die SSZ-13 Katalysatoren wurden in modifizierter Variante nach dem US Patent 4.544.538 hergestellt (s. Kapitel 3.3.3.1).<sup>124</sup> In einem PTFE-Einsatz für einen Autoklaven wurden NaOH und eine Siliziumquelle gelöst. Im Anschluss wurde das strukturgebende Templat zugegeben und gelöst. Zu dieser Lösung wurde dann langsam und unter starkem Rühren eine zweite Lösung bestehend aus H<sub>2</sub>O, NaOH und einer Aluminium-Verbindung zugetropft. Die entstandene Lösung wurde im Autoklaven für sechs Tage bei 140 °C hydrothermal behandelt. Man erhielt einen weißen kristallinen Feststoff, der nach Waschen bei 120 °C getrocknet und anschließend bei 540 °C kalziniert wurde.

Als Aluminiumverbindungen wurden hierzu unterschiedliche Systeme getestet. Verwendet wurden die leicht wasserlöslichen Salze Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, sowie das schwer lösliche NaAlO<sub>2</sub>. Es wurden mit allen drei Aluminiumsalzen erfolgreich Katalysatoren mit den jeweils gewünschten Si:Al-Verhältnissen hergestellt. Allerdings zeigte sich bei der Aufarbeitung der Katalysatoren, dass diese unter Verwendung von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> am einfachsten durchzuführen war. Das Produkt war nach drei Waschvorgängen mit H<sub>2</sub>O sulfatfrei, wohingegen das Natriumion (bei Verwendung von NaAlO<sub>2</sub>) und das Nitrat anion (Verwendung von Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) nur nach etlichen Waschvorgängen vollständig entfernt werden konnten. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden alle SSZ-13 Katalysatoren unter Verwendung von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> hergestellt.

Mit den Siliziumquellen wurde ähnlich verfahren. Zur Katalysatorsynthese von **K23** (Si/Al = 1.5/1) kamen sowohl TEOS, Levasil 30/300, Ludox HS-40 als auch Ludox AS-40 zum Einsatz. Alle vier Siliziumverbindungen wurden in flüssiger Form eingesetzt. Die jeweils daraus entstandenen Gele waren vor der Autoklavenreaktion in Verhalten, Aussehen und Handhabbarkeit gleich und es konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Die aus den Gelen hergestellten Katalysatoren zeigten alle die charakteristischen XRD-Signale. Unterschiede wurden allerdings bei der Ausbeute beobachtet. So wurde bei der Synthese mit Ludox AS-40 die höchste Ausbeute von 6.84 g erhalten, während beispielsweise mit Ludox HS-40 nur 5.63 g Katalysator isoliert werden konnte. In Tabelle 10 sind die jeweils erhaltenen Ausbeuten aufgelistet.

**Tabelle 10:** Ausbeuten bei der Synthese nach der Vorschrift für **K23** (Si/Al = 1.5/1).

Si-Quellen	Ausbeute [g]
Ludox AS-40	6.84
Ludox HS-40	5.63
Levasil 30/300	5.89
TEOS	6.42

Desweiteren wurden zwei Template für die Katalysatorsynthese verglichen, *N,N,N*-Trimethyl-1-adamantamonium-Iodid und *N*-Methyl-3-quinuclidinium-Iodid.<sup>124</sup> Beide Template führten zu den gleichen Ergebnissen (s. Kapitel 3.4.3). Im späteren Verlauf der Arbeit wurden die SSZ-13 Synthesen mit *N*-Methyl-3-quinuclidinium-Iodid als Templat durchgeführt, welches einfacher herstellbar ist.

Die Katalysatoren **K23** (Si/Al = 1.5/1), **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1) wurden in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage getestet.

#### 4.4. Modifikation der hergestellten ZSM-5 Katalysatoren

Für die Modifikationsversuche der ZSM-5 Katalysatoren wurden die Metallsalze mit denen die Katalysatoren dotiert werden sollten, zur Synthese mit in den Autoklaven gegeben und eine Eintopfvariante durchgeführt. Um ein Ausfällen oder komplettes Verbleiben der Metallsalze in Lösung auf Grund des niedrigen pH-Wertes zu vermeiden, wurde die Vorschrift von Louis *et al.* verwendet (siehe Kapitel 3.3.1.1).<sup>121</sup>

Auf diese Weise wurden die Katalysatoren **K29-K36** hergestellt. Die Charakterisierung der Katalysatoren mit ICP-OES-, RFA- und EDX-Analyse zeigte allerdings, dass die eingesetzten Metallsalze nicht in bzw. auf die Gerüststrukturen der Zeolithe während der Synthese eingebaut wurden. Daraus folgt, dass diese Art der Dotierungen mit den Metallsalzen in einem Folgesyntheseschritt durchgeführt werden müssen.

#### 4.5. Modifikation der hergestellten ZSM-34 und SSZ-13 Katalysatoren

Für die Modifikation der kleinporigen Katalysatoren wurde eine andere Syntheseroute gewählt. In einem ersten Schritt wurde ein ZSM-34 bzw. SSZ-13

Katalysator (Vorschriften siehe Kapitel 3.3.2.1 und 3.3.3.1), hergestellt und in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage getestet. In einem zweiten Schritt wurde der Zeolith in Wasser gegeben und sehr langsam gerührt. Anschließend wurde die jeweilige Menge an Metallsalz in Wasser gelöst zugegeben, auf die benötigte Temperatur erhitzt und für eine bestimmte Zeitdauer gerührt. Der Feststoff wird mittels Filtration erhalten, getrocknet und kalziniert (s. Kapitel 3.3.4.1).

Für die Dotierung der ZSM-34 Katalysatoren wurde **K19** (Si/Al = 2.6/1) verwendet, für die SSZ-13 Katalysatoren **K27** (Si/Al = 5.5/1).

Die auf diese Weise dotierten Katalysatoren **K37-K52** wurden charakterisiert und in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage getestet.

#### 4.6. Vergleich der Säurestärken der hergestellten Katalysatoren

Es wurden  $\text{NH}_3$ -TPD-Untersuchungen an den hergestellten Katalysatoren durchgeführt, um Rückschlüsse auf die Anzahl der unterschiedlichen sauren Zentren der einzelnen Katalysatoren machen zu können. Hierdurch sollte auch untersucht werden, ob eine Dotierung zu einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Säurezahl führt.

Die einzelnen Messungen sind grafisch im Anhang dargestellt.

##### 4.6.1. Vergleich der Säurestärken der ZSM-5 Katalysatoren

An Hand der  $\text{NH}_3$ -TPD-Messungen mit den ZSM-5 Katalysatoren zeigte sich, dass **K07** (Si/Al = 50/1) mit einem Gesamtverbrauch von 17.9 ml  $\text{NH}_3$ /g Katalysator den höchsten Wert aufwies und somit die höchste Säurezahl hatte (siehe Tabelle 6 in Kapitel 3.5.1).

Wie sich später herausstellte, waren die ZSM-5 Katalysatoren am aktivsten hinsichtlich des Umsatzes, die die größten Anteile an Lewis sauren Zentren aufwiesen (siehe Kapitel 3.5.1). Diese Lewis sauren Zentren lagen bei der Aktivitätsmessung im Temperaturmessbereich zwischen 110 und 200 °C. **K07** (Si/Al = 50/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) wiesen mit 13.1 ml  $\text{NH}_3$ /g Katalysator bzw. 13.5 ml  $\text{NH}_3$ /g Katalysator die höchste Zahl an Lewis sauren Zentren auf. Wie weiter unten in Kapitel 4.7.1 zu sehen ist, fallen die Umsätze von **K10** (Si/Al = 90/1) und **K12** (Si/Al = 100/1) relativ schnell ab, was auf fehlende Lewis saure Zentren zurückgeführt werden kann.

#### 4.6.2. Vergleich der Säurestärken der ZSM-34 Katalysatoren

Nach Bestimmung der  $\text{NH}_3$ -TPD-Werte der hergestellten ZSM-34 Katalysatoren zeigte sich, dass **K19** ( $\text{Si/Al} = 2.6/1$ ) mit einem Gesamtverbrauch von 28.1 ml  $\text{NH}_3/\text{g}$  Katalysator den höchsten Wert aufwies und somit die höchste Säurestärke hatte (siehe Tabelle 7 in Kapitel 3.5.2).

Den höchsten Wert für Lewis saure Zentren zeigte der Katalysator **K18** ( $\text{Si/Al} = 2/1$ ) mit 15.4 ml  $\text{NH}_3/\text{g}$  Katalysator, weswegen er für den Regenerationsversuch ausgewählt wurde (siehe 4.7.2.1). **K21** ( $\text{Si/Al} = 11.5/1$ ) der ebenfalls wie **K18** ( $\text{Si/Al} = 2/1$ ) eine hohe Aktivität aufwies, hatte mit 14.3 ml  $\text{NH}_3/\text{g}$  Katalysator den zweithöchsten Wert.

#### 4.6.3. Vergleich der Säurestärken der SSZ-13 Katalysatoren

Durch die  $\text{NH}_3$ -TPD-Messungen der SSZ-13 Katalysatoren zeigte sich, dass **K27** ( $\text{Si/Al} = 5.5/1$ ) mit einem Gesamtverbrauch von 53.8 ml  $\text{NH}_3/\text{g}$  Katalysator den höchsten Wert aufwies und somit die höchste Säurestärke hatte (siehe Tabelle 8 in Kapitel 3.5.3).

Nach Vergleichen der gemessenen Daten wurde der Katalysator **K27** ( $\text{Si/Al} = 5.5/1$ ) für die Temperaturoptimierung genutzt (siehe Kapitel 4.7.3.3). Zusätzlich wurde **K27** ( $\text{Si/Al} = 5.5/1$ ) auch für Dotierungsversuche mit dem SSZ-13 Katalysatorsystem ausgewählt.

#### 4.6.4. Vergleich der Säurestärken der dotierten Katalysatoren

Nach den Dotierungen durch die jeweiligen Metallsalze wurden die Katalysatoren erneut mittels  $\text{NH}_3$ -TPD vermessen. Es stellte sich heraus, dass die Cobalt-Dotierungen des SSZ-13 Katalysators die Zahl der Lewis sauren Zentren reduzierte (siehe Tabelle 9 in Kapitel 3.5.4). Die Mangan-Dotierungen des Katalysators SSZ-13 erhöhten bei **K42** ( $\text{Si/Al/Mn} = 7/1/0.45$ ), **K43** ( $\text{Si/Al/Mn} = 7/1/0.37$ ) und **K44** ( $\text{Si/Al/Mn} = 7/1/0.38$ ) die Zahl der Lewis sauren Zentren. Die Lanthan-Dotierung der Katalysatoren erniedrigte die Zahl der sauren Zentren leicht.

## 4.7. Katalytische Umsetzungen in der Laboranlage

Die hergestellten Katalysatorsysteme wurden alle unter den gleichen Reaktionsbedingungen in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage getestet (siehe Kapitel 3.7). Die Messungen mit den ZSM-5 Zeolithen als Katalysatoren erfolgten hierbei alle 60 Minuten, im Fall der ZSM-34 und SSZ-13 Katalysatoren wurden die Messungen alle 30 Minuten durchgeführt.

### 4.7.1. Katalytische Umsetzungen mit undotierten ZSM-5 Katalysatoren

Alle auskondensierten Produktgemische in den Kühlfallen wurden von Anfang bis Ende der Katalyse gesammelt und dessen Zusammensetzung in einem separaten GC bestimmt. Im Produktspektrum waren C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe (aromatisch und aliphatisch), hauptsächlich Benzol und Xylole, zu sehen. In dieser Arbeit wurde die auskondensierte Phase nicht weiter analysiert. Es wurde nur die prozentuale Gesamtmenge aller auskondensierten Stoffen bezogen auf den DME-Umsatz bestimmt.

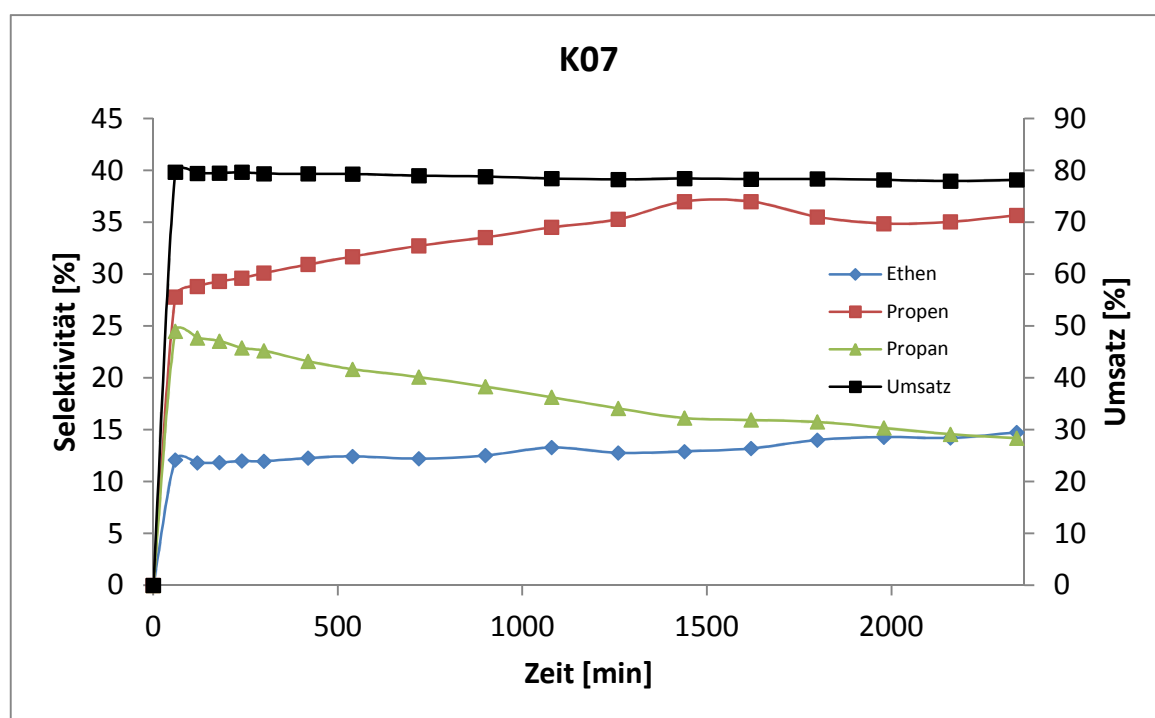
#### 4.7.1.1. Katalysator K07 (Si/Al = 50/1)

Der Katalysator **K07** (Si/Al = 50/1) wurde über eine Laufzeit von 2340 min (39 h) getestet, wobei er nach dieser Reaktionszeit immer noch eine hohe Aktivität aufwies. Der Umsatz stieg hierbei nach Starten der Katalyse auf 80 % und blieb im weiteren Verlauf annähernd konstant. Am Ende des Testlaufs konnte immer noch ein Umsatz von 78 % erhalten werden.

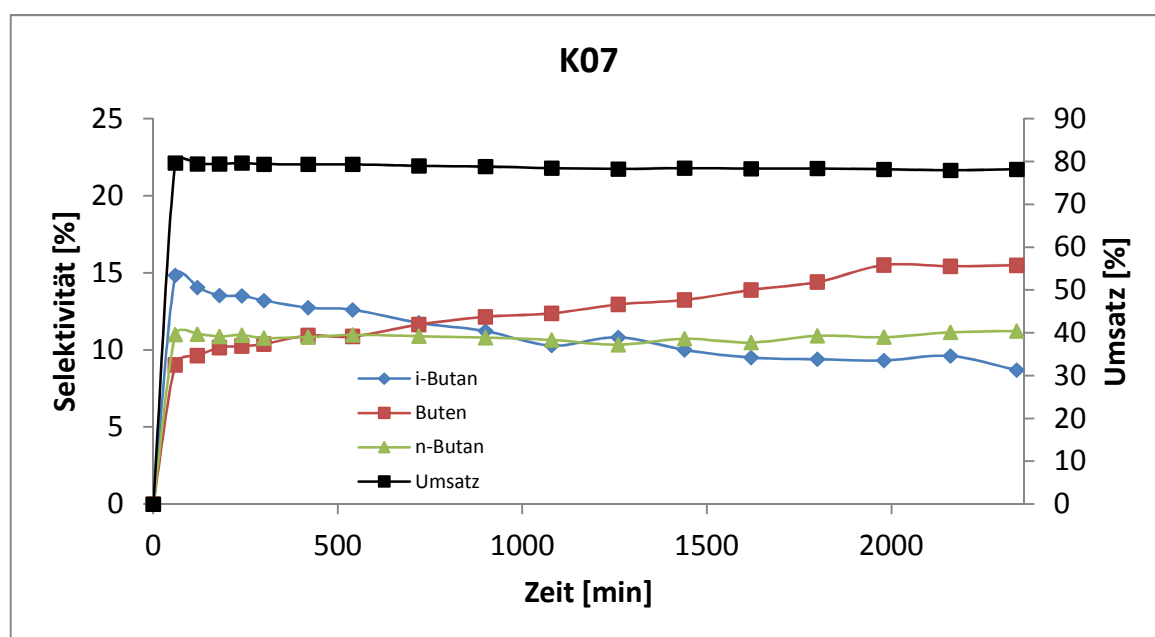
Die Ethenselektivität stieg von anfänglich 12 % auf fast 15 % bei Beenden der Katalyse. Die Propenselektivität stieg zuerst auf 28 %, danach weiter auf ein Maximum von 37 % und stagnierte hier (siehe Abbildung 19). Die Propanselektivität erreichte nach 30 min ein Maximum von 25 % und sank im weiteren Verlauf der Katalyse in dem Maße ab, wie die Propenselektivität anstieg. Ethan konnte nicht detektiert werden.

Methan und Kohlendioxid konnten (im Gegensatz zu den kleinporigen Katalysatoren ZSM-34 oder SSZ-13) bei den Versuchen mit den mittelporigen ZSM-5 Katalysatoren nicht gefunden werden (siehe Kapitel 4.7.2 und 4.7.3). Die *i*-Butanselektivität stieg nach Starten der Katalyse auf ein Maximum von 15 % und sank bis zum Beenden der Katalyse auf 9 %. Die Butenselektivität stieg nach 60 min auf 9 % und erreichte nach 2340 min

(39 h) einen Gesamtanteil von 15 %. Die *n*-Butanselektivität blieb über die Dauer der Katalyse annähernd bei ihrer Startselektivität von 11.0 % (siehe Abbildung 20).



**Abbildung 19:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K07 (Si/Al = 50/1).



**Abbildung 20:** Vergleich der Selektivitäten für *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an K07 (Si/Al = 50/1).

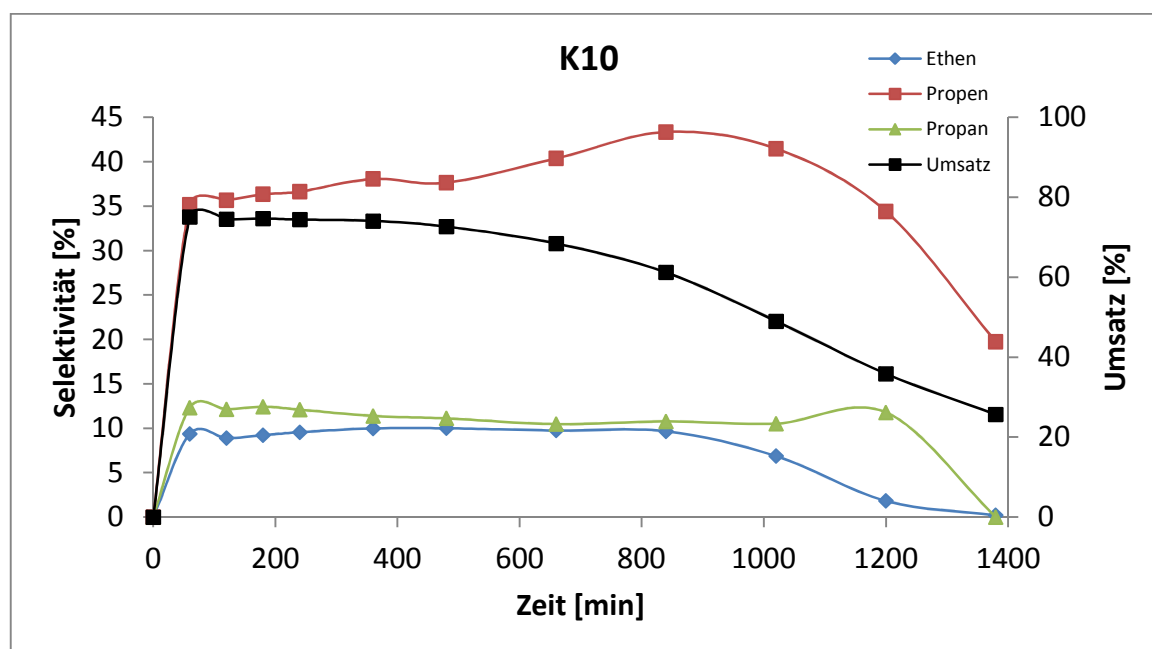


Der prozentuale Anteil der auskondensierten Phase für **K07** (Si/Al = 50/1) betrug 3 %. Die Messung der Kohlenstoffablagerungen an dem Katalysator mittels TGA zeigte, dass nach Beenden der Katalyse eine Verkokung von 8 % vorlag.

#### 4.7.1.2. Katalysator K10 (Si/Al = 90/1)

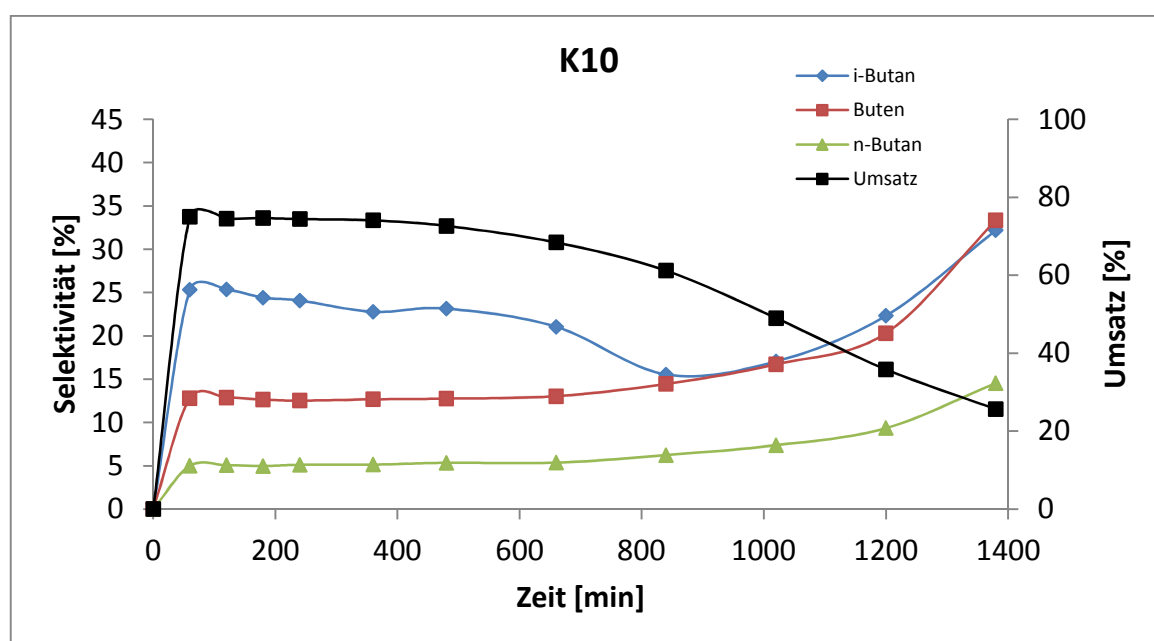
Der Katalysator **K10** (Si/Al = 90/1) wurde während einer Laufzeit von 1400 min (23 h) untersucht, wobei auch hier nach Beenden des Tests keine vollständige Deaktivierung vorlag. Der Umsatz stieg nach Starten der Katalyse auf 75 % und blieb für 400 min annähernd konstant. In den folgenden 1000 min sank der Umsatz stetig bis auf 26 %.

Die Ethenselektivität stieg innerhalb der ersten 60 min auf 9 % und blieb bei diesem Wert für ca. 800 min. Von da an sank die Ethenselektivität bis auf 0 %. Die Propenselektivität stieg sofort auf 35 % und erreichte ein Maximum von 43 % bei 800 min. Die letzten 600 min sank die Propenselektivität bis auf 20 %. Die Propanselektivität erreichte nach 60 min ein Maximum von 12 % und sank im weiteren Verlauf der Katalyse auf 0 %. Ethan wurde nicht detektiert (siehe Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K10** (Si/Al = 90/1).

Methan und Kohlendioxid konnten, wie bei **K07** (Si/Al = 50/1), für **K10** (Si/Al = 90/1) nicht detektiert werden. Die *i*-Butanselektivität stieg nach Starten der Katalyse auf 25 % und sank nach 800 min auf 16 %. Die Butenselektivität stieg nach 30 min auf 13 % und erreichte nach 800 min einen Anteil von 15 %. Die *n*-Butanselektivität stieg innerhalb von 800 min minimal von 5 auf 6 %. Das Ansteigen der *i*-Butan-, Buten- und *n*-Butanselektivitäten ab 800 min ist auf ein langsam beginnendes Ausbleiben der gewünschten Reaktion zurückzuführen und ist somit mit einer erhöhten Deaktivierung des Katalysators gleichzusetzen (siehe Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Vergleich der Selektivitäten für *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K10** (Si/Al = 90/1).

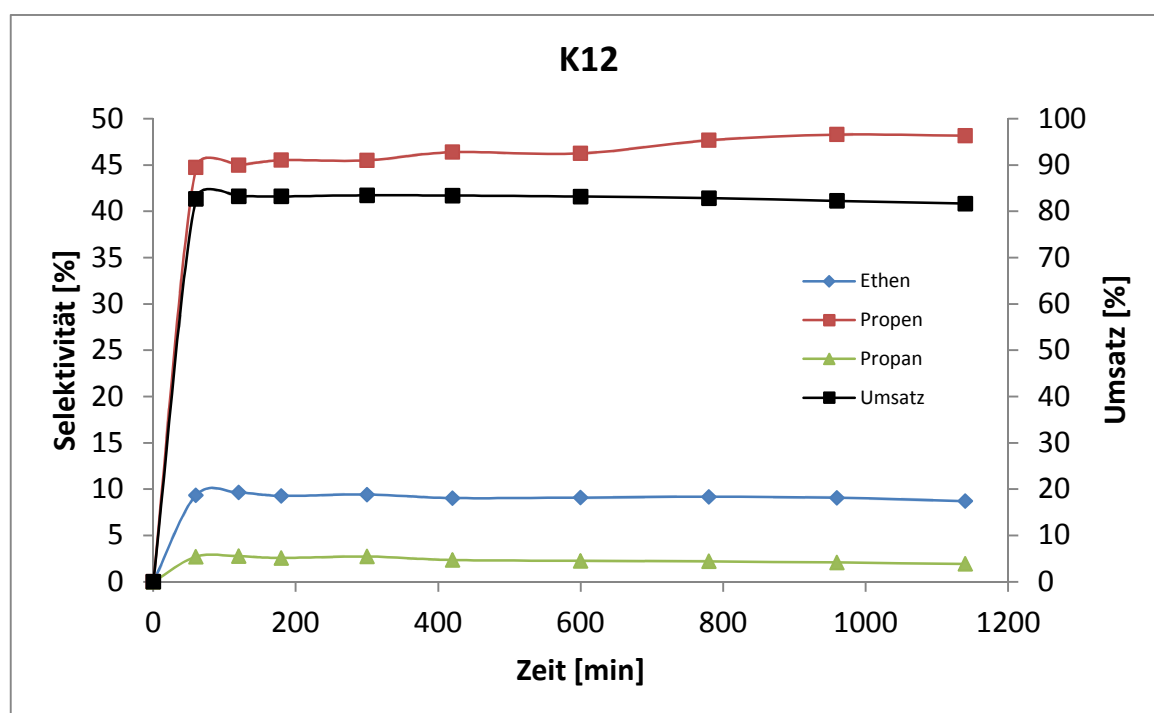
Der prozentuale ermittelte Anteil der auskondensierten Phase in den Kühlfallen wurde für **K10** (Si/Al = 90/1) auf 2 % bestimmt. Die Messung der Verkokung des Katalysators durch TGA ergab einen Wert von 8 %.

#### 4.7.1.3. Katalysator K12 (Si/Al = 100/1)

Der Katalysator **K12** (Si/Al = 100/1) wurde über eine Laufzeit von 1200 min (20 h) in der Laboranlage getestet. Der Umsatz stieg nach Starten der Katalyse auf 83 % und blieb

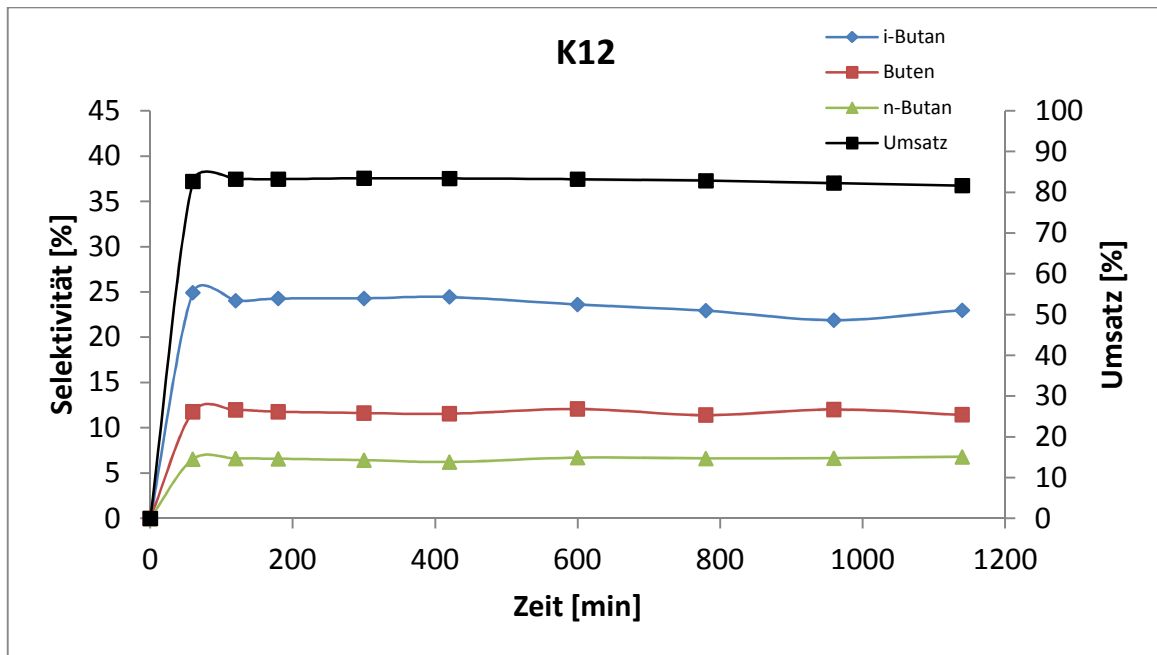
bis zum Abbrechen der Katalyse annähernd konstant. Im Rahmen der Messzeit konnte bei diesem ZSM-5 Katalysator somit keine Deaktivierung detektiert werden.

Die Ethenselektivität stieg innerhalb der ersten 60 min auf 9 % und blieb bis zum Abbruch der Katalyse bei diesem Wert. Die Propenselektivität stieg sofort auf 45 % und erreichte nach 960 min ein Maximum von 48 %. Die Propanselektivität erreichte nach 60 min ein Maximum von 3 % und sank im weiteren Verlauf der Katalyse auf 2 %. Ethan wurde während der Katalyse nicht gefunden (siehe Abbildung 23).



**Abbildung 23:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K12 (Si/Al = 100/1).

Methan und Kohlendioxid konnten bei diesem ZSM-5 Katalysator ebenfalls nicht detektiert werden. Die *i*-Butanselectivität jedoch stieg nach Starten der Katalyse auf das Maximum von 25 % und sank nach 1200 min leicht auf 23 %. Die Butanselectivität stieg nach 60 min auf 12 % und blieb auf diesem Wert bis zum Abbruch der Katalyse. Die *n*-Butanselectivität stieg innerhalb von 60 min auf 7 % und blieb ebenfalls bis zum Ende konstant (siehe Abbildung 24).



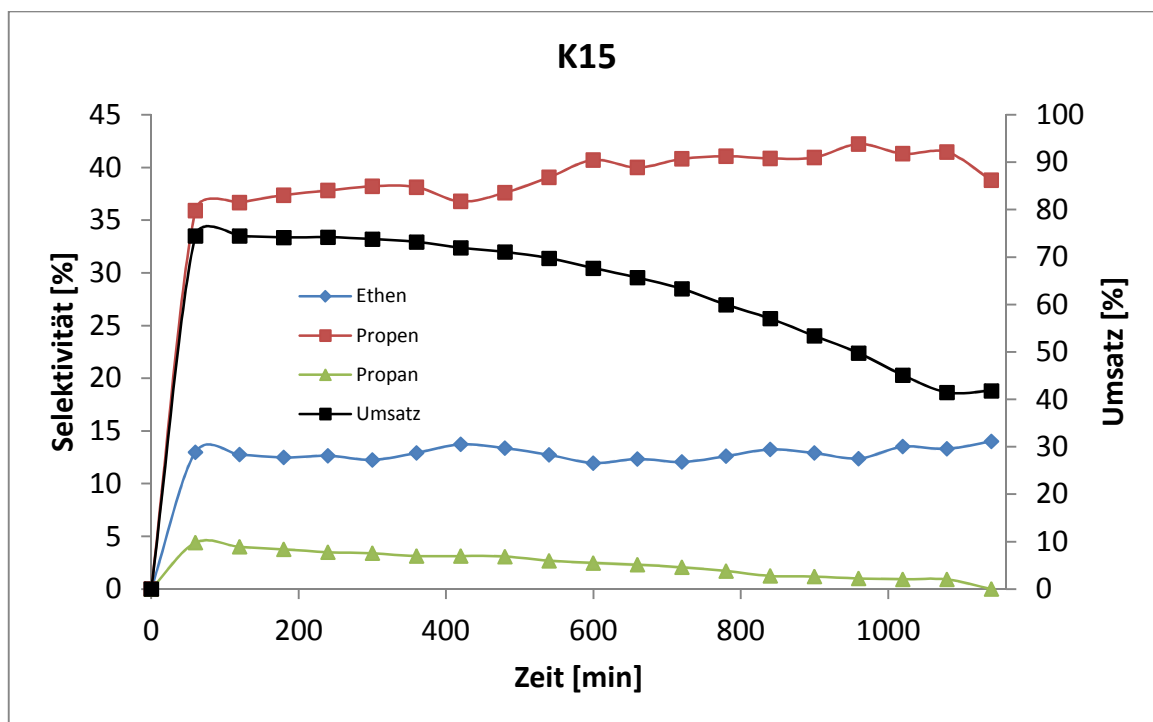
**Abbildung 24:** Vergleich der Selektivitäten für *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K12** (Si/Al = 100/1).

Der prozentuale Anteil der auskondensierten Phase am Gesamtumsatz wurde für **K12** (Si/Al = 100/1) auf 2 % bestimmt. Die Bestimmung der Verkokung des Katalysators mittels TGA ergab eine Verkokung von 5 % nach der Katalyse.

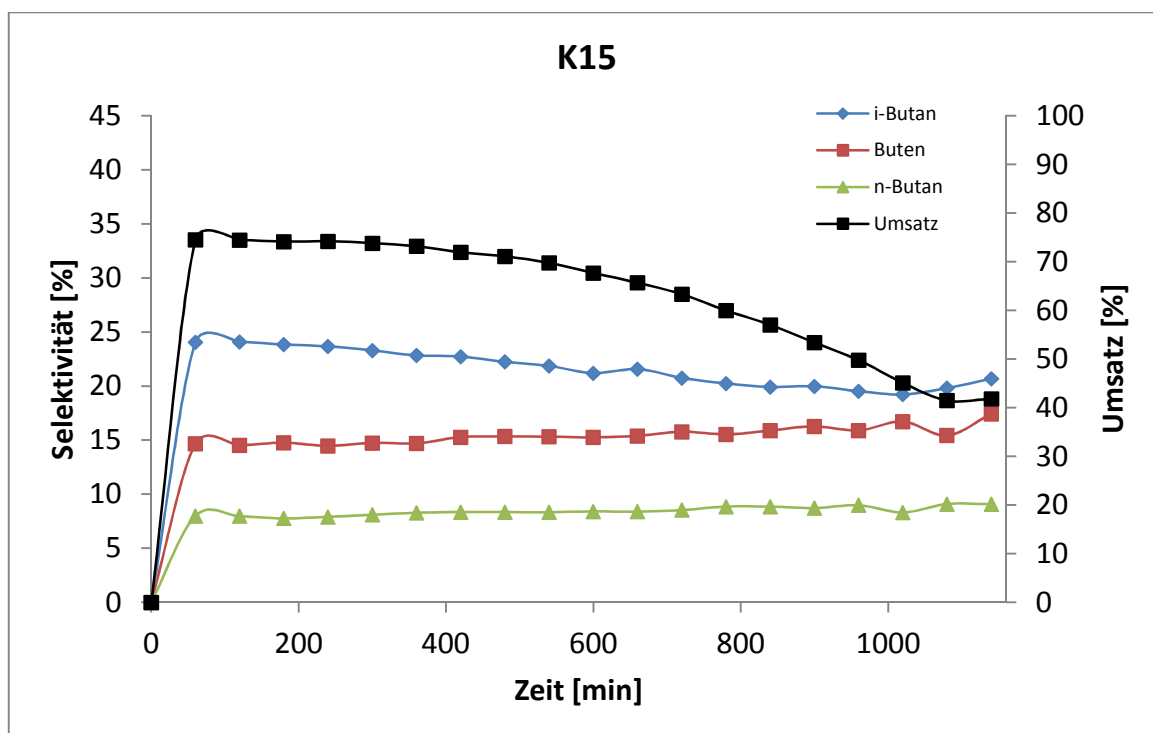
#### 4.7.1.4. Katalysator K15 (Si/Al = 175/1)

Der Katalysator **K15** (Si/Al = 175/1) wurde 1140 min (19 h) lang in der Laboranlage getestet. Der Umsatz stieg nach Starten der Katalyse auf 75 % und sank dann langsam bis zum Abbruch auf 42 %.

Die Ethenselektivität stieg innerhalb der ersten 60 min auf 13 % und wuchs bis zum Abbruch der Katalyse minimal auf 14 %. Die Propenselektivität stieg sofort auf 36 %, wobei ein weiterer Anstieg auf 41 % bis zum Ende der Katalyse erzielt wurde. Die Propanselektivität erreichte nach 60 min ein Maximum von 4 % und sank im weiteren Verlauf der Katalyse auf 0 % ab. Ethan wurde nicht detektiert (siehe Abbildung 25).



**Abbildung 25:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K15 (Si/Al = 175/1).



**Abbildung 26:** Vergleich der Selektivitäten für *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an K15 (Si/Al = 175/1).

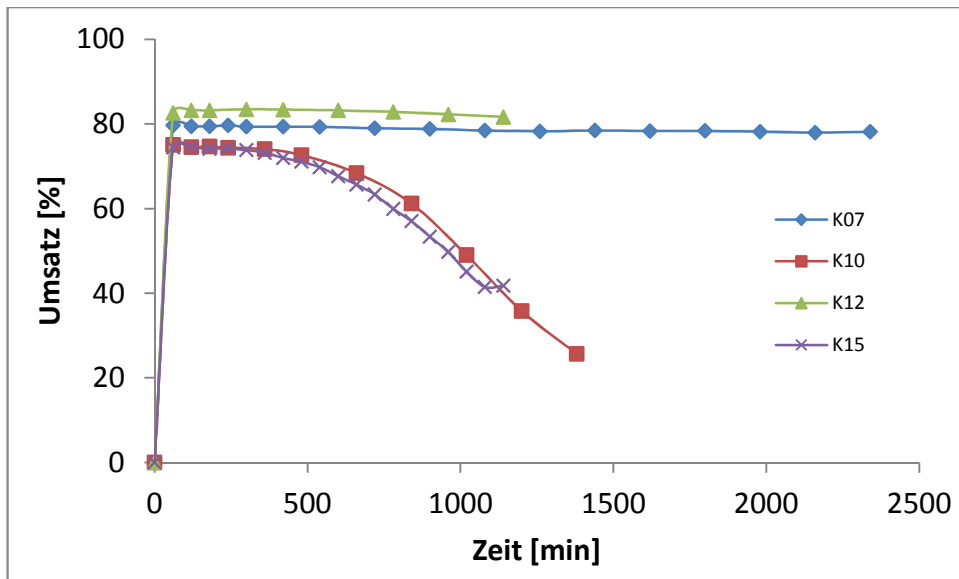
Für **K15** (Si/Al = 175/1) wurde keine Bildung von Methan und Kohlendioxid nachgewiesen. Im Gegensatz hierzu wurden allerdings sowohl Butan als auch Buten im Verlauf der Katalyse gebildet. Die Selektivität lag hierbei für *i*-Butan mit bis zu 24 % am höchsten, gefolgt von Buten (15 %) und *n*-Butan (9 %) (siehe Abbildung 26).

Der prozentuale Anteil der auskondensierten Phase wurde für **K15** (Si/Al = 175/1) auf 5 % bestimmt. Die Messung der Verkokung des Katalysators erfolgte mittels TGA. Die am Katalysator anhaftende Verkokung wurde mittels Oxidation entfernt und ergab einen Wert von 4 %.

#### **4.7.1.5. Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit den ZSM-5 Katalysatoren K07, K10, K12 und K15**

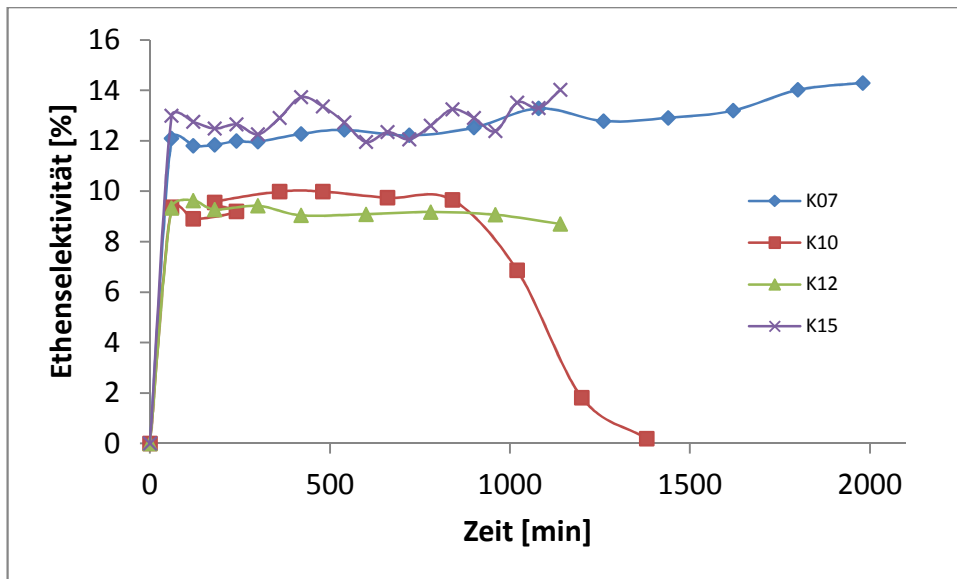
Zwei der in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage eingesetzten ZSM-5 Katalysatoren, **K07** (Si/Al = 50/1) und **K12** (Si/Al = 100/1), zeigten bis zur vorzeitigen Beendigung der Katalyse einen konstanten, sehr hohen Umsatz von 80 % bzw. 83 %. Die Messdauern bis zum Beenden der Katalysen betrugen 2340 min bzw. 1200 min. Die beiden Katalysatoren gaben keinen Hinweis auf eine baldige Deaktivierung bei weiterführender Katalyse. Für eine definierte Aussage zur maximalen Lebensdauer müssten in einem nächsten Schritt weitere Versuche über mehrere Tage durchgeführt werden. Im Vergleich zur Literatur<sup>125</sup> konnten mit diesen Systemen leicht erhöhte Umsätze erhalten werden.

Im Gegensatz hierzu konnten mit den Katalysatoren **K10** (Si/Al = 90/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) nach Messzeiten von 1400 min bzw. 1140 min nur Umsätze bis jeweils 75 % erreicht werden. Die beiden Katalysatoren verloren von Anfang an Umsatz und erzielten zum Ende der Katalyse nur noch Umsätze von 26 % bzw. 42 % (siehe Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Vergleich der Umsätze der ZSM-5 Katalysatoren **K07** (Si/Al = 50/1), **K10** (Si/Al = 90/1), **K12** (Si/Al = 100/1) und **K15** (Si/Al = 175/1).

**K07** (Si/Al = 50/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) zeigten hierbei die höchste Selektivität gegenüber Ethen mit Werten von 15 % bzw. 14 %. Die Katalysatoren **K10** (Si/Al = 90/1) und **K12** (Si/Al = 100/1) wiesen dahingegen nur Selektivitäten für Ethen von jeweils 9 % auf. **K10** (Si/Al = 90/1) wies zusätzlich einen Einbruch der Selektivität nach 840 min auf. Bezüglich der erhöhten Ethenselektivität ist somit der Einsatz von **K07** (Si/Al = 50/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) am vielversprechendsten (siehe Abbildung 28). Bezogen auf Literatur<sup>125</sup> wurden mit **K07** (Si/Al = 50/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) höhere Ethenselektivitäten erreicht, wohingegen **K10** (Si/Al = 90/1) und **K12** (Si/Al = 100/1) ähnliche Werte lieferten.

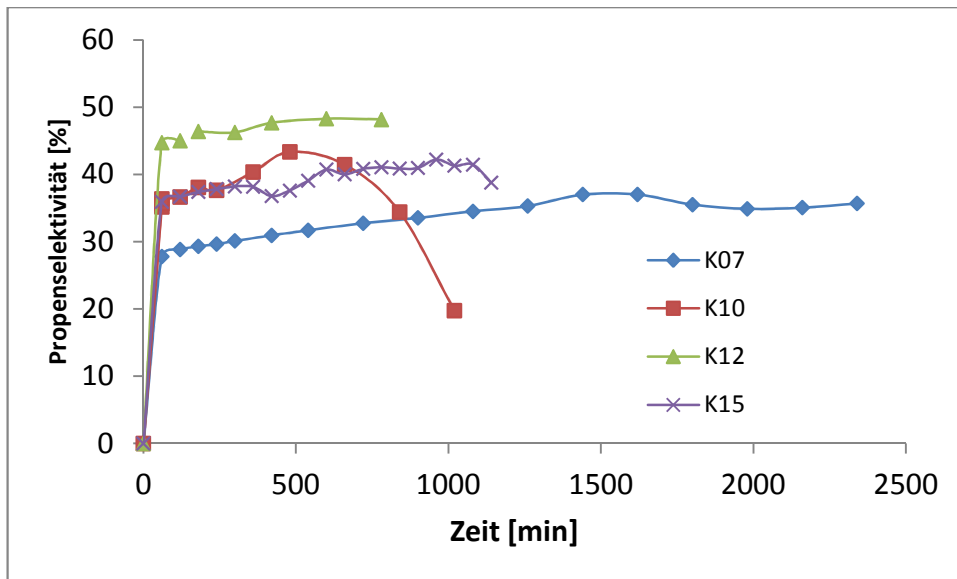


**Abbildung 28:** Vergleich der Ethenselektivitäten der ZSM-5 Katalysatoren **K07** (Si/Al = 50/1), **K10** (Si/Al = 90/1), **K12** (Si/Al = 100/1) und **K15** (Si/Al = 175/1).

**K07** (Si/Al = 50/1) zeigte zu Beginn eine Propenselektivität von 28 %, welche bis zum Ende der Katalyse auf bis zu 37 % stieg. Die Katalysatoren **K12** (Si/Al = 100/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) zeigten ein ähnliches Verhalten; sie starteten mit 45 % bzw. 36 % und erreichten im Laufe der Katalyse Maxima von 48 % bzw. 41 %. Katalysator **K10** (Si/Al = 90/1) zeigte als einzig getesteter Katalysator nach einer Startselektivität von 35 % und einem Maximum bei 900 min von 43 % ein Abfallen der Selektivität in Abhängigkeit von der Deaktivierung des Katalysators auf 20 % (siehe Abbildung 29).

Ein Vergleich mit der Literatur<sup>125</sup>, zeigt, dass die Propenselektivität mit den im Rahmen dieser Dissertation hergestellten ZSM-5 Katalysatoren **K07** (Si/Al = 50/1), **K10** (Si/Al = 90/1), **K12** (Si/Al = 100/1), **K15** (Si/Al = 175/1) höher sind, als die von Svelle *et al.* gemessenen. Die hier dargestellten Katalysatoren, im speziellen **K07** (Si/Al = 50/1) und **K15** (Si/Al = 175/1), sind demnach bevorzugt bei ausgewiesener Propenbildung einzusetzen.





**Abbildung 29:** Vergleich der Propenselektivitäten der ZSM-5 Katalysatoren **K07** (Si/Al = 50/1), **K10** (Si/Al = 90/1), **K12** (Si/Al = 100/1) und **K15** (Si/Al = 175/1).

Ein Vergleich der Ethen- mit der Propenselektivität der Katalysatoren zeigt für **K07** (Si/Al = 50/1) einen Wert von 1:2.5, es wurde demnach 2.5mal so viel Propen im Vergleich zu Ethen hergestellt. **K10** (Si/Al = 90/1) und **K12** (Si/Al = 100/1) erreichen Verhältnisse von 1:4 bzw. 1:5. **K15** (Si/Al = 175/1) erreicht über die gesamte Laufzeit ein Ethen:Propen-Verhältnis von 1:3.5. Die ZSM-5 Zeolithe erzeugen somit bevorzugt Propen.

Ethan, Methan und Kohlendioxid konnten in keiner der 4 Messungen detektiert werden. Als kleinster gesättigter Kohlenwasserstoff wurde Propan bei allen 4 Katalysen gebildet. **K07** (Si/Al = 50/1), **K12** (Si/Al = 100/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) zeigten ein eindeutiges Schema auf, in dem Maße wie die Propenselektivität anstieg, sank die Propenselektivität. Aus den Messwerten von **K10** (Si/Al = 90/1) lässt sich dieses Verhalten nicht exakt ablesen, allerdings deuten die am Anfang der Katalyse erhaltenen Werte ebenfalls auf dieses Verhalten hin. Das Ende ist durch die frühzeitige Deaktivierung des Katalysators und dem damit einhergehenden Abfallen aller Messwerte jedoch nicht auswertbar. Im Allgemeinen sinkt mit startender Deaktivierung die Ausbeute an Propen und Propan wird vermehrt gebildet.

Die entstandenen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, die als *i*-Butan, *n*-Butan und Buten identifiziert wurden, zeigten bei allen vier Katalysatoren ein vergleichbares Bild. So sank

im Laufe der Katalyse die *i*-Butanselektivität, während die Selektivitäten für *n*-Butan und Buten anstiegen oder annähernd konstant blieben. Nur die Menge der produzierten Kohlenwasserstoffe unterschied sich. So zeigte **K07** (Si/Al = 50/1) am Anfang eine *i*-Butanselektivität von 15 %, die auf 9 % abfiel. Die anderen drei Katalysatoren **K10** (Si/Al = 90/1), **K12** (Si/Al = 100/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) hatten eine viel höhere Startselektivität im Bereich von 25 %, die gegen Ende der Reaktion auf Werte zwischen 15 % und 23 % abfielen.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass im Falle der ZSM-5 Katalysatoren ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Umsatz, Ethen- und Propenselektivität, sowie der Stabilität der Katalysatoren mit der gemessenen Anzahl Lewis saurer Zentren im Katalysator besteht (siehe Kapitel 4.6.1). **K07** (Si/Al = 50/1) und **K15** (Si/Al = 175/1) die beiden erfolgreich eingesetzten ZSM-5 Katalysatoren wiesen die höchste Zahl Lewis saurer Zentren auf. Alle hergestellten ZSM-5 Katalysatoren wiesen eine Bevorzugung der Propenbildung auf.

#### 4.7.2. Katalytische Umsetzung mit den undotierten ZSM-34 Katalysatoren

Die hergestellten Katalysatoren mit ZSM-34 Topologie **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) wurden in der kontinuierlich betriebenen Laboranlage getestet. Zusätzlich wurde der Katalysator **K18** (Si/Al = 2/1) nach dem Katalysezyklus in der Laboranlage regeneriert und ein zweites Mal eingesetzt.

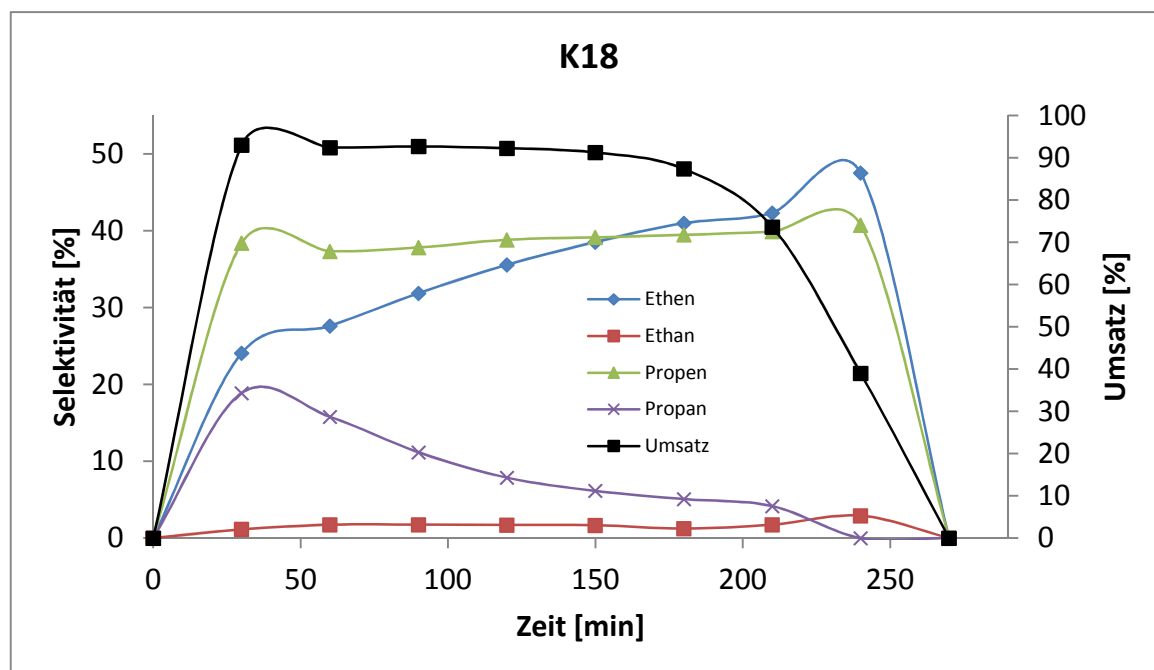
Bei allen ZSM-34 Katalysatoren sammelten sich in der Kühlfalle keine Produkte an.

##### 4.7.2.1. Katalysator K18 (Si/Al = 2/1)

Der Katalysator **K18** (Si/Al = 2/1) wies eine Standzeit von 240 min in der Laboranlage auf, bevor er komplett deaktivierte. Der Umsatz stieg sofort nach Start der Katalyse auf das Maximum von 93 % und blieb für 150 min oberhalb von 90 %, bis er langsam durch einsetzende Deaktivierung auf 0 % abfiel.

Die Ethenselektivität stieg von anfänglichen 24 % auf bis zu 48 % und fiel dann am Ende der Katalyse abrupt auf 0 % ab. Die Propenselektivität stieg auf 38 % und blieb bis zur Deaktivierung des Katalysators auf diesem Niveau. Die Ethanselektivität stieg nie auf

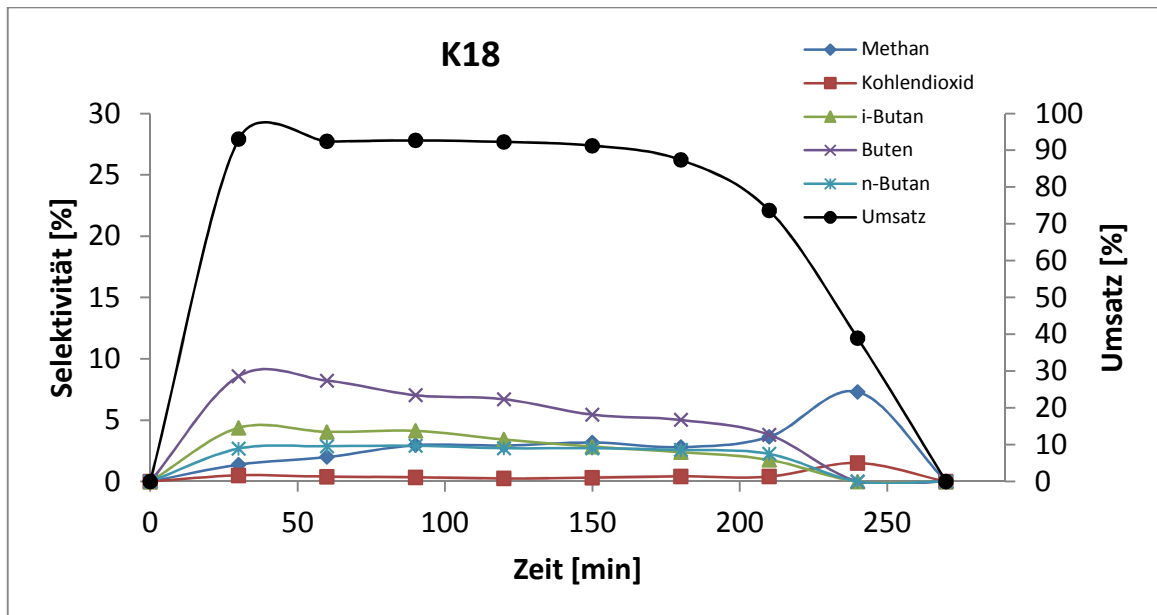
über 2 % an. Die Propanselektivität erreichte nach 30 min das Maximum von 19 % und sank bis zum Ende der Katalyse langsam auf 0 % (siehe Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K18 (Si/Al = 2/1).

Die Methanbildung stieg zu Beginn der Katalyse auf 3 % an und blieb für über 200 min auf diesem Niveau, bis sie nach 240 min kurzfristig auf 7 % anstieg. Die Kohlendioxidselektivitäten waren mit unter 1 % sehr niedrig. Erst am Ende stieg die Selektivität auf 2 %. Die restlichen Nebenprodukte, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, stiegen zu Beginn leicht an und blieben dann bis zum Ende konstant. Die Maxima waren 4 % für *i*-Butan, 9 % für Buten und 3 % für *n*-Butan (siehe Abbildung 31).

Die Messung der Verkokung des Katalysators mittels TGA ergab einen Wert von 5 %.



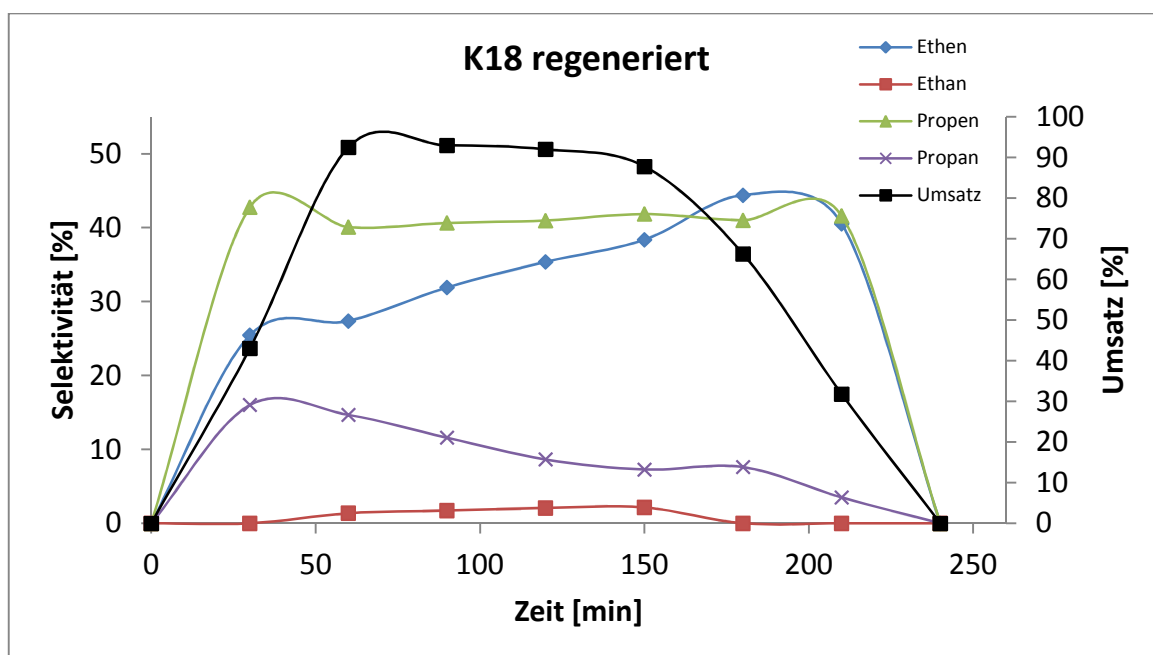
**Abbildung 31:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K18** (Si/Al = 2/1).

Der Katalysator **K18** (Si/Al = 2/1) wurde nach der Katalyse für 5 h bei 500 °C mit einer Aufheizrampe von 600 °C/h im Muffelofen mit Luft regeneriert.

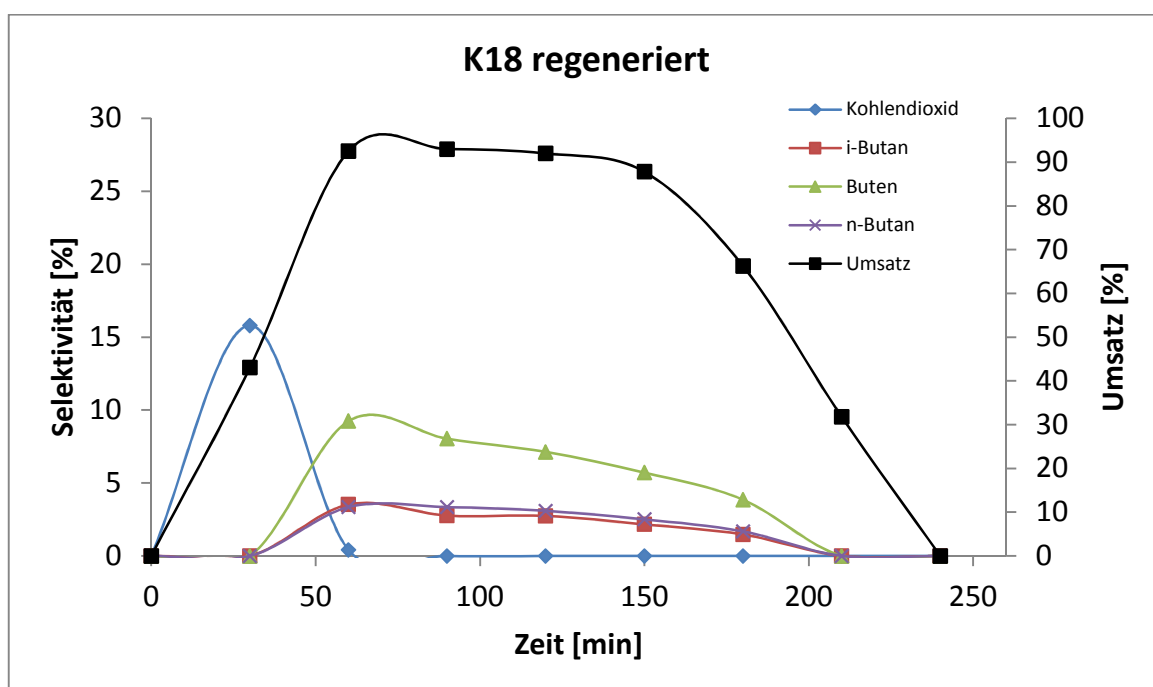
Der regenerierte Katalysator **K18** (Si/Al = 2/1) wies eine Laufzeit von 240 min in der Laboranlage auf. Der Umsatz stieg sofort nach Start der Katalyse auf das Maximum von 93 % und blieb für 150 min oberhalb von 90 %, bis er langsam auf 0 % abfiel.

Die Ethenselektivität stieg sofort auf 25 % und wuchs bis Ende der Katalyse auf 44 % an. Die Propenselektivität stieg auf über 40 % und blieb bis zum Ende auf diesem Niveau. Die Ethanselectivität stieg langsam innerhalb von 120 min auf 2 % und fiel dann wieder ab. Die Propanselectivität erreichte nach 30 min das Maximum von 16 % und sank bis zum Ende der Katalyse langsam auf 0 % (siehe Abbildung 32).

Die Kohlendioxidselectivität stieg 30 min nach Beginn der Katalyse auf das Maximum von 16 % und fiel dann sofort auf 0 %. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselectivitäten stiegen nach 60 min auf 4 %, 3 % und 9 % an und sanken langsam zum Ende der Katalyse auf 0 % ab (siehe Abbildung 33). Die Messung der Verkokung des Katalysators mittels der sensitiven Waage des TGA-Messgerätes ergab eine Verkokung von 6 %.



**Abbildung 32:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K18** (Si/Al = 2/1) (regeneriert).



**Abbildung 33:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K18** (Si/Al = 2/1) (regeneriert).

Ein Vergleich der für **K18** (Si/Al = 2/1) und **K18** (Si/Al = 2/1) (regeneriert) erhaltenen Ergebnisse zeigt, dass die maximale Katalysatorlaufzeit bis zur Deaktivierung bei beiden

bei 240 min lag. Der Umsatz betrug bei beiden Systemen 93 % und sie hielten beide 150 min durch bevor eine abrupte Deaktivierung einsetzte. Die Ethenselektivitäten waren mit 24 % bzw. 25 % als Startwerten ähnlich und stiegen auf Werte von 44 % bzw. 48 % an. Die Propenselektivitäten waren mit 38 % und 40 % nach Beginn der Katalyse ähnlich und blieben beide bis zum Ende konstant. Die Verkokung war mit 5 % und 6 % annähernd gleich.

Es konnte somit gezeigt werden, dass eine Regeneration der kleinporigen Katalysatoren möglich ist und die Katalysatorergebnisse reproduzierbar sind. Im Rahmen der Messgenauigkeit, wurden sowohl für die Selektivitäten, als auch Umsätze identische Werte erhalten. Somit war eine vollständige Regeneration des Katalysators möglich.

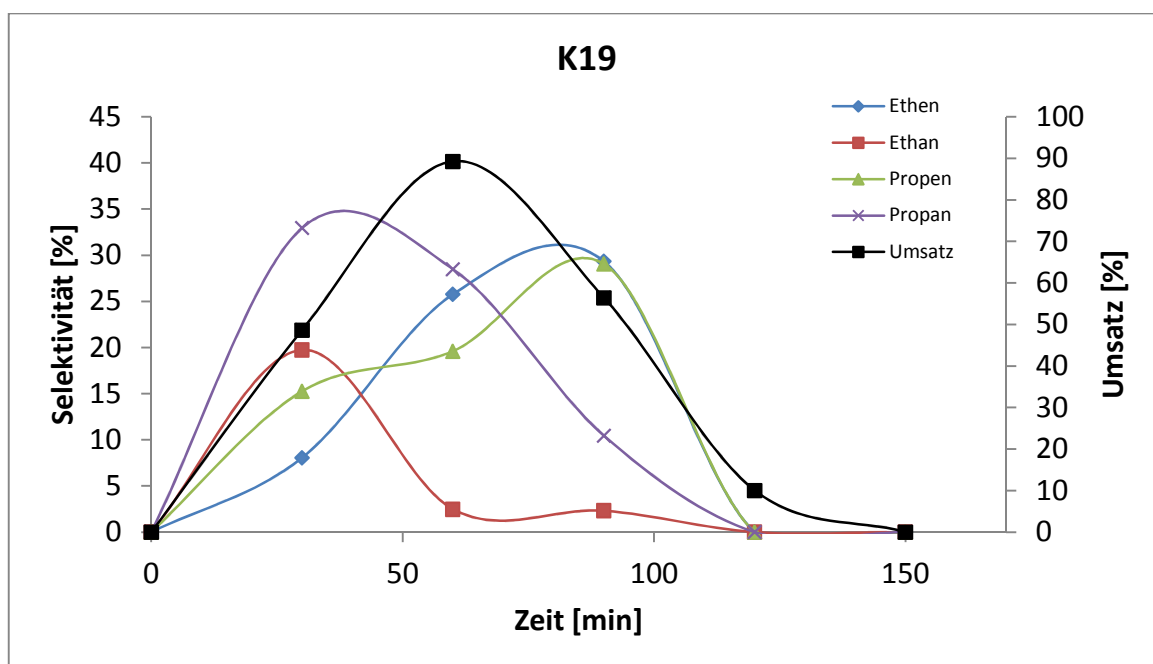
#### **4.7.2.2. Katalysator K19 (Si/Al = 2.6/1)**

Der Katalysator **K19** (Si/Al = 2.6/1) wies bis zur kompletten Deaktivierung eine Laufzeit von 150 min in der Laboranlage auf. Er zeigte am Anfang der Katalyse einen steigenden Umsatz, der nach 60 min ein Maximum von 89 % erreichte, danach aber innerhalb von 90 min auf 0 % sank.

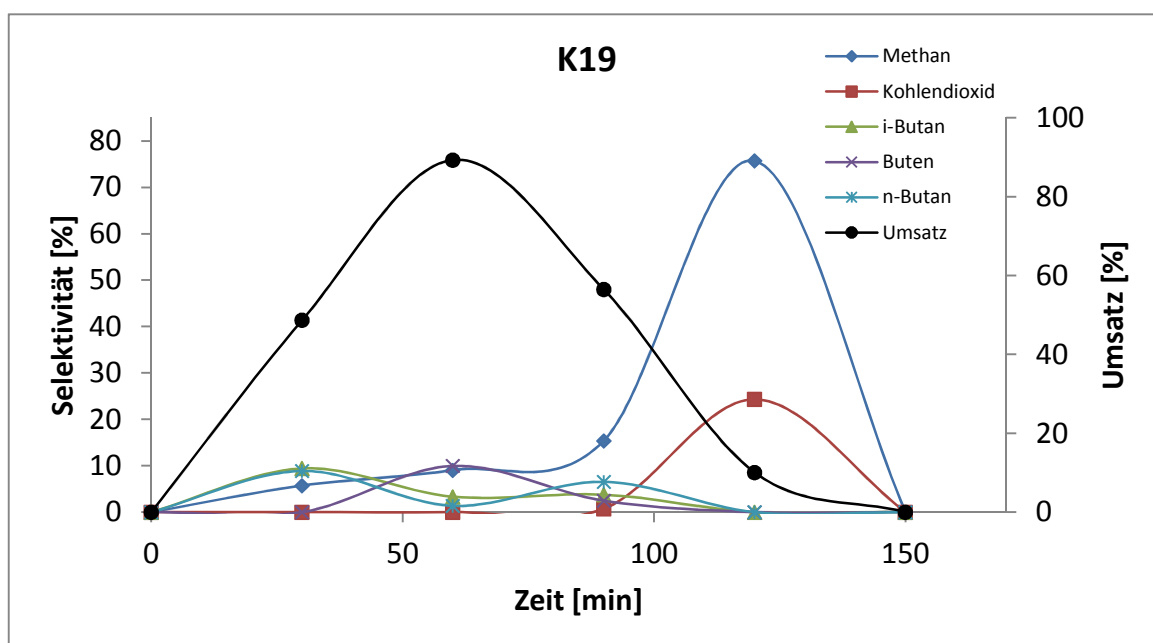
Die Ethenselektivität stieg innerhalb der ersten 90 min auf 29 % an und fiel danach schnell auf 0 % ab. Die Propenselektivität verhielt sich ähnlich der Ethenselektivität und erreichte nach 90 min die maximale Selektivität von 29 %, bevor sie ebenfalls auf 0 % sank. Die Ethaneselektivität stieg innerhalb von 30 min auf 20 % an, fiel aber innerhalb der nächsten 30 min auf 2 % ab und blieb für weitere 60 min konstant bei diesem Wert. Die Propanselektivität erreichte nach 30 min das Maximum von 33 % und sank bis zum Ende der Katalyse langsam auf 0 % (siehe Abbildung 34).

Die restlichen Produkte erreichten niedrige Selektivitäten, so hatte Methan ein Maximum nach 90 min mit 15 %, *i*-Butan und *n*-Butan nach 30 min mit je 9 % und Buten nach 60 min mit 10 %. Einzig Kohlendioxid zeigte erst am Ende der Katalyse nach 120 min ein Maximum mit 24 %, was darauf zurückzuführen ist, dass kein Umsatz zu den gewünschten Produkten (Propen und Ethen) mehr stattfand, sondern der eingesetzte DME katalytisch verbrannt wurde (siehe Abbildung 35).

Die TGA-Messung zur Quantifizierung der Katalysatorverkokung ergab einen Wert von 8 %.



**Abbildung 34:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K19 (Si/Al = 2.6/1).



**Abbildung 35:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an K19 (Si/Al = 2.6/1).

Zusammenfassend zeigte Katalysator K19 (Si/Al = 2.6/1) eine schlechte Langzeitaktivität. Nach Erreichen eines Maximums nach 60 min erfolgte ein Einsetzen

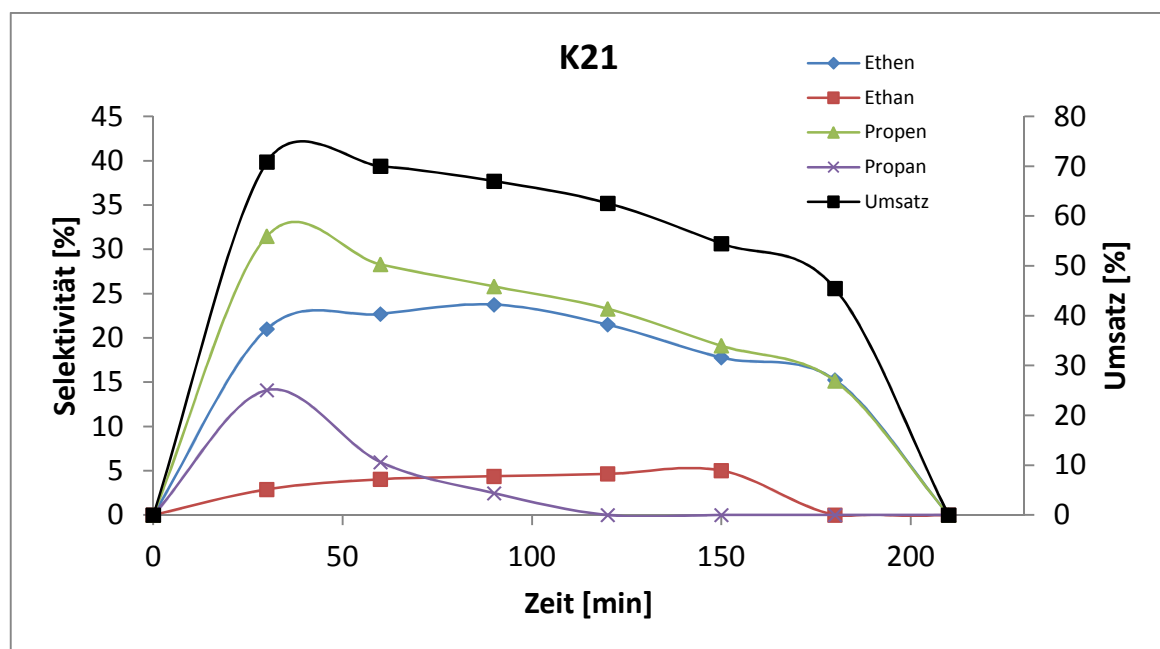
der Deaktivierung des Katalysators, welche nach weiteren 90 min vollständig war. Demzufolge kann dieser Katalysator nur für Kurzzeitversuche effektiv eingesetzt werden.

#### 4.7.2.3. Katalysator K21 (Si/Al = 11.5/1)

Im Vergleich zu **K18** (Si/Al = 2/1) wies **K21** (Si/Al = 11.5/1) eine etwas längere Katalysatorlaufzeit auf. Während **K18** (Si/Al = 2/1) schon nach 150 min komplett deaktiviert vorlag, konnte bei **K21** (Si/Al = 11.5/1) auch nach 180 min ein Umsatz detektiert werden. Der Umsatz erreichte nach 30 min sein Maximum mit 71 % und fiel innerhalb der nächsten 150 min auf 46 %. Danach sank er innerhalb von 30 min auf 0 % ab.

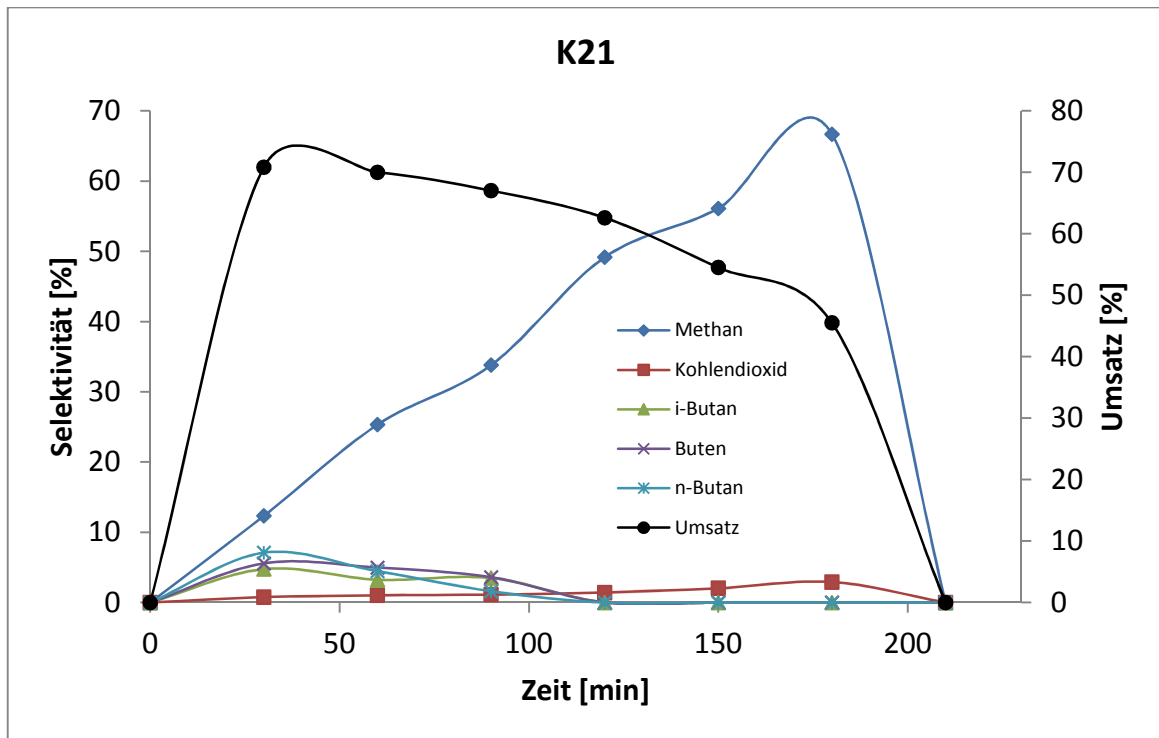
Die Ethenselektivität zeigte ein ähnliches Profil, sie stieg innerhalb von 30 min auf 21 % und blieb 120 min auf diesem Niveau, sank dann aber gegen Ende der Katalyse auf 15 % ab. Die Propenselektivität stieg auf 32 % und fiel im weiteren Verlauf auf 15 %. Die Ethanselectivität stieg innerhalb von 150 min auf das Maximum von 5 % an. Die Propanselectivität erreichte nach 30 min ein Maximum von 14 % und sank innerhalb von 90 min auf 0 % ab (siehe Abbildung 36).

Die Methanselectivität stieg während der Katalyse auf 67 %, und fiel dann rasch auf 0 %. Die restlichen Nebenprodukte überschritten nie 7 % (siehe Abbildung 37).



**Abbildung 36:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K21** (Si/Al = 11.5/1).





**Abbildung 37:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K21** (Si/Al = 11.5/1).

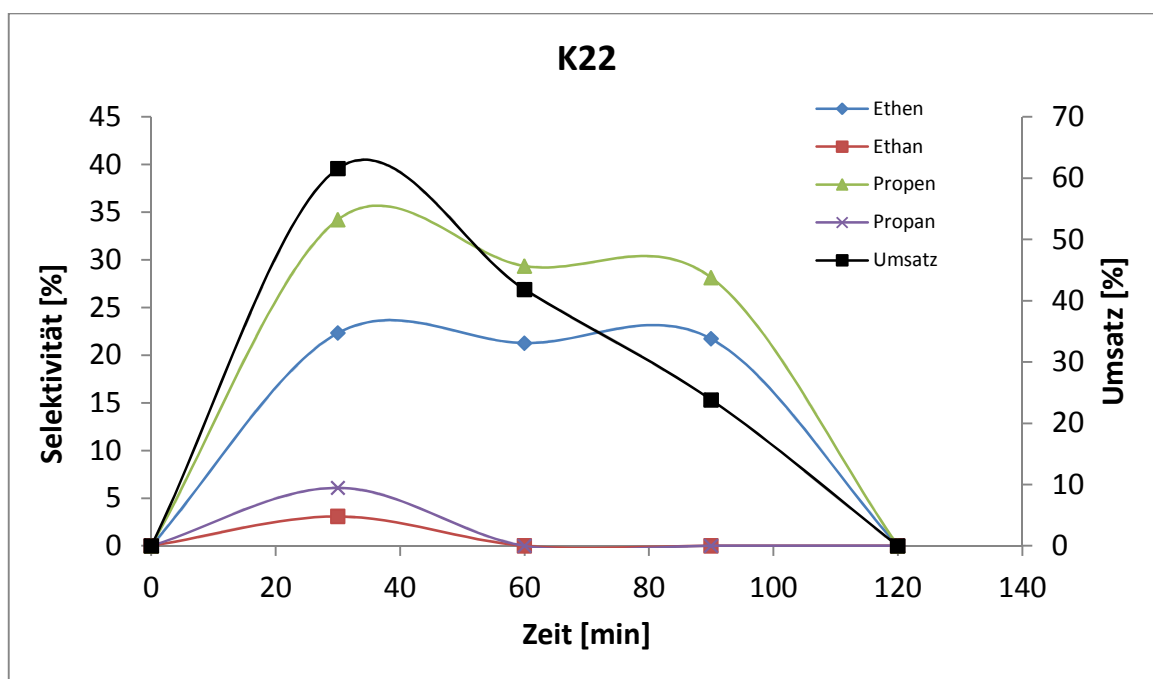
Die Messung der während der Katalyse entstandenen Verkokung des Katalysators mittels der sensitiven Waage des TGA-Messgerätes ergab einen Wert von 16 %.

#### 4.7.2.4. Katalysator K22 (Si/Al = 25/1)

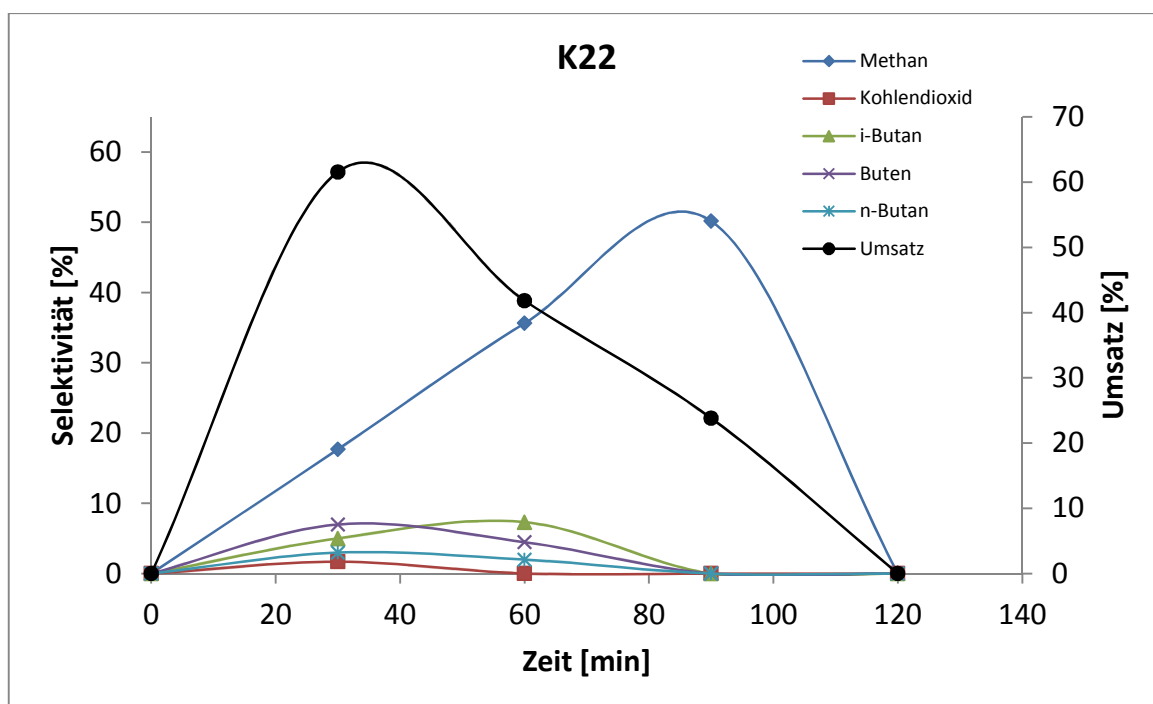
Der Katalysator **K22** (Si/Al = 25/1) wies eine maximale Laufzeit von 120 min auf. Der Umsatz erreichte nach 30 min sein Maximum mit 62 % und fiel innerhalb der folgenden 90 min auf 0 % ab.

Die Ethenselektivität zeigte nach 30 min ein Maximum mit 22 % und hielt dies für 60 min. Die Propenselektivität stieg auf 33 % und fiel langsam auf 28 % ab. Die Ethan- und Propanselektivitäten stiegen innerhalb von 30 min auf das jeweilige Maximum von 3 bzw. 6 % an und fielen dann beide innerhalb der nächsten 30 min auf 0 % ab (siehe Abbildung 38).

Die Methanselektivität stieg während der Katalyse auf 50 % und fiel dann bis zur Deaktivierung konstant gegen 0 %. Die restlichen Nebenprodukte, wie z.B. Butene und Butane stiegen nie auf über 7 % an (siehe Abbildung 39).



**Abbildung 38:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K22 (Si/Al = 25/1).



**Abbildung 39:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an K22 (Si/Al = 25/1).

Die Messung der Verkokung des Katalysators mittels TGA ergab einen Wert von 13 %.

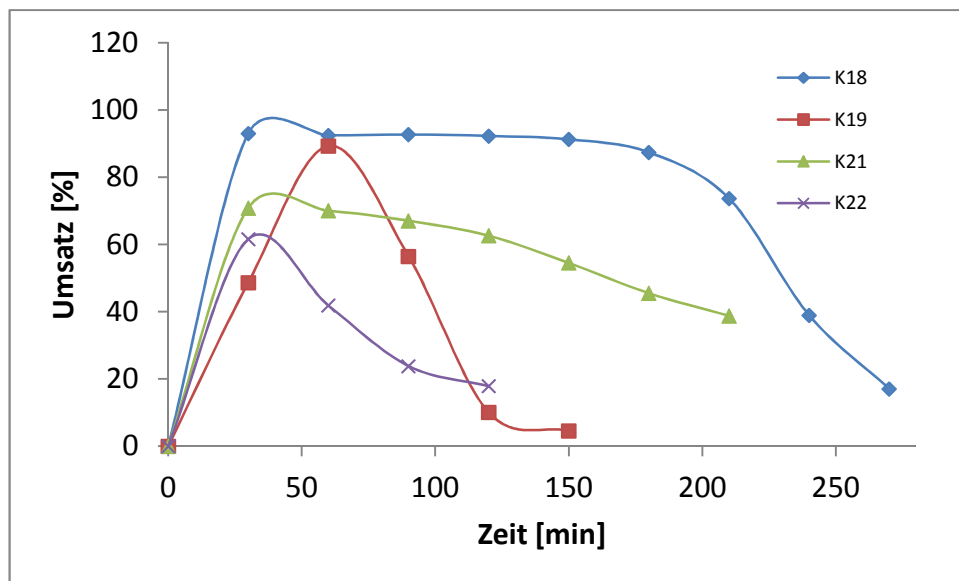
#### **4.7.2.5. Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit den ZSM-34 Katalysatoren K18 (Si/Al = 2/1), K19 (Si/Al = 2.6/1), K21 (Si/Al = 11.5/1), K22 (Si/Al = 25/1)**

Die hergestellten und in der Laboranlage getesteten ZSM-34 Katalysatoren wiesen folgende Elementzusammensetzungen auf: **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1). **K18** (Si/Al = 2/1) und **K21** (Si/Al = 11.5/1), die sich bei den Laboranlageversuchen als am aktivsten zeigten, wiesen die höchste Anzahl an Lewis sauren Zentren auf und hatten hier Werte von 15.4 bzw. 14.3 ml NH<sub>3</sub>/g Katalysator (siehe Kapitel 4.6.2). Die Katalysatoren **K19** (Si/Al = 2.6/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) hatten Werte von 2.0 bzw. 6.4 ml NH<sub>3</sub>/g Katalysator (siehe Kapitel 3.5.2).

Die Laufzeit der einzelnen Katalysatoren sank mit zunehmendem Si:Al-Verhältnis und damit zusammenhängender Säurestärke der Katalysatoren. So sanken die Standzeiten von 240 min auf 120 min und damit auf die Hälfte herab: **K18** (Si/Al = 2/1) wies das kleinste Si:Al-Verhältnis und den größten Wert an Lewis saure Zentren (15.4 ml NH<sub>3</sub>/g Katalysator) auf und erreichte die längste Standzeit. **K22** (Si/Al = 25/1) wies das größte Verhältnis und die kürzeste Standzeit auf. Die Säurestärke betrug hier 6.4 ml NH<sub>3</sub>/g Katalysator. Dieses Verhalten führt ähnlich den ZSM-5 Katalysatoren zu aktiveren und langlebigeren Systemen (vergleiche Kapitel 4.7.1.5).

Durch diese Ergebnisse bestätigt, kann man sagen, dass mit steigendem Si:Al-Verhältnis und damit einhergehender sinkender Säurezahl die aktive Lebensdauer der hergestellten ZSM-34 Katalysatoren verkürzt wird. Neben der Laufzeit zeigte auch der Umsatz einen ähnlichen Trend. So war der Startumsatz bei **K18** (Si/Al = 2/1) mit 93 % im Vergleich zu **K19** (Si/Al = 2.6/1) mit 89 %, zu **K21** (Si/Al = 11.5/1) mit 71 % und zu **K22** (Si/Al = 25/1) mit 62 % der höchste. Dementsprechend nahm auch der maximale Umsatz mit steigendem Si:Al-Verhältnis ab. Auch das Zeitintervall, in der der höchste Umsatz erzielt wurde, verhielt sich in diesem Maße. Während er bei **K18** (Si/Al = 2/1) über 150 min konstant blieb, sank er bei den Katalysatoren **K19** (Si/Al = 2.6/1),

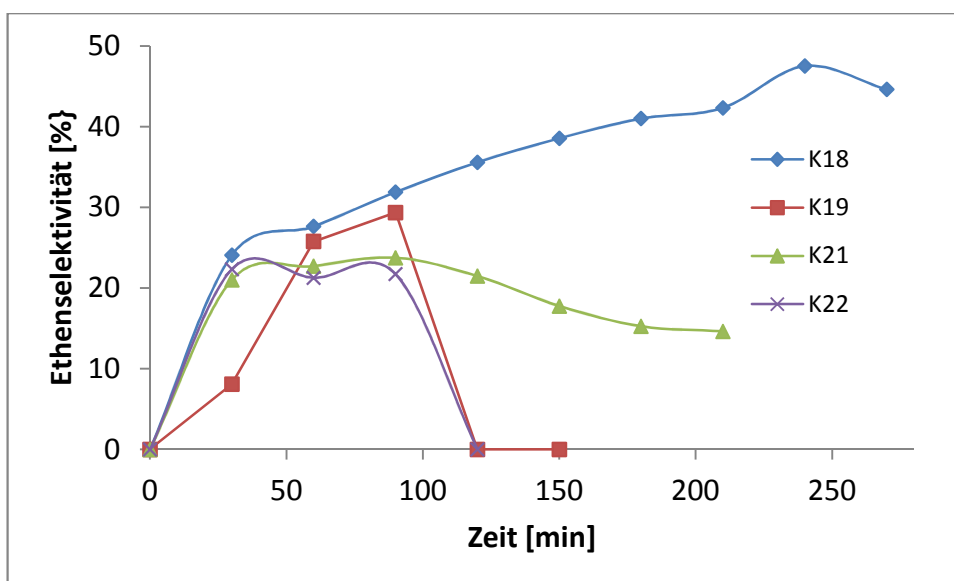
**K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) nach Erreichen des jeweiligen Maximums sehr schnell ab (siehe Abbildung 40).



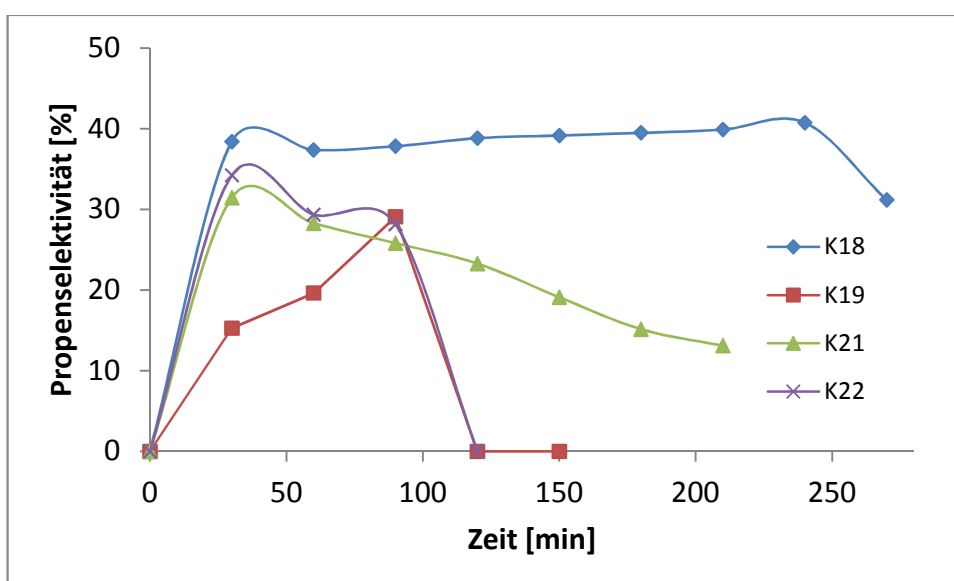
**Abbildung 40:** Vergleich der Umsätze der ZSM-34 Katalysatoren **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1).

Mit dem Katalysator **K18** (Si/Al = 2/1) konnte bis zu einem Maximum von 48 % Ethen hergestellt werden. **K21** (Si/Al = 11.5/1) bewies sich auch hier als aktiveres und langlebigeres System, erreichte aber geringere Selektivitäten für Ethen (maximal 24 %). Die beiden anderen Katalysatorsysteme **K19** (Si/Al = 2.6/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) zeigten erneut eine schnelle Deaktivierung (siehe Abbildung 41).

Bei den Propenselektivitäten zeigte sich das gleiche Schema wie bei den Ethenselektivitäten. So erzeugte **K18** (Si/Al = 2/1) nach 30 min schon 39 % und blieb bis zur Deaktivierung des Katalysators auf diesem Niveau. **K21** (Si/Al = 11.5/1) hingegen erzeugte anfänglich 32 % Propen, was im Laufe der Zeit auf 15 % abfiel. **K19** (Si/Al = 2.6/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) lagen bereits nach 90 min komplett deaktiviert vor (siehe Abbildung 42).



**Abbildung 41:** Vergleich der Ethenselektivitäten der ZSM-34 Katalysatoren **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1).



**Abbildung 42:** Vergleich der Propenselektivitäten der ZSM-34 Katalysatoren **K18** (Si/Al = 2/1), **K19** (Si/Al = 2.6/1), **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1).

Im Vergleich zu den in Kapitel 4.7.1.5 diskutierten Verhältnissen von Ethen- zu Propenselektivitäten zeigten die undotierten ZSM-34 Systeme unterschiedliches Verhalten. **K18** (Si/Al = 2/1) und **K19** (Si/Al = 2.6/1) erreichten ein Verhältnis von 1:1.1, **K21** (Si/Al = 11.5/1) von 1:1.2 und **K22** (Si/Al = 25/1) von 1:1.3. Durch die Verringerung

des Porendurchmessers im Falle von ZSM-34 wurde die Produktselektivität somit wie erwartet verändert und man erhielt deutlich erhöhte Ethenselektivitäten.

Die Ethanselektivität der einzelnen Katalysatoren verhielt sich mit Ausnahme von **K19** (Si/Al = 2.6/1) ähnlich. Der Ethananteil stieg kurz nach Anfahren der Katalyse auf wenige Prozent an und fiel dann wieder schnell auf 0 % ab. Bei **K19** (Si/Al = 2.6/1) stieg diese sofort auf 20 % und fiel dann wieder sofort auf 5 %. Die Methanselektivität hingegen veränderte mit zunehmendem Si:Al-Verhältnis ihre Gestalt, so wies sie bei **K18** (Si/Al = 2/1) einen konstanten Wert auf, der unter 7 % lag, wohingegen **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) einen enormen Anstieg von 67% nach 180 min bzw. 50 % nach 90 min zeigten.

Die entstandene Verkokung während der jeweiligen Katalysen gliedert sich mit einem kleinen Ausreißer in diese Reihe ein. Während **K18** (Si/Al = 2/1) mit 240 min Laufzeit der Katalyse einen Wert von 5 % aufwies, zeigten **K19** (Si/Al = 2.6/1) (150 min) 8 %, **K21** (Si/Al = 11.5/1) (180 min) 16 % und **K22** (Si/Al = 25/1) (120 min) 13 %.

Ein Vergleich der mit den hergestellten Katalysatoren in der Laboranlage erreichten Umsätze und Selektivitäten mit den von Zhou *et al.*<sup>123</sup> veröffentlichten Daten zeigt, dass niedrigere Werte als die von Zhou *et al.* erhalten wurden. **K18** (Si/Al = 2/1) erreichte mit 93 % und **K19** (Si/Al = 2.6/1) mit 89 % annähernd den Literaturwert für den DME-Umsatz. **K21** (Si/Al = 11.5/1) und **K22** (Si/Al = 25/1) zeigten hingegen reduzierte Umsätze. Auch die Selektivitäten für Ethen der einzelnen Versuche bewirkten kein Erreichen der von Zhou angegebenen Werte, erst am Ende der Katalyse an **K18** (Si/Al = 2/1) erreichte Ethen den Wert von 41 %. Im Gegensatz dazu konnten allerdings alle vier Katalysatoren hinsichtlich der Propenselektivität die Werte von Zhou überschreiten.

Zusammenfassend zeigte sich, dass die Umsätze und Selektivitäten für Ethen und Propen bei Umsetzung von DME an ZSM-34 Katalysatoren abhängig von der Anzahl Lewis saurer Zentren und dem damit zusammenhängenden Si:Al-Verhältnis, sind. So verlängerte eine erhöhte Anzahl Lewis saurer Zentren die aktive Lebensdauer der Katalysatoren und begünstigte die Aktivität der Katalysatoren hinsichtlich der Selektivitäten für Ethen und Propen (siehe Kapitel 4.6.2).

#### 4.7.3. Katalytische Umsetzung mit den undotierten SSZ-13 Katalysatoren

Die hergestellten Katalysatoren mit SSZ-13 Topologie **K23** (Si/Al = 1.5/1), **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1) wurden in die kontinuierlich betriebene Laboranlage eingebracht und ihre Aktivitäten bestimmt. Zusätzlich wurde der Katalysator **K27** (Si/Al = 5.5/1) bei drei unterschiedlichen Temperaturen in der Laboranlage getestet, um die Reaktionstemperatur zu optimieren und die geeigneten Betriebsparameter für die weiteren Katalysatoren zu identifizieren.

Da sich bei allen SSZ-13 Katalysatoren in der Kühlfalle keine Produkte ansammelten, wurden bei den Reaktionen somit keine Kohlenwasserstoffe mit längeren Ketten als vier gebildet.

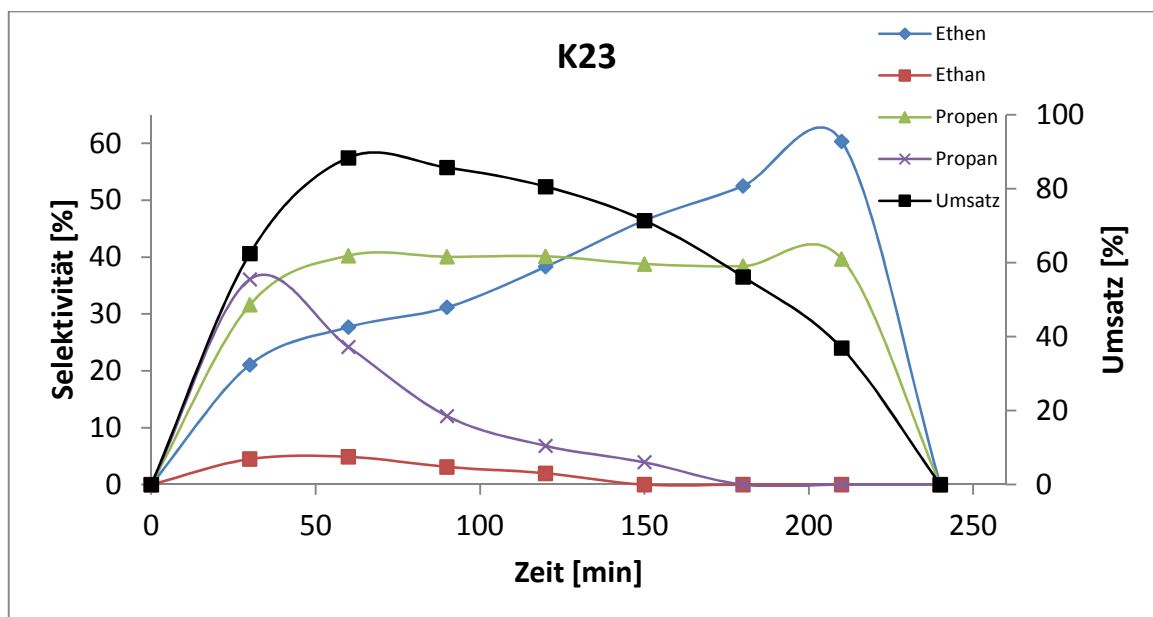
##### 4.7.3.1. Katalysator K23 (Si/Al = 1.5/1)

Der Katalysator **K23** (Si/Al = 1.5/1) wies eine Laufzeit von 240 min in der Laboranlage auf, bevor eine komplette Deaktivierung einsetzte. Der Umsatz stieg nach 60 min auf ein Maximum von 89 % und verringerte sich dann stetig bis zum Ende der Katalyse.

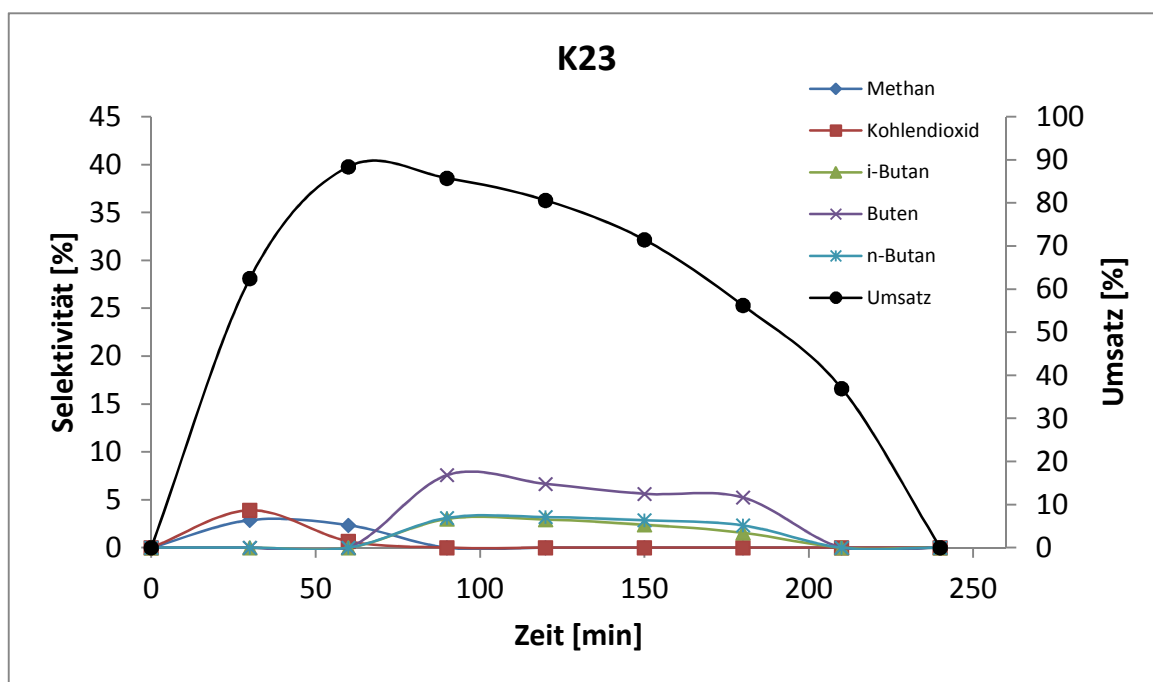
Die Ethenselektivität stieg von anfänglichen 21 % auf bis zu 60 % nach 60 min und fiel dann ab. Die Propenselektivität stieg nach 60 min auf 40 % und blieb bis zur kompletten Deaktivierung auf diesem Niveau. Die Ethan- und Propanselektivitäten stiegen gleich am Anfang auf 5 bzw. 36 % und sanken dann schnell auf 0 % ab (siehe Abbildung 43).

Die Methan- und Kohlendioxidselektivitäten stiegen am Anfang der Reaktion auf Werte von 3 % und 4 % an, bevor sie auf 0 % abfielen. Die restlichen Nebenprodukte stiegen erst an, als die Produktion von Methan und Kohlendioxid abfielen. Während hierbei eine 8 %ige Selektivitätserhöhung von Buten erhalten werden konnte, wurden die Butane bis zu 3 % gebildet (siehe Abbildung 44).

Die Messung der Verkokung des Katalysators, bestimmt mittels TGA, ergab einen Wert von 16 %.



**Abbildung 43:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K23** (Si/Al = 1.5/1).



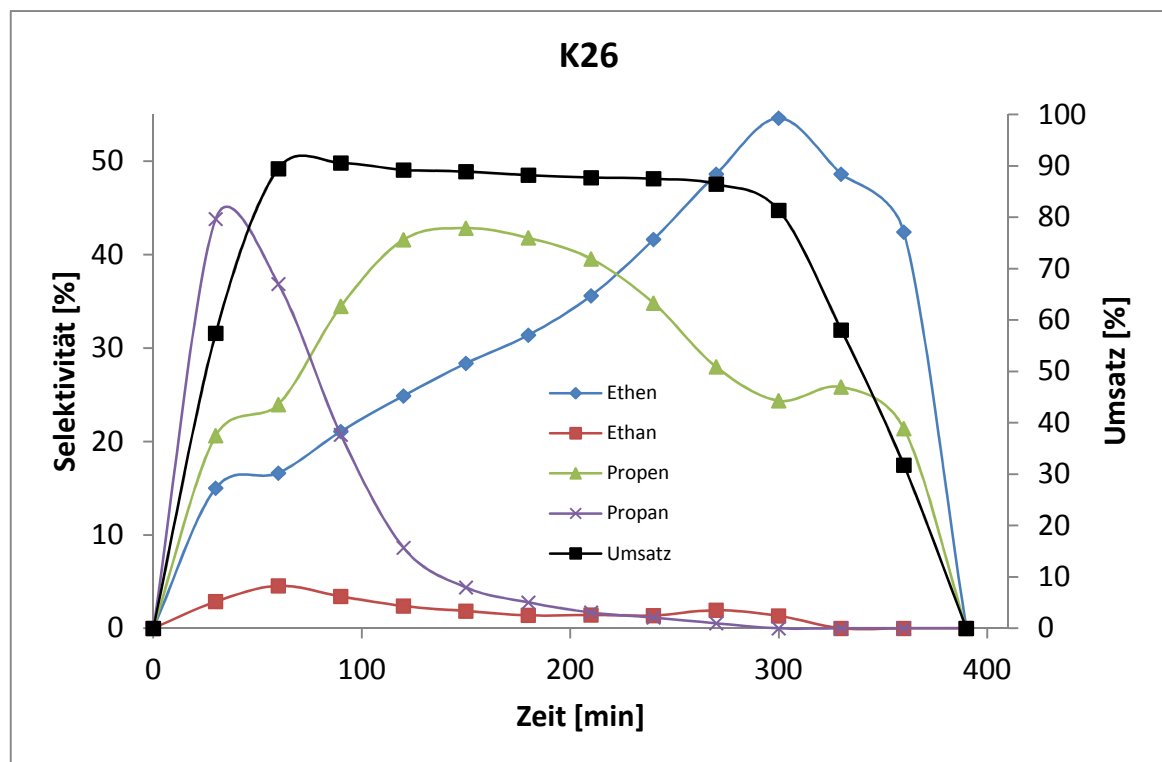
**Abbildung 44:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K23** (Si/Al = 1.5/1).



#### 4.7.3.2. Katalysator K26 (Si/Al = 5.5/1)

Der Katalysator **K26** (Si/Al = 5.5/1) wies eine Laufzeit von 330 min bis zur Deaktivierung auf. Während der Katalyse stieg der Umsatz auf ein Maximum von 91 % nach 90 min. Der Umsatz des Katalysators war im Zeitraum von 60 bis 270 min annähernd konstant, bevor er in den folgenden 90 min rasch auf 0 % abfiel.

Die Ethenselektivität stieg langsam von 15 % auf das Maximum von 55 % und fiel dann nach einer Laufzeit von 300 min auf 0 % ab. Die Propenselektivität stieg nach 120 min auf 42 % und blieb für 90 min auf diesem Niveau, bis sie langsam auf 0 % fiel. Die Ethan- und Propanselektivitäten stiegen zu Beginn der Katalyse sofort auf 5 bzw. 44 %, sanken dann jedoch schnell auf Werte unterhalb von 2 % ab (siehe Abbildung 45).

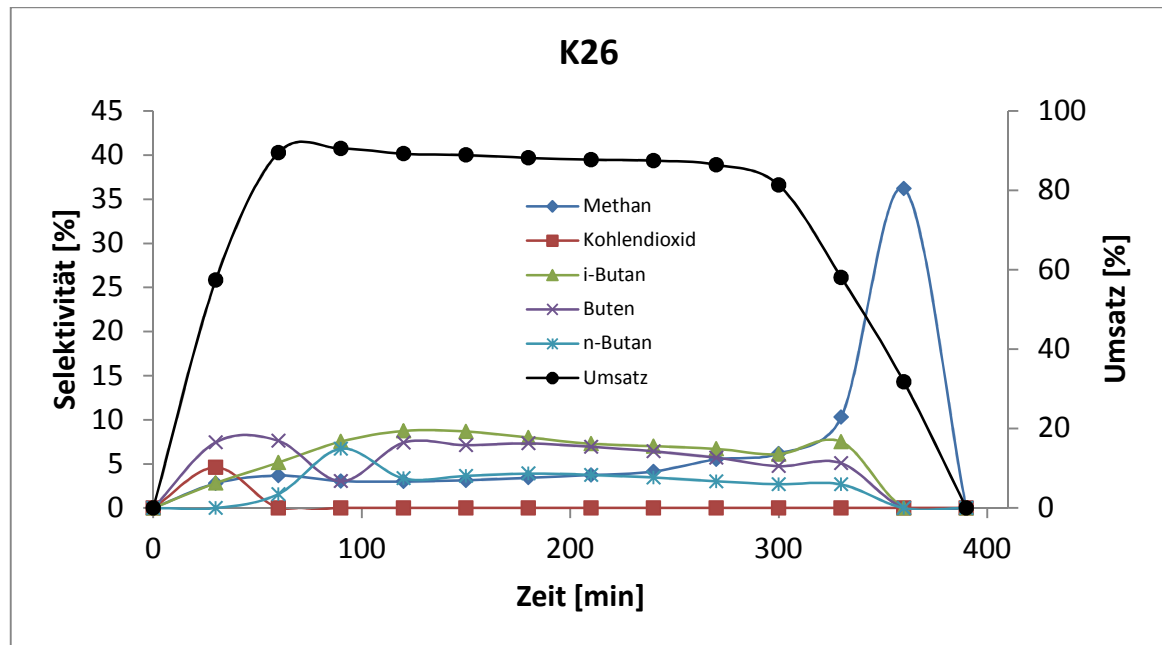


**Abbildung 45:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K26** (Si/Al = 5.5/1).

Die Methanselektivität hielt sich während der Reaktion unter 4 %, bevor sie kurz vor Ende, mit beginnender Abnahme des Umsatzes und somit steigender Deaktivierung, auf 36 % anstieg. Kohlendioxid wurde nur in den anfänglichen 60 min detektiert und fiel

dann auf 0 % ab. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselektivitäten konnten zu maximal 8 %, 4 % bzw. 7 % detektiert werden (siehe Abbildung 46).

Die Bestimmung des Grades der Verkokung des Katalysators mittels TGA ergab einen Wert von 17 %.



**Abbildung 46:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K26** (Si/Al = 5.5/1).

#### 4.7.3.3. Katalysator K27 (Si/Al = 5.5/1)

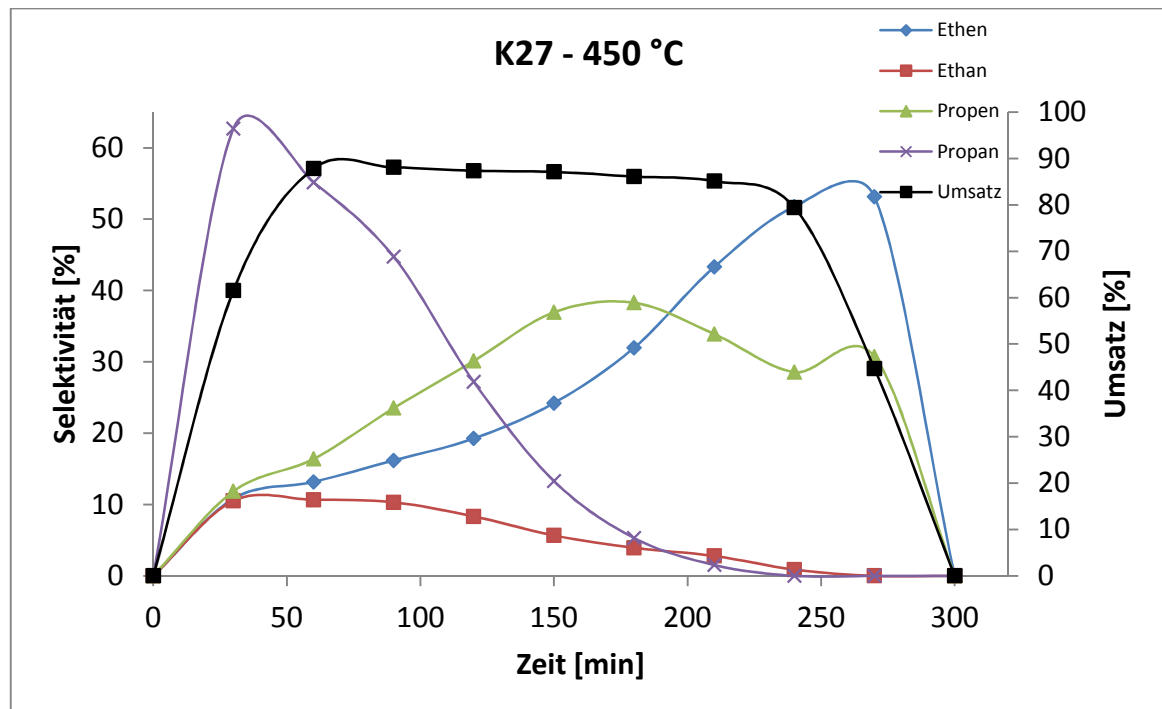
Um die optimale Temperatur für die Reaktion in der Laboranlage zu bestimmen, wurde der Katalysator **K27** (Si/Al = 5.5/1) bei unterschiedlichen Temperaturen getestet. Als Reaktortemperaturen wurden 350, 400 und 450 °C gewählt. Die Temperaturen 350 bzw. 400 °C wurden gewählt, um eine eventuelle mögliche Temperaturerniedrigung und Energieeinsparung bei gleichbleibender Katalyseleistung des Katalysators zu identifizieren.

##### Katalyse bei 450 °C

Die Laufzeit des Katalysators **K27** (Si/Al = 5.5/1) belief sich auf 270 min bis er vollständig deaktiviert vorlag. Der Umsatz stieg während der Katalyse auf ein Maximum

von 88 % nach 90 min und war im Zeitraum von 60 bis 210 min annähernd konstant, bevor er in den folgenden 90 min auf 0 % abfiel.

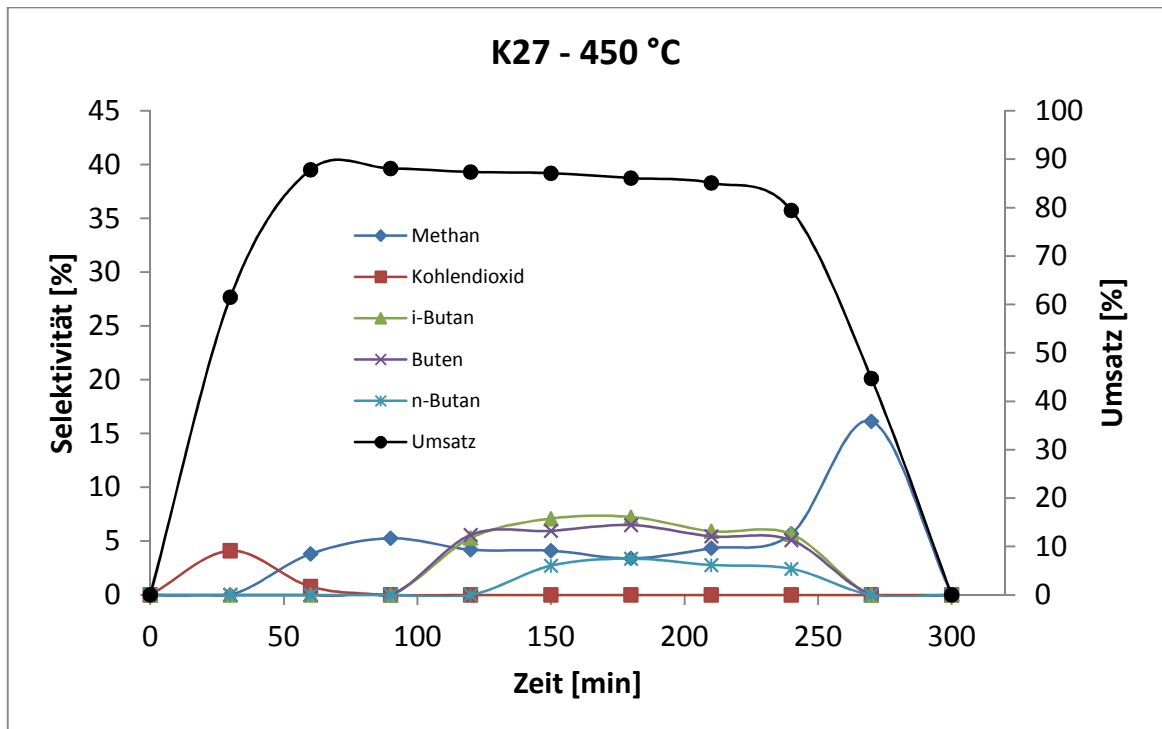
Die Ethenselektivität stieg langsam auf das Maximum von bis zu 53 % an und fiel dann in den folgenden 30 min auf 0 % ab. Die Propenselektivität stieg nach 180 min auf das Maximum von 38 %. Die Ethan- und Propanselektivitäten stiegen gleich am Anfang auf 11 % bzw. 63 % und sanken zum Ende der Katalyse schnell ab (siehe Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K27 (Si/Al = 5.5/1) bei einer Reaktortemperatur von 450 °C.

Die Methanselectivität hielt sich während der Reaktion bei unter 5 %, bevor sie kurz vor Ende, und mit beginnender Abnahme des Umsatzes, kurz auf 16 % anstieg. Kohlendioxid wurde nur am Anfang bis maximal 60 min mit 4 % als Maximum detektiert und fiel dann auf 0 % ab. Die Selektivitäten der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe stiegen auf 3 % (*n*-Butan) bzw. 7 % (*i*-Butan, Buten) an (siehe Abbildung 48).

Mit Hilfe einer TGA-Messung wurde die Verkokung des Katalysators nach der Reaktion in der Laboranlage auf 19 % bestimmt.

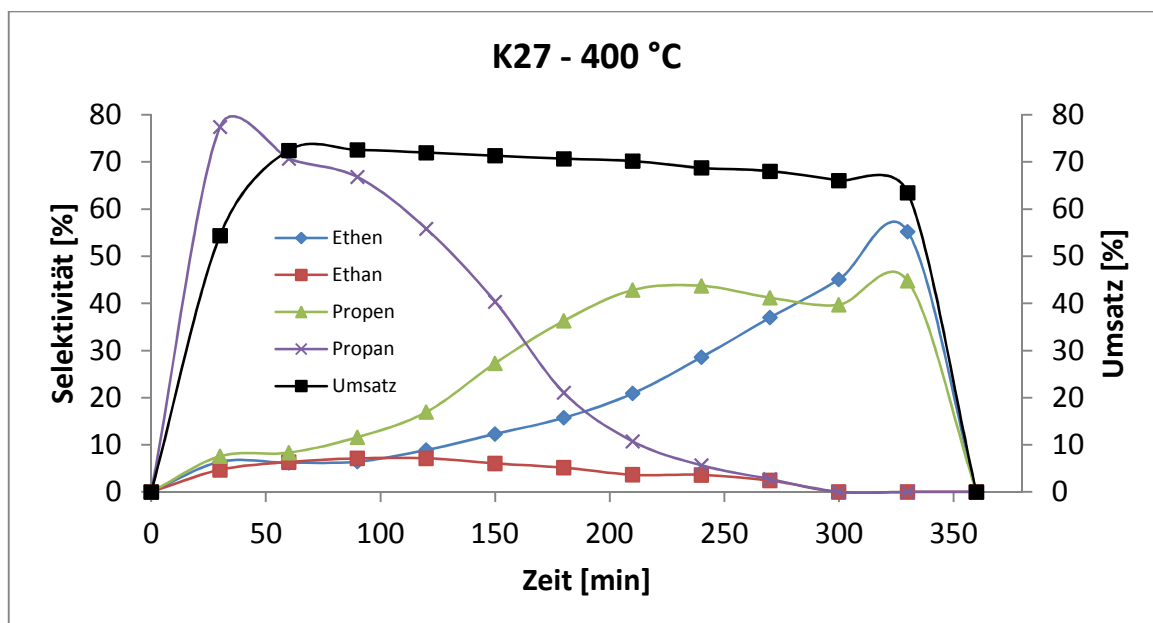


**Abbildung 48:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K27** (Si/Al = 5.5/1) bei einer Reaktortemperatur von 450 °C.

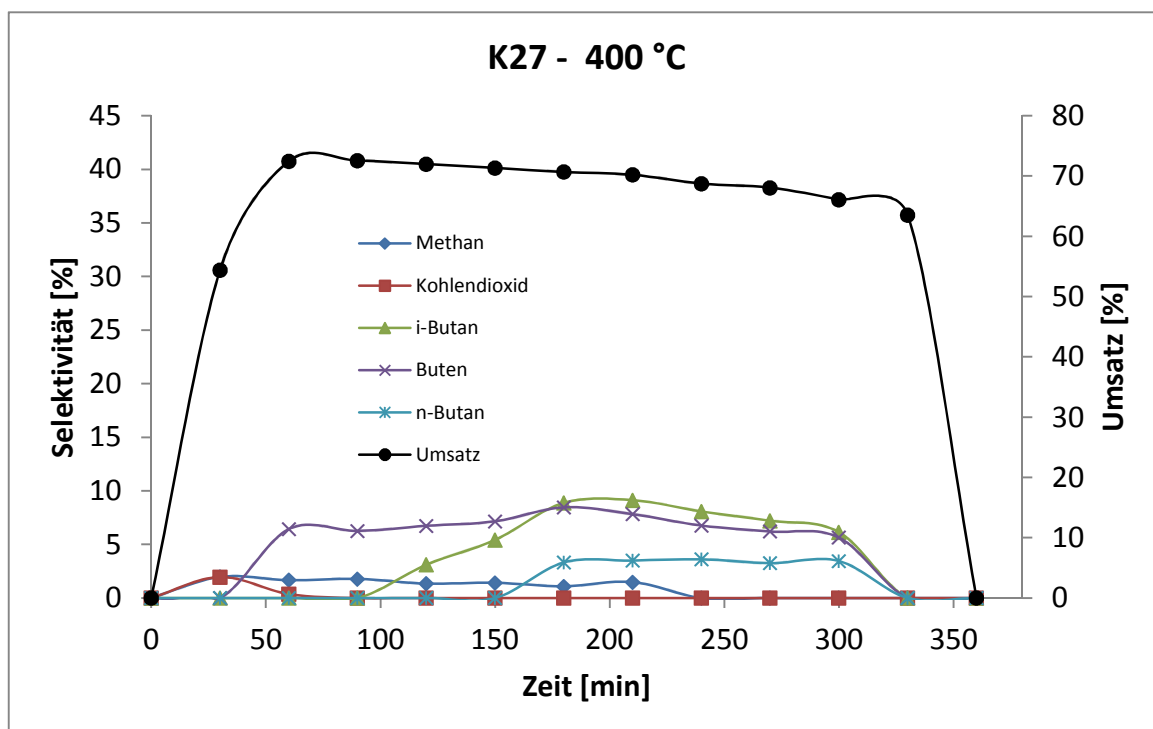
### Katalyse bei 400 °C

Bei einer Katalysertemperatur von 400 °C konnte **K27** (Si/Al = 5.5/1) 330 min in der kontinuierlich operierenden Laboranlage betrieben werden. Nach 90 minütiger Katalysedauer konnte hierbei ein maximaler Umsatz von 73 % erreicht werden, welcher dann bis zur Deaktivierung des Katalysators annähernd konstant auf diesem Niveau blieb.

Erst gegen Ende der Katalyse konnte hier ein Maximum der Ethenselektivität von 55 % detektiert werden. Im Gegensatz dazu, wurde Propen schon nach 180 min in einer maximalen Selektivität von 43 % gebildet. Die Ethan- und Propanselektivitäten stiegen sofort am Anfang der Katalyse auf 8 bzw. 77 % und sanken zum Ende der Katalyse auf 0 % ab (siehe Abbildung 49).



**Abbildung 49:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K27 (Si/Al = 5.5/1) bei einer Reaktortemperatur von 400 °C.



**Abbildung 50:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an K27 (Si/Al = 5.5/1) bei einer Reaktortemperatur von 400 °C.

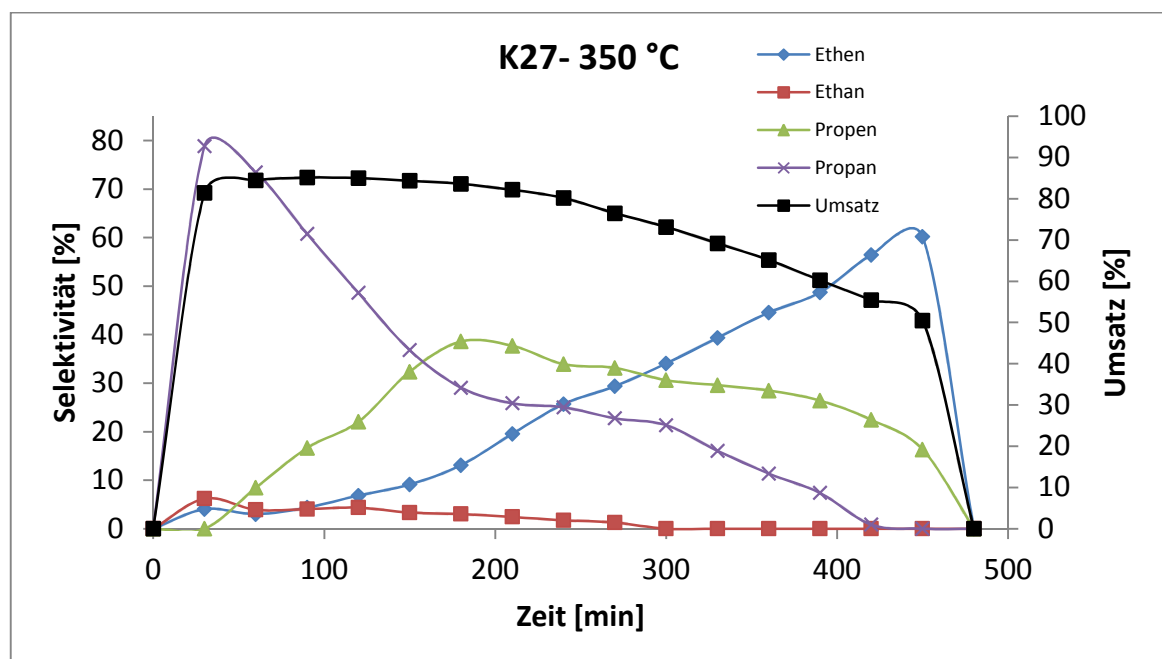
Die Methanselektivität stieg während der ganzen Katalyse nicht über 2%. Kohlendioxid wurde nur am Anfang bis maximal 60 min mit 2% als Maximum detektiert und fiel dann auf 0% ab. Die gesättigten und ungesättigten vierkettigen Kohlenwasserstoffe konnten in Selektivitäten von 4% (*n*-Butan) bzw. 9% (*i*-Butan, Buten) detektiert werden (siehe Abbildung 50).

Die Messung der Verkokung des Katalysators nach der Katalyse durch TGA-Messung ergab einen Wert von 18%.

### Katalyse bei 350 °C

Die Laufzeit des Katalysators **K27** (Si/Al = 5.5/1) bei der Reaktortemperatur von 350 °C belief sich auf 450 min. Der Umsatz stieg während der Katalyse auf ein Maximum von 85% nach 90 min und fiel im Zeitraum von 90 bis 450 min auf 51% ab.

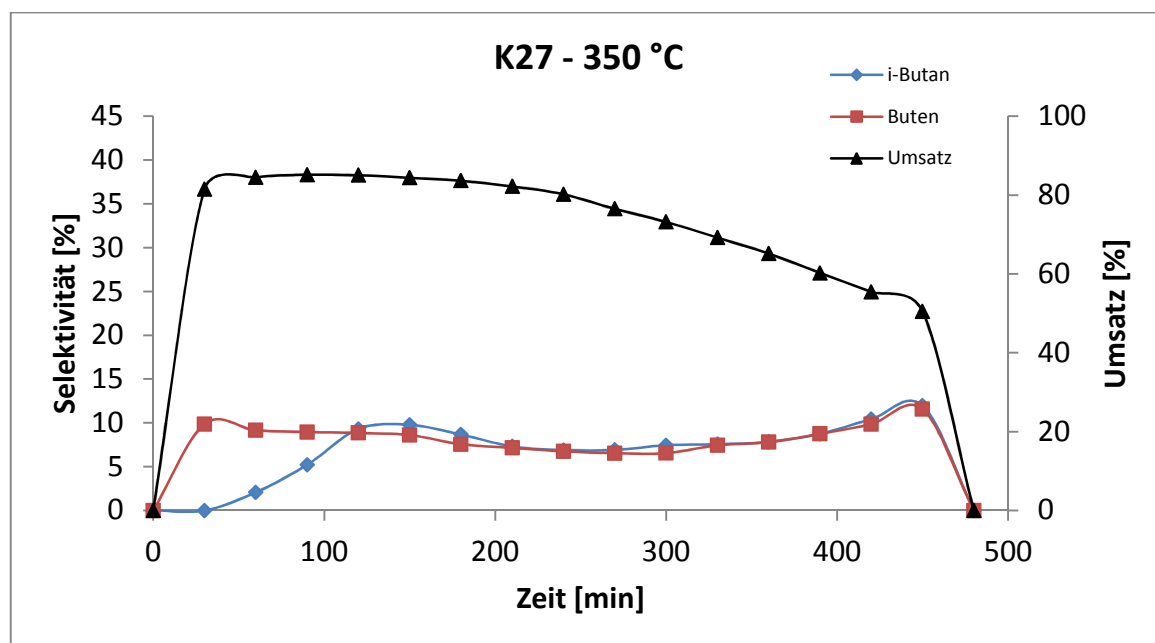
Die bestimmte Ethenselektivität stieg gegen Ende der Katalyse auf das Maximum von 55% an. Die Propenselektivität stieg nach 180 min auf das Maximum von 39% und fiel bis zum Ende der Reaktion langsam ab. Die Ethanselektivität stieg zu Beginn auf 6% und fiel dann nach 300 min auf 0% ab.



**Abbildung 51:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K27 (Si/Al = 5.5/1) bei einer Reaktortemperatur von 350 °C.

Die Propanselektivität stieg sofort am Anfang der Katalyse auf 79 % und fiel langsam bis zum Ende der Katalyse auf 0 % ab (siehe Abbildung 51).

Die *i*-Butanselektivität stieg nach 150 min, die Selektivität von Buten sofort nach Start der Katalyse auf 10 % an. Bei der Reaktionstemperatur von 350 °C konnten bei der Katalyse an **K27** (Si/Al = 5.5/1) Methan, Kohlendioxid und *n*-Butan nicht detektiert werden (siehe Abbildung 52).



**Abbildung 52:** Vergleich der Selektivitäten für *i*-Butan und Buten, sowie der Umsatz von DME an **K27** (Si/Al = 5.5/1) bei einer Reaktortemperatur von 350 °C.

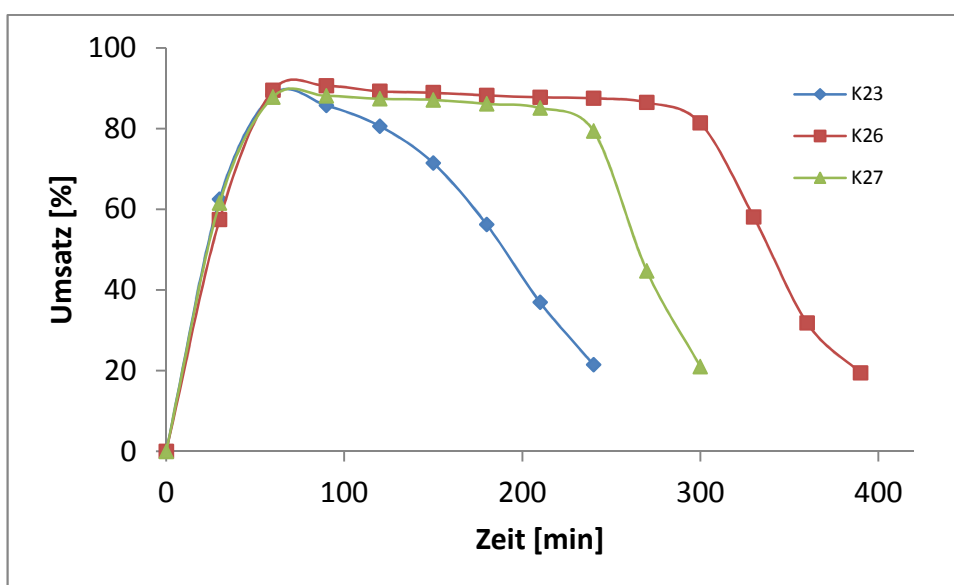
Die Messung des Verkokungsgrades des Katalysators **K27** (Si/Al = 5.5/1) mittels TGA ergab einen Wert von 17 %.

#### 4.7.3.4. Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit den SSZ-13 Katalysatoren **K23** (Si/Al = 1.5/1), **K26** (Si/Al = 5.5/1), **K27** (Si/Al = 5.5/1).

Die hergestellten und in der Laboranlage getesteten SSZ-13 Katalysatoren wiesen folgende Si:Al-Verhältnisse auf: **K23** (Si/Al = 1.5/1), **K26** (Si/Al = 5.5/1), und **K27** (Si/Al = 5.5/1). Die gemessenen Säurestärken entsprachen 20.0 ml NH<sub>3</sub>/g Katalysator für **K23** (Si/Al = 1.5/1), 20.5 ml NH<sub>3</sub>/g Katalysator für

**K26** (Si/Al = 5.5/1) und 48.1 ml NH<sub>3</sub>/g Katalysator für **K27** (Si/Al = 5.5/1), schon wie in Kapitel 4.6.3 schon beschrieben.

Die Laufzeiten waren mit 240 min für **K23** (Si/Al = 1.5/1), 330 min für **K26** (Si/Al = 5.5/1) und 270 min für **K27** (Si/Al = 5.5/1) leicht unterschiedlich. Bei den Umsätzen erreichten alle drei Katalysatoren nach 90 min ihr Maximum bei 90 %. **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1) hielten diesen Wert bis kurz vor kompletter Deaktivierung annähernd konstant (siehe Abbildung 53).



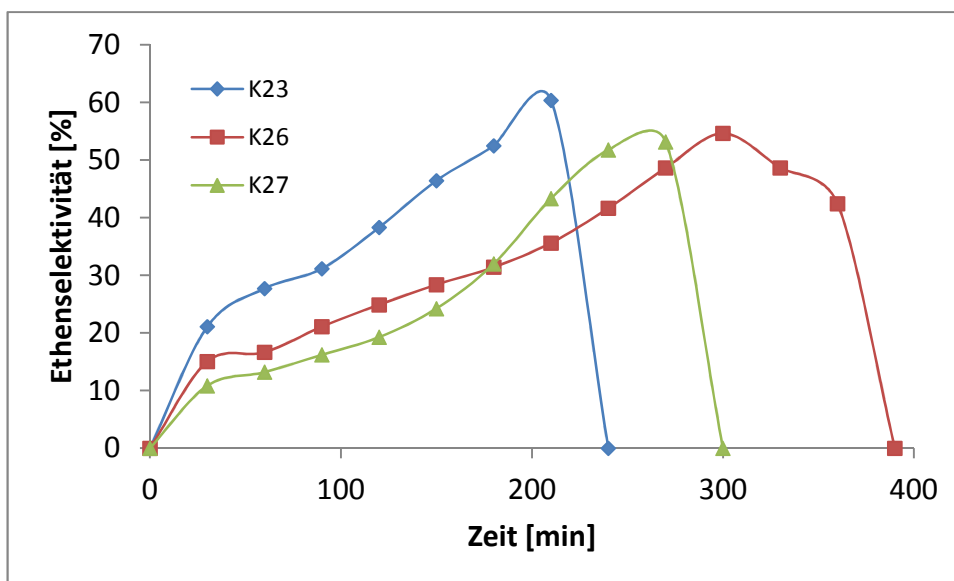
**Abbildung 53:** Vergleich der Umsätze der SSZ-13 Katalysatoren **K23** (Si/Al = 1.5/1), **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1).

Die Ethenselektivitäten lagen in ähnlichen Bahnen, so stiegen die Werte für **K23** (Si/Al = 1.5/1) von 21 % innerhalb von 60 min auf 60 % und fielen dann langsam auf 0 %. Die Katalysatoren **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1) stiegen beide bis kurz vor Ende auf ihr jeweiliges Maximum der Ethenbildung von 55 % bzw. 53 % an (siehe Abbildung 54).

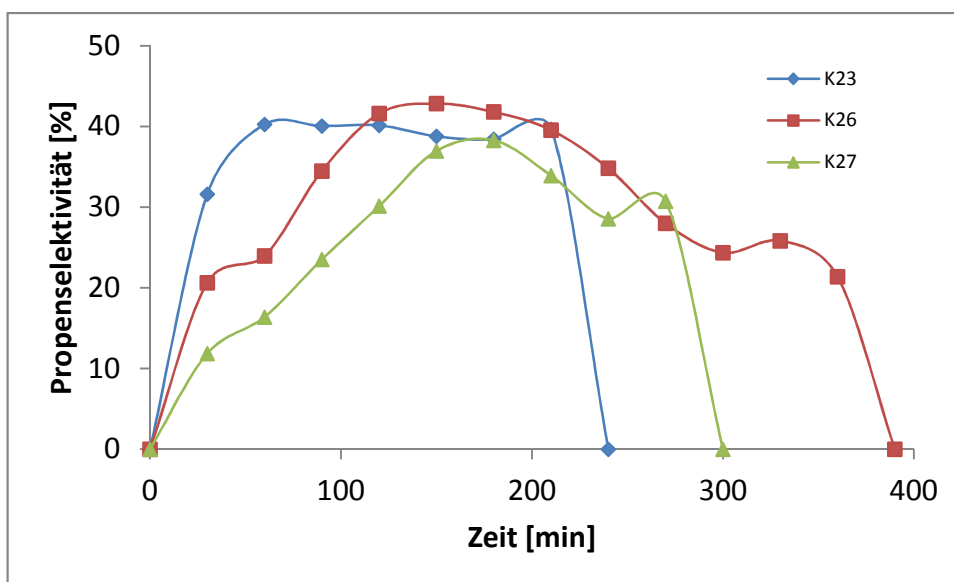
Die Propenselektivitäten der verglichenen Katalysatoren verhielten sich ebenso ähnlich, sie stiegen innerhalb kurzer Zeit auf ihre Maxima von 40 % (**K23**), 42 % (**K26**) und 38 % (**K27**). Die Katalysatoren **K23** (Si/Al = 1.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1) hielten die jeweiligen Werte annähernd bis kurz vor Ende der Katalyse, wohingegen



**K26** (Si/Al = 5.5/1) nach Erreichen des Maximums das Niveau für weitere 90 min hielt, bevor er auf 0 % zusteuerte (siehe Abbildung 55).



**Abbildung 54:** Vergleich der Ethenselektivitäten der SSZ-13 Katalysatoren **K23** (Si/Al = 5.5/1), **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1).



**Abbildung 55:** Vergleich der Propenselektivitäten der SSZ-13 Katalysatoren **K23** (Si/Al = 1.5/1), **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1).

Bei allen Katalysatoren kam es am Anfang zu einem starken Anstieg der Ethenselektivität, die aber bei **K23** (Si/Al = 1.5/1) und **K26** (Si/Al = 5.5/1) nicht über 5 %

anstieg und zum Ende der Reaktion auf 0 % abfiel. **K27** (Si/Al = 5.5/1) zeigte einen starken Anstieg der Ethanselektivität auf 11 %, dafür aber ein schnelles Abfallen auf Werte unter 5 %. Auch bei der Propanselektivität unterschieden sich **K23** (Si/Al = 1.5/1) und **K26** (Si/Al = 5.5/1) von **K27** (Si/Al = 5.5/1). Die ersten beiden Katalysatoren hatten einen Anstieg innerhalb der ersten 60 min auf 36 % bzw. 44 %. **K27** (Si/Al = 5.5/1) hatte mit einem Maximum von 63 % einen bedeutend größeren Anteil an Propan im Gasstrom. Die Methanselektivität lag bei allen drei Katalysatoren unter 5 %. Kohlendioxid wurde bei allen Katalysen nur in der Anfangsphase detektiert. Auch für die *i*-Butan-, *n*-Butan und Butenselektivitäten wurden ähnliche Werte beieinander für alle drei Katalysatorsysteme erhalten. Die während der Katalyse entstandene Verkokung zeigt bei allen drei Katalysatoren keinen großen Unterschied.

**K23** (Si/Al = 1.5/1) erzielte ein Ethen:Propen-Verhältnis von anfänglichen 1:1.5. Zum Ende der Katalyse wandelte sich dieses Verhältnis um zu 1.5:1. Ein ähnliches Verhalten wurde bei den beiden anderen SSZ-13 Katalysatoren **K26** (Si/Al = 5.5/1) und **K27** (Si/Al = 5.5/1) beobachtet. Auch hier wandelte sich das Verhältnis von Ethen- zu Propenselektivität von 1:1.5 zu 1.5:1 um. Ähnlich den ZSM-34 Katalysatoren bewirkte demnach auch hier die Verringerung des Porendurchmessers eine Veränderung der Produktselektivität hin zu erhöhten Propenselektivitäten.

Beim Vergleichen der erhaltenen Messwerte mit den Literaturwerten von Zhu<sup>128</sup> konnte festgestellt werden, dass die im Rahmen dieser Dissertation hergestellten SSZ-13 Katalysatoren die Erwartungen in Bezug auf den Umsatz von DME erfüllen konnten. Zhu gab den Umsatz mit 97 % an, wohingegen die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Systeme Werte um 90 % erreichten. Der Vorteil der hergestellten Katalysatoren liegt in den Olefinselektivitäten. Verglichen mit der Literatur konnten hierbei bis zu 10 % höhere Selektivitäten für Ethen bzw. Propen erhalten werden. Die Mengen an unerwünschten gesättigten Kohlenwasserstoffen konnten zusätzlich teilweise um mehr als 20 % unterschritten werden.

Zusätzlich wurde an Hand von **K27** (Si/Al = 5.5/1) der Einfluss der Reaktionstemperatur im Reaktor untersucht. Hierzu wurde **K27** (Si/Al = 5.5/1) bei 450 °C, 400 °C und 350 °C in der Laboranlage getestet.

Ein erster größerer Unterschied zeigte sich bei der Gesamtlaufzeit der einzelnen Katalysen. Mit Verringerung der Reaktionstemperatur stieg die Laufzeit des Katalysators im Reaktor an, von 270 min (450 °C), über 330 min (400 °C) hin zu 450 min (350 °C). Mit der Verlängerung der Laufzeit kam aber auch eine Absenkung des Umsatzes einher. Der Katalysator bei 450 °C war nach 90 min auf dem Maximum von 88 % und hielt dies bis kurz vor Ende der Reaktion konstant. Bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C konnte nur ein Maximum von 73 % für den Umsatz erzielt werden. Senkte man die Temperatur auf 350 °C weiter herab, war der Umsatz zwar wieder erhöht (85 %), aber der Katalysator deaktivierte viel stärker als bei höheren Temperaturen. Dies führte dazu, dass der Umsatz nicht konstant blieb, sondern langsam auf 45 % abfiel. Die Ethen-selektivität stieg bei allen drei Temperaturen langsam auf die jeweiligen Maxima von ungefähr 55 % an. Bei der Propenselektivität stiegen bei allen drei Temperaturen die Messwerte innerhalb von 180 min auf die jeweiligen Maxima an, aber nur die Messungen bei 450 °C und 400 °C erzielten eine Konstanz der Werte bis zum Ende der Katalyse. Die Messung bei 350 °C lief nach Erreichen des Maximums langsam gegen 0 %. Die restlichen Produkte verhielten sich alle sehr ähnlich, so stieg beispielsweise die Ethanselektivität bei allen Temperaturen rasch an und fiel dann im Laufe der Katalyse gegen 0 %. Einen Unterschied sah man allerdings beim Vergleich der Propanselektivität, so wies die hohe Temperatur nur einen Maximalwert von 63 % und die niedrige Temperatur einen um fast 16 % höheren Wert auf.

Allgemein ließ sich feststellen, dass sich mit Absenken der Reaktionstemperatur die Bildung der unerwünschten Produkte wie Methan und Kohlendioxid zwar minimieren ließ, die größere Konstanz der einzelnen Selektivitäten für die gewünschten Produkte aber bei 450 °C erhalten werden konnte. Mit diesen Ergebnissen wurden folgenden Versuche bei einer Temperatur von 450 °C durchgeführt.

#### **4.7.4. Katalytische Umsetzung an dotierten Katalysatoren**

Bei allen dotierten SSZ-13 bzw. ZSM-34 Katalysatoren sammelten sich in der Kühlfalle keine Produkte an. Die Bildung von C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffen, welche im Falle der ZSM-5 Katalysatoren auftrat, konnte somit ausgeschlossen werden.

Für die dotierten Systeme wurde keine Verkokung festgestellt. Die dotierten Katalysatoren zeigten während der TGA-Analyse im Temperaturbereich bis 900 °C eine Gewichtszunahme und erlaubten keine Differenzierung bezüglich Verkokung. Die Gewichtszunahme die beim Regenerieren der Katalysatoren auftrat, ist auf die Oxidation der Dotierungsmetalle zurückzuführen.

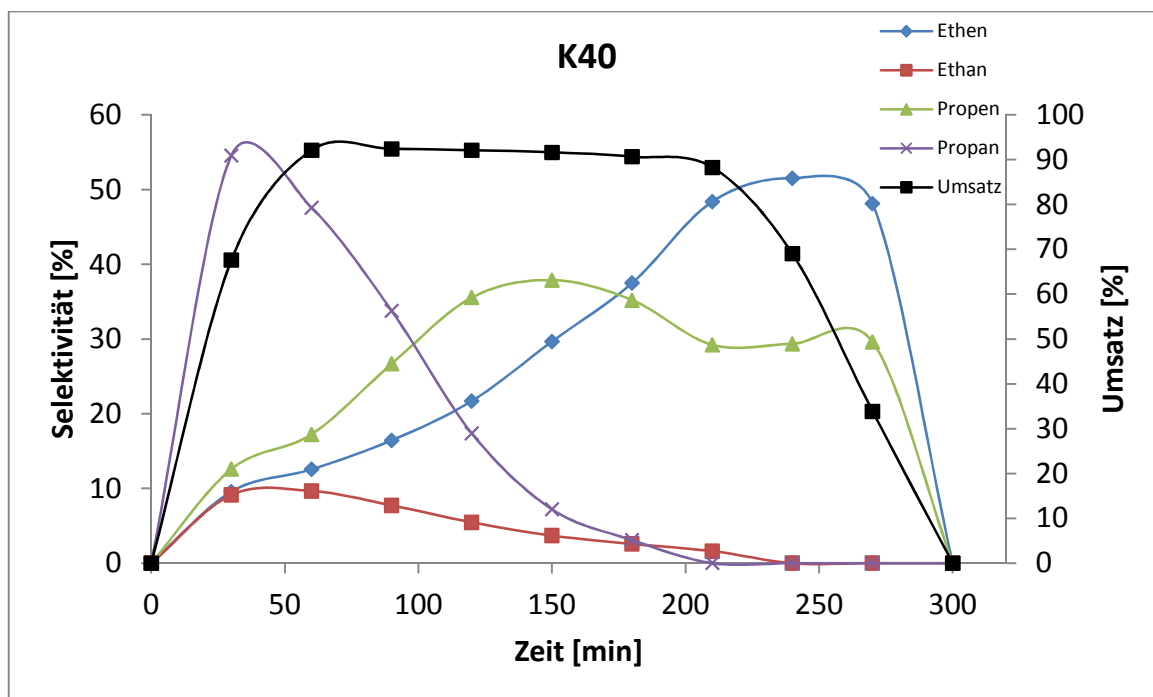
#### **4.7.4.1. Cobalt-dotierte SSZ-13 Katalysatoren K38 (Si/Al/Co = 6/1/21), K40 (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1), K41 (Si/Al/Co = 6/1/0.25)**

Katalysator **K38** (Si/Al/Co = 6/1/21) wies keinerlei katalytische Aktivität zur Bildung der gewünschten Produkte, Ethen und Propen, auf. Die Dotierung mit einem Si:Al:Co-Verhältnis von 6:1:21 führte nur zur Bildung von Methan und Kohlendioxid. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wurden zu keiner Zeit detektiert. Der Katalysator lieferte in den ersten 60 min Methan und Kohlendioxid. Weitere 30 min lang erzeugte er nur noch Methan, bevor er keinerlei Aktivität mehr zeigte.

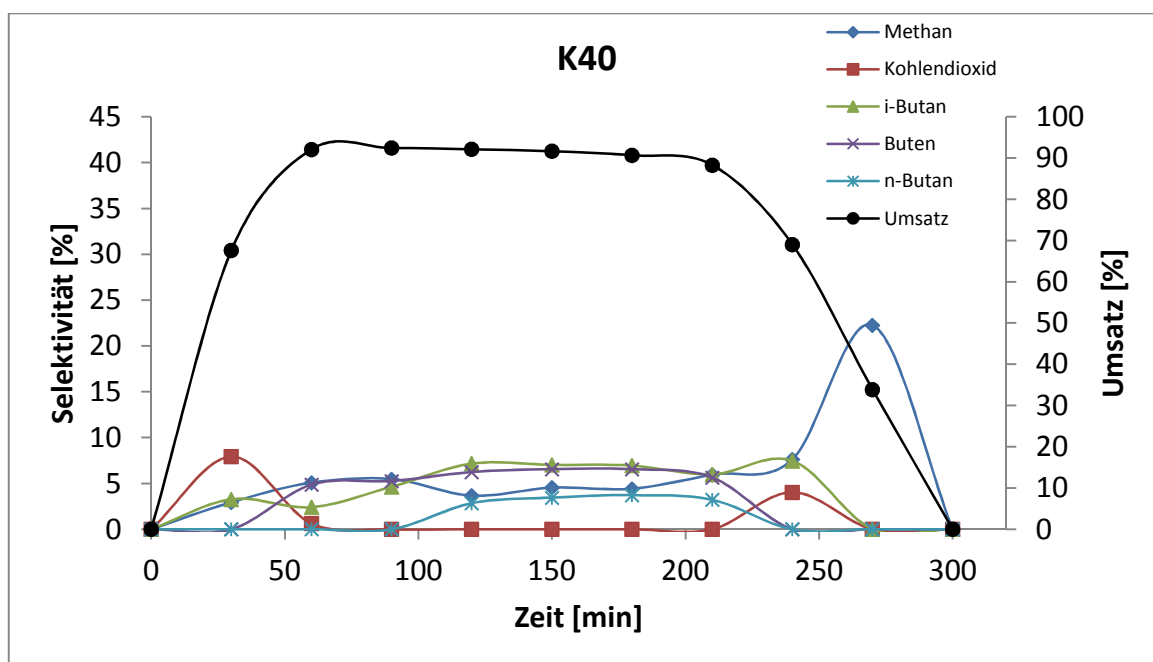
Ein katalytisch aktiver Katalysator **K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1) konnte allerdings durch Cobalt-Dotierung von **K27** (Si/Al = 5.5/1) erhalten werden. Die Laufzeit des Katalysators **K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1) belief sich auf 270 min. Der Umsatz stieg während der Katalyse nach 60 min auf ein Maximum von 92 %, blieb für 150 min annähernd konstant und fiel in den letzten 90 min linear auf 0 % ab.

Die Ethenselektivität stieg während der Katalyse auf ein Maximum von 52 % an. Die Propenselektivität stieg nach 150 min auf das Maximum von 38 % und fiel bis kurz vor Ende der Reaktion auf 30 % ab. Die Ethanbildung lag zu Anfang der Katalyse bei 9 % und sank innerhalb der Reaktion auf 0 % ab. Die Propanbildung stieg am Anfang der Katalyse auf 55 % und fiel langsam bis zum Ende der Katalyse auf 0 % ab (siehe Abbildung 56).

Die Methanselektivität hielt sich die Reaktion über bei unter 6 %, bevor sie kurz vor Ende, und mit beginnender Abnahme des Umsatzes, auf bis zu 22 % anstieg. Kohlendioxid wurde nur am Anfang bis maximal 30 min mit 8 % als Maximum detektiert und fiel dann auf 0 % ab. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselektivitäten lagen bei maximal 4 bis 7 % (siehe Abbildung 57).



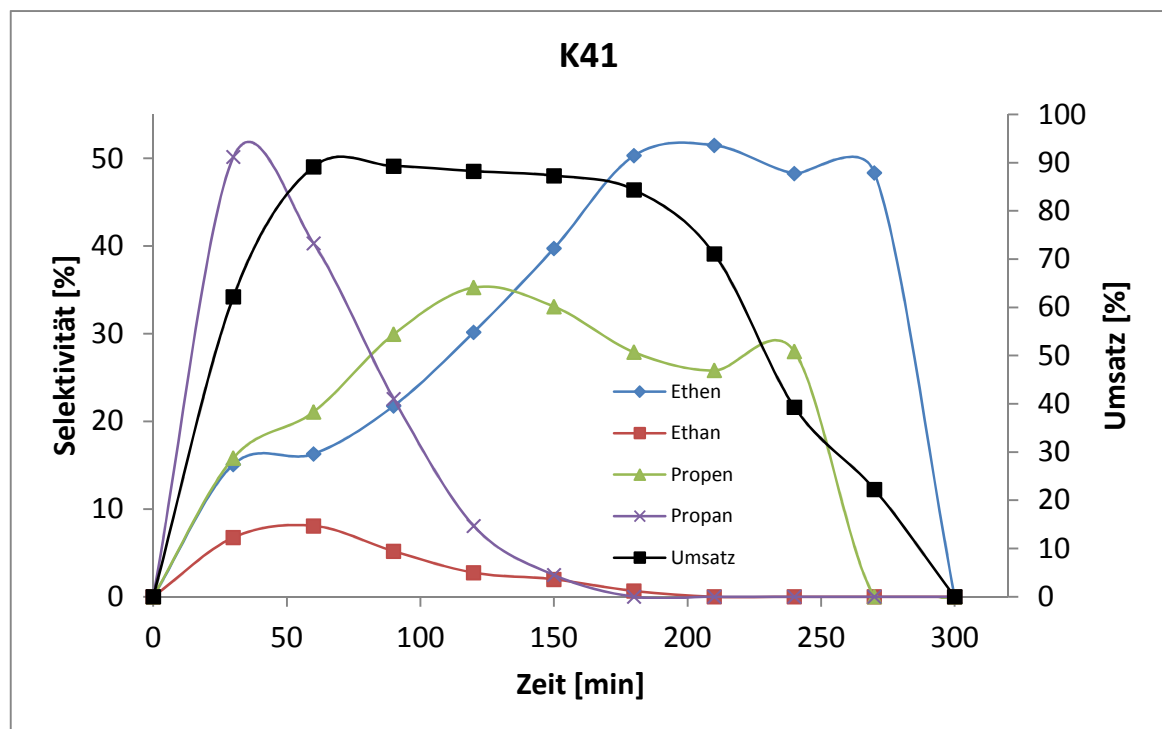
**Abbildung 56:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1).



**Abbildung 57:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1).

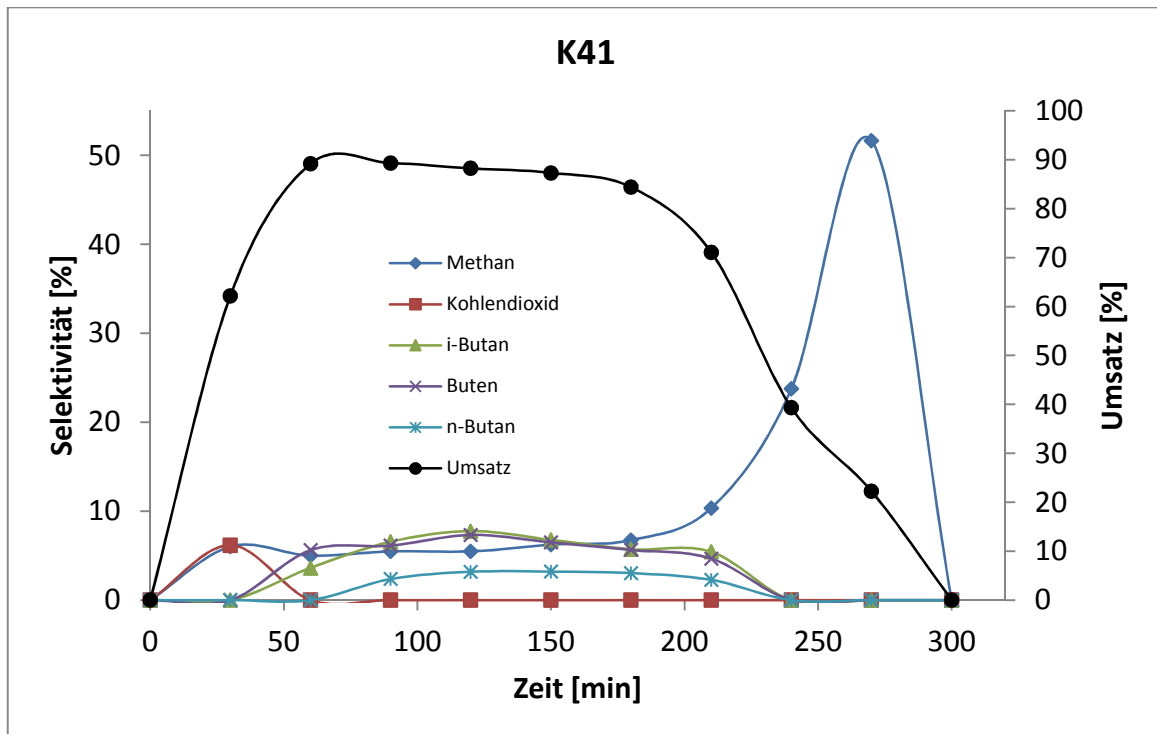
**K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25) wurde durch Cobalt-Dotierung von **K27** (Si/Al = 5.5/1) hergestellt. Eine Katalyse mit **K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25) war für 300 min möglich, danach war dieser vollkommen deaktiviert. Der Umsatz stieg während der Katalyse nach 60 min auf ein Maximum von 90 %, blieb für 120 min annähernd konstant und fiel in den letzten 120 min auf 0 % ab.

Die Ethenselektivität stieg während der Katalyse auf das Maximum von 52 % an. Die Propenselektivität stieg nach 120 min auf das Maximum von 35 % und fiel bis kurz vor Ende der Reaktion auf 28 % ab. Die Ethanbildung stieg zu Beginn der Katalyse auf 8 %, die Propanbildung stieg auf 50 %. Die Selektivität dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe sank im Verlauf der Katalyse auf 0 % (siehe Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25).

Die Methanselectivität hielt sich die Reaktion über bei unter 6 %, bevor sie kurz vor Ende, und mit beginnender Abnahme des Umsatzes, kurz auf 52 % anstieg. Kohlendioxid wurde nur am Anfang bis maximal 30 min mit 6 % als Maximum gebildet und fiel dann auf 0 % ab. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butanselectivitäten stiegen auf bis zu 8 %, 3 % und 7 % an (siehe Abbildung 59).



**Abbildung 59:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25).

Die Cobalt-Dotierung an **K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1) erhöhte den Umsatz im Gegensatz zum undotierten Katalysator **K27** (Si/Al = 5.5/1) um 4 %, reduzierte aber die Dauer der aktiven Zeit des Katalysators um 30 min. Die Ethen- und Propenselektivitäten wurden um 2 % bzw. 1 % leicht erniedrigt. Die Propanselektivität wurde zum Ende der Katalyse leicht erhöht. **K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25) hatte eine 2.5mal so hohe Cobalt-Beladung als **K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1). Die Modifikation brachte folgende Veränderungen für die Katalyse: Der Umsatz stieg um 1 %, dieser höhere Umsatz konnte jedoch nur 120 min anstatt 180 min konstant gehalten werden, bevor es zu einer Deaktivierung kam. Die Ethen- und Propen-, Ethan- und Propanselektivitäten gingen alle um ca. 2 % nach unten. Im Gegensatz dazu stiegen die Selektivitäten der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe um 2 % bis 4 %.

**K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1) und **K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25) erzielten ein anfängliches Ethen:Propen-Verhältnis von 1:1.4. Dies wandelte sich zum Ende der Katalyse in ein Verhältnis von 1.7:1. Die Cobalt-Dotierungen von **K27** (Si/Al = 5.5/1) bewirkten eine

Erhöhung der Ethenbildung. **K27** (Si/Al = 5.5/1) hatte am Start der Katalyse ein Verhältnis von 1:1.5 und zum Ende das umgekehrte Verhältnis von 1.5:1.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Cobalt-Dotierung am kleinporigen SSZ-13 Katalysator einen nachteiligen und einen positiven Effekt mit sich brachte. Als nachteilig wäre Verringerung der Standzeit, der Ethen- und Propenselektivitäten bei beiden Katalysatoren (**K40** (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1) und **K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25)) zu nennen. Als positiven Effekt stellte sich eine Verbesserung des Ethen:Propen-Verhältnisses heraus. **K41** (Si/Al/Co = 6/1/0.25) mit der 2.5-fachen erhöhten Cobalt-Konzentration zeigte sich hierbei als der ineffektivere der beiden Katalysatoren.

Somit zeigte sich, dass die Cobalt-Dotierungen bei einem Al:Co-Verhältnis von 1:0.25 das effektive Maximum überschritten hatten und die Cobalt-Beladungen nicht zu stark auf den Katalysator aufgetragen werden sollten.

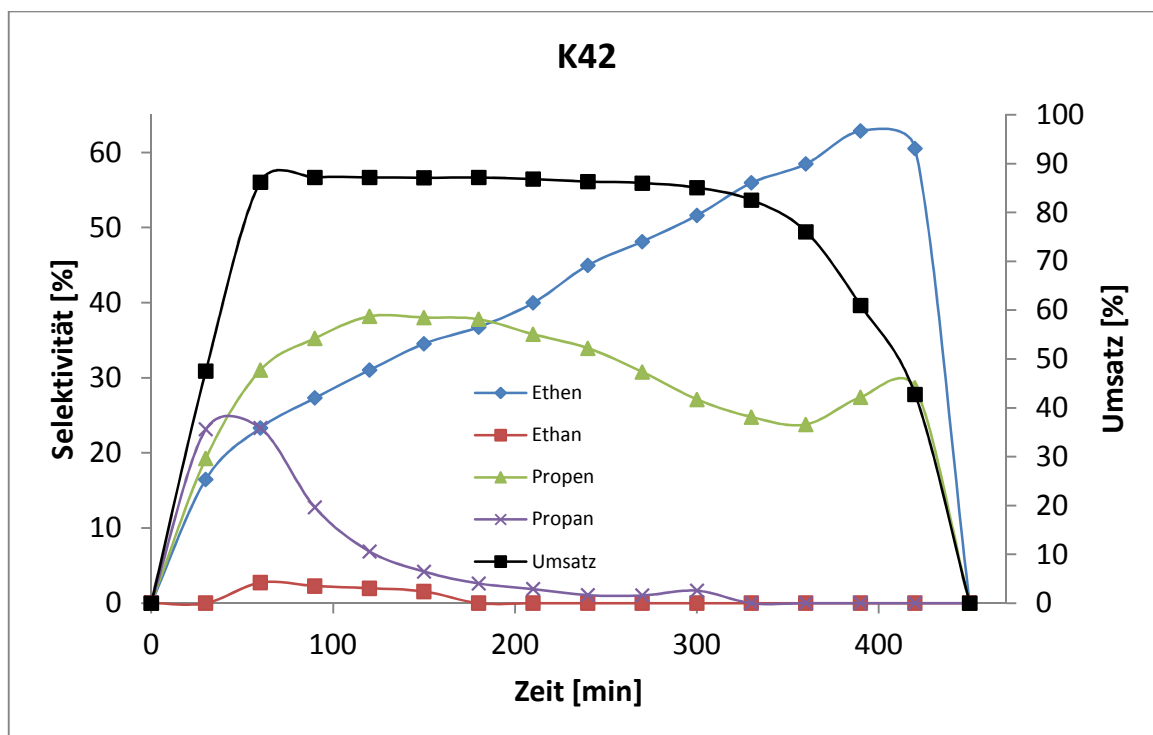
#### **4.7.4.2. Mangan-dotierte SSZ-13 Katalysatoren K42 (Si/Al/Mn = 7/1/0.45), K44 (Si/Al/Mn = 7/1/0.38)**

Die Mangan-Dotierung von **K27** (Si/Al = 5.5/1) führte zu den Katalysatoren **K42** (Si/Al/Mn = 7/1/0.45), **K43** (Si/Al/Mn = 7/1/0.37) und **K44** (Si/Al/Mn = 7/1/0.38).

Nach einer Katalysezeitdauer von 420 min erfolgte die Deaktivierung des mit Mangan-dotierten Katalysators **K42** (Si/Al/Mn = 7/1/0.45). Der Umsatz stieg während der Katalyse nach 60 min auf ein Maximum von 86 %, blieb für 270 min annähernd konstant und fiel in den letzten 180 min auf 0 % ab.

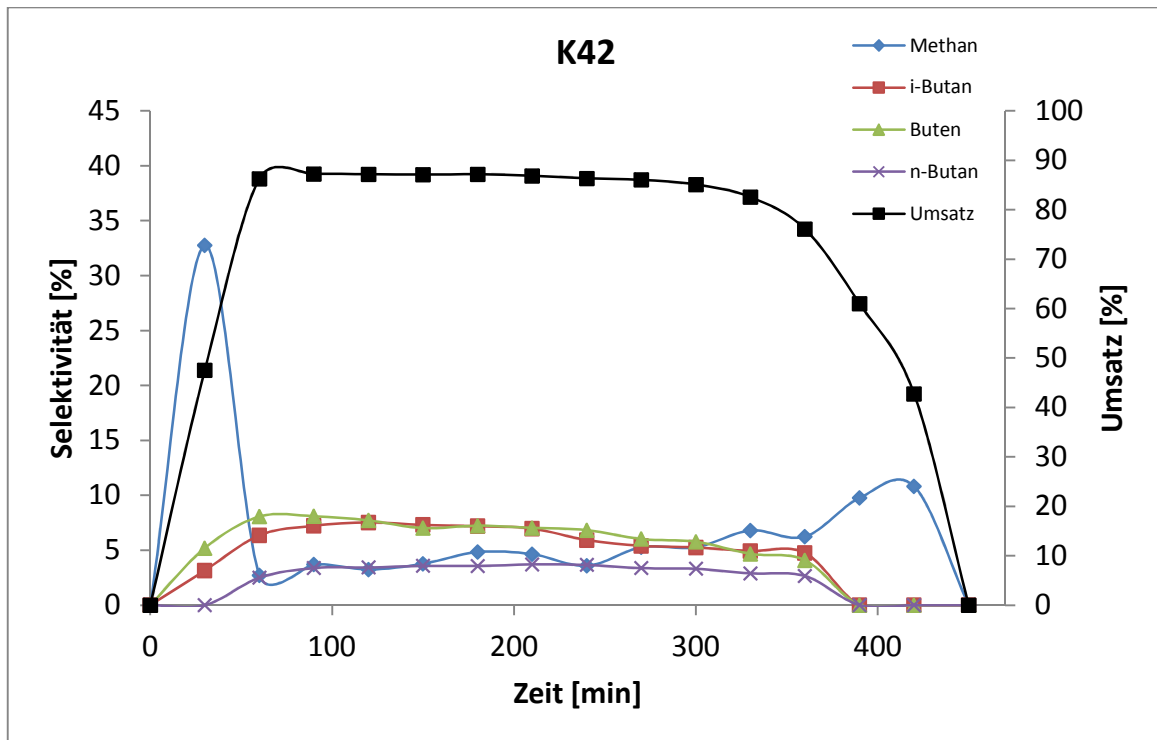
Die Ethenselektivität stieg während der Katalyse konstant bis auf ein Maximum kurz vor Ende der Katalyse auf 63 % an. Die Propenselektivität wies ein Maximum von 38 % nach 120 min auf und fiel zum Ende der Reaktion leicht auf 24 % ab. Die Ethanbildung stieg am Anfang der Katalyse auf 3 % und fiel dann langsam auf 0 % ab. Die Propanbildung stieg sofort am Anfang der Katalyse auf 23 %, um dann im Laufe der Reaktion auf 0 % abzufallen (siehe Abbildung 60).





**Abbildung 60:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K42 (Si/Al/Mn = 7/1/0.45).

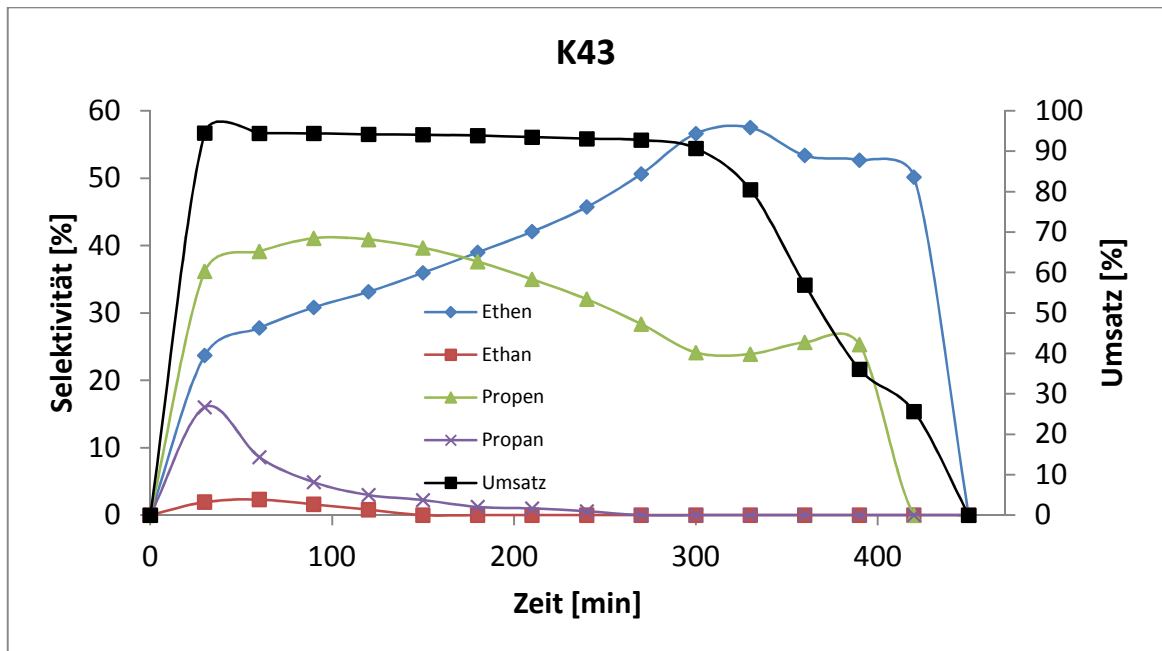
Die Methanselektivität hatte nach Beginn der Katalyse nach 30 min ein Umsatzmaximum von 33 %, welches sofort absank und sich bei unter 5 % einpendelte. Kohlendioxid konnte nicht detektiert werden. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselektivitäten stiegen auf bis zu 4 % (*n*-Butan) und 8 % (*i*-Butan, Buten) an (siehe Abbildung 61).



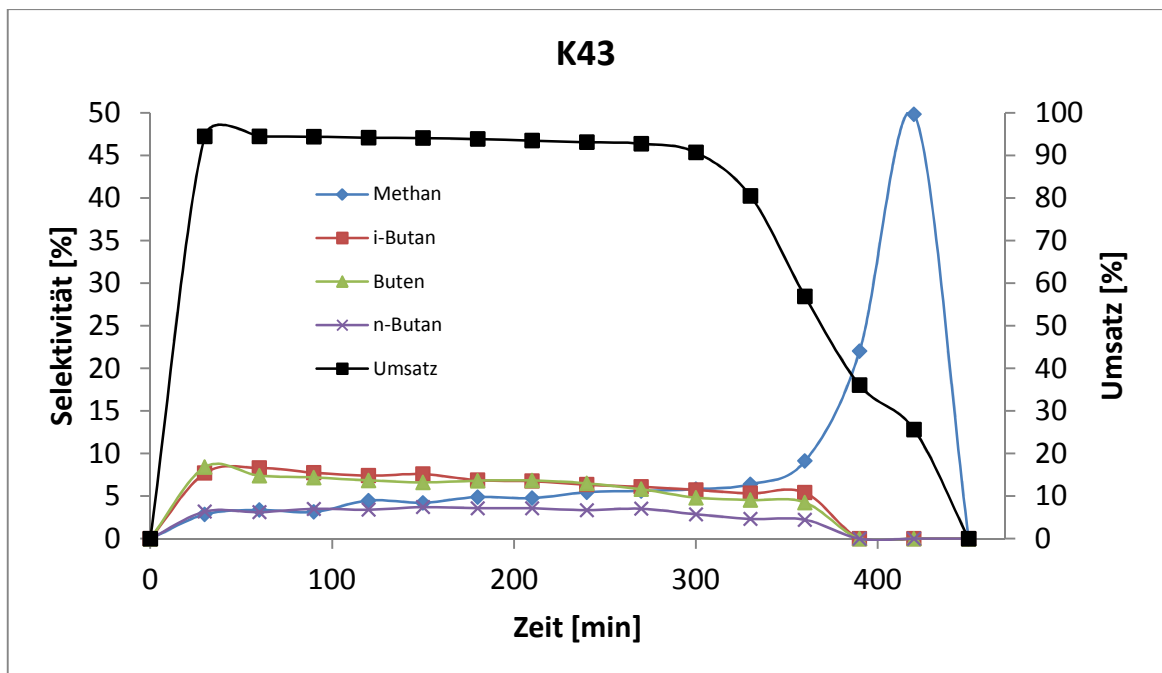
**Abbildung 61:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K42** (Si/Al/Mn = 7/1/0.45).

Die Deaktivierung des mit einer geringeren Mangan-Konzentration dotierten Katalysators **K43** (Si/Al/Mn = 7/1/0.37) erfolgte nach 420 min. Die Dotierung bewirkte einen Anstieg des Umsatzes kurz nach Starten der Katalyse auf ein Maximum von 95 %. Dieser hohe Umsatz konnte für 270 min konstant gehalten werden, bevor er in den letzten 150 min der Katalyse auf 0 % abfiel.

Die Selektivität für Ethen stieg während der Katalyse bis zu einem Maximum nach 300 min konstant an und blieb für weitere 100 min annähernd auf diesem Niveau. Die Propenselektivität wies nach 90 min ein Maximum von 41 % auf und fiel zum Ende der Reaktion auf 25 % ab. Die Ethanbildung stieg am Anfang der Katalyse auf 2 % und fiel dann konstant auf 0 % ab. Die Propanbildung stieg sofort am Anfang der Katalyse auf 16 % und fiel dann zügig auf 0 % ab (siehe Abbildung 62).



**Abbildung 62:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K43** (Si/Al/Mn = 7/1/0.37).



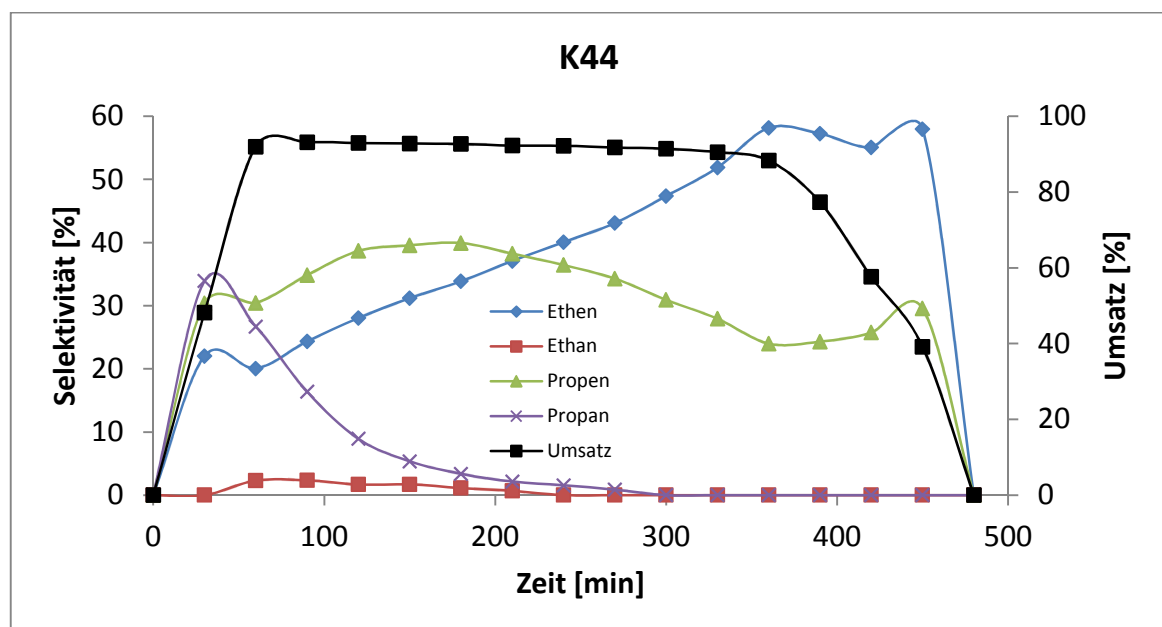
**Abbildung 63:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K43** (Si/Al/Mn = 7/1/0.37).

Die Methanselektivität stieg vom Start bis zum Ende der Reaktion kontinuierlich an, wobei ein Maximum kurz vor Ende der Katalyse detektiert werden konnte. Kohlendioxid

wurde nicht detektiert. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselektivitäten stiegen auf 8 %, 4 % und 8 % an und fielen erst mit der Deaktivierung auf 0 % (siehe Abbildung 63).

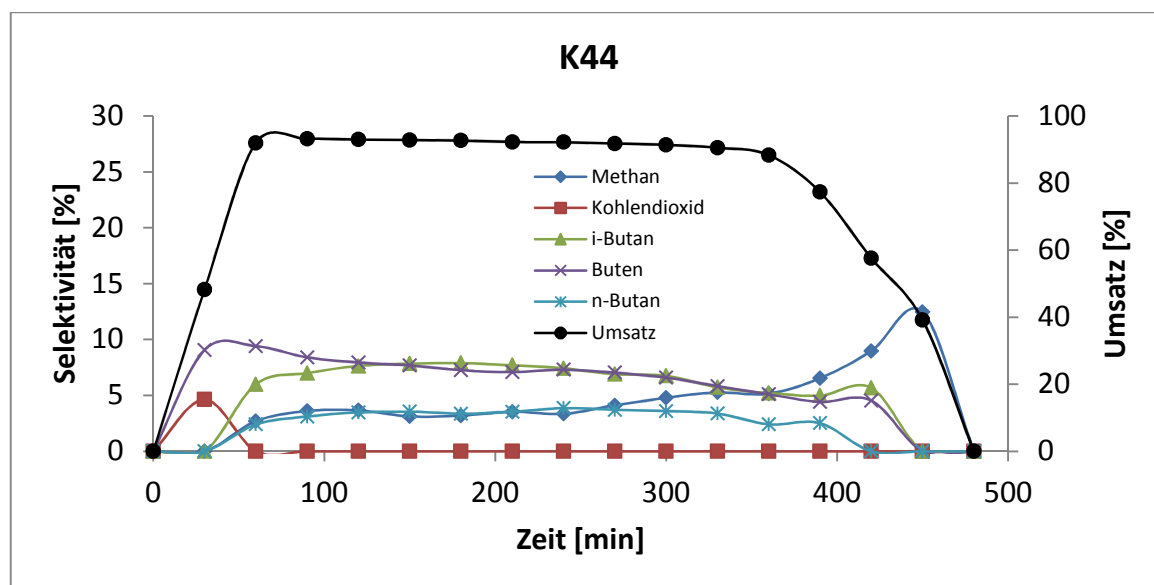
Die Dauer der Katalyse des Katalysators **K44** (Si/Al/Mn = 7/1/0.38), hergestellt durch Mangan-Dotierung von **K27** (Si/Al = 5.5/1), belief sich auf 450 min. DME wurde nach 60 min mit einem Maximum von 92 % umgesetzt, blieb für 300 min annähernd auf diesem Wert und fiel in den letzten 120 min mit Deaktivieren des Katalysators auf 0 % ab.

Die Ethenselektivität stieg sofort nach Starten der Katalyse auf 22 % und dann konstant weiter auf ein Maximum von 58 % nach 360 min an. Die Selektivität für Ethen blieb für 120 min auf diesem Niveau. Die Propenselektivität wies ein Maximum von 40 % nach 180 min auf und fiel zum Ende der Reaktion leicht auf 26 % ab. Die Ethanselectivität stieg am Anfang der Katalyse leicht auf 2 % an und fiel dann bis 240 min nach Start auf 0 % ab. Die Selektivität für Propan stieg sofort am Anfang der Katalyse auf 34 % und fiel dann zügig auf unter 10 % bzw. nach 300 min auf 0 % ab (siehe Abbildung 64).



**Abbildung 64:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K44** (Si/Al/Mn = 7/1/0.38).

Die Bildung von Methan stieg vom Start der Reaktion bis zu ihrem Ende an. Kohlendioxid wurde nach 30 min Reaktionsdauer mit einem Wert von 5 % detektiert. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselektivitäten stiegen während der Katalyse auf 8 %, 4 % und 9 % an (siehe Abbildung 65).



**Abbildung 65:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K44** (Si/Al/Mn = 7/1/0.38).

Der Vorteil dieser Mangan-Dotierung (**K42** (Si/Al/Mn = 7/1/0.45)) war eine Laufzeiterhöhung von 150 min auf 420 min gegenüber des undotierten Katalysators. Die Ethenselektivität stieg um 10 %. Ein weiterer positiver Effekt wurde bei der Ethan- und Propanbildung erreicht, wo Reduktionen von 8 % und 25 % gemessen wurden. Kohlendioxid konnte bei der Katalyse mit **K42** (Si/Al/Mn = 7/1/0.45) nicht mehr detektiert werden.

Die beiden Mangan-Dotierungen, die ein Si:Al:Mn-Verhältnis von 7:1:0.37 (**K43**) bzw. 7:1:0.38 (**K44**) aufwiesen, führten zu vergleichbaren Katalyseergebnissen wie **K42** (Si/Al/Mn = 7/1/0.45). Die Laufzeit konnte im Vergleich zur undotierten Variante um mehr als das Doppelte gesteigert werden. Der Umsatz stieg ebenfalls von 88 % auf 95 %. Die Ethen- bzw. Propenselektivität stieg auf 57 % bzw. 41 %. Enorme Veränderungen wurden zudem bei der Propanbildung erreicht. Zu Beginn der Katalyse wurden anstatt

der ursprünglichen 63 % des undotierten Katalysators **K27** (siehe Kapitel 4.7.3.3) nur ein Wert von 16 % erreicht.

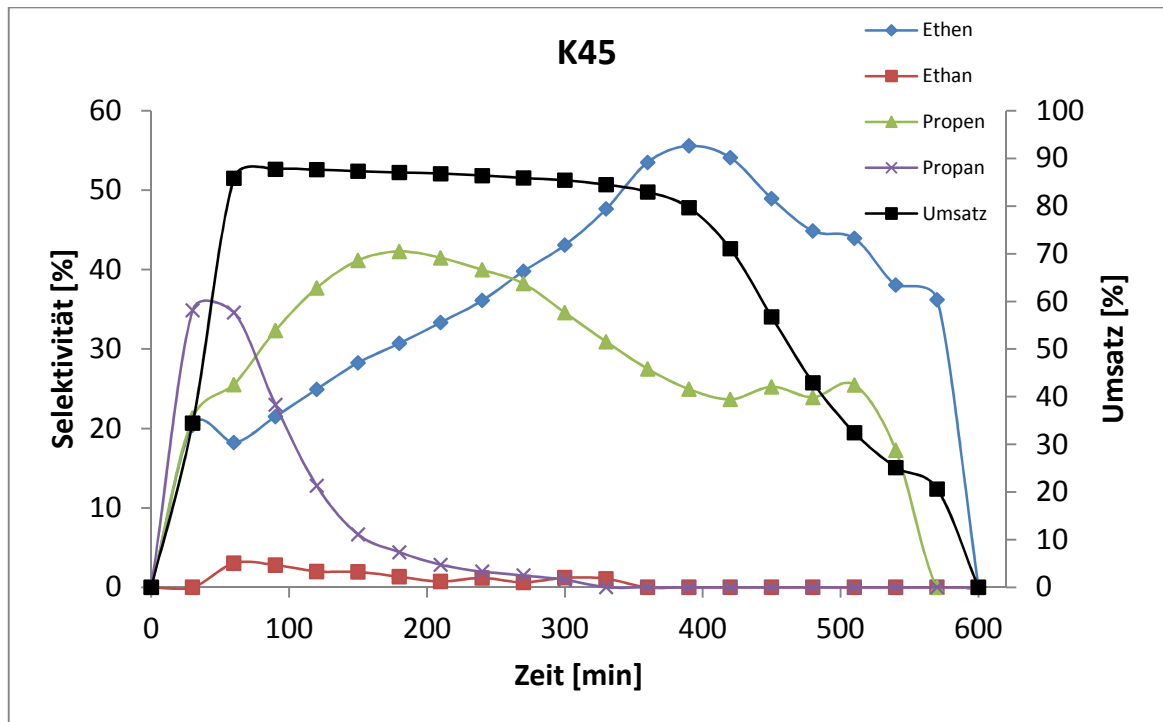
**K42** (Si/Al/Mn = 7/1/0.45), **K43** (Si/Al/Mn = 7/1/0.37) und **K44** (Si/Al/Mn = 7/1/0.38), Mangan-Dotierungen von **K27** (Si/Al = 5.5/1), zeigten eine stärkere Erhöhung des Ethen:Propen-Verhältnisses als die Cobalt-Dotierungen (vergleiche Kapitel 4.7.3.3 und 4.7.4.1). Die Mangan-Dotierungen erzielten zu Beginn der Katalyse ein Ethen:Propen-Verhältnis von 1:1.5, ähnlich dem undotierten **K27** (Si/Al = 5.5/1), wandelte sich aber um in ein Verhältnis von 2.4:1. Der undotierte **K27** (Si/Al = 5.5/1) erreichte am Ende der Katalyse nur 1.5:1

Zusammenfassend führt dies zu der Schlussfolgerung, dass die Mangan-Dotierung des kleinporigen SSZ-13 Katalysators zu Verbesserungen des Katalysators führt. Die Laufzeiten der Katalysatoren wurden entscheidend erhöht. Des Weiteren wurde die Selektivität der Bildung der Zielmoleküle Ethen und Propen verbessert, sowie die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte Ethan und Propan verringert. Auch die Ethen:Propen-Verhältnisse konnten durch die Mangan-Dotierung von 1.5:1 auf 2.4:1 erhöht werden.

#### **4.7.4.3. Lanthan-dotierter SSZ-13 Katalysator K45 (Si/Al/La = 7/1/0.27)**

Der Lanthan-dotierte Katalysator **K45** (Si/Al/La = 7/1/0.27) wies bis zur Deaktivierung eine Laufzeit von 600 min auf. Der Umsatz stieg während der Katalyse nach 60 min auf ein Maximum von 86 %, blieb für 300 min annähernd konstant und fiel in den letzten 240 min auf 0 % ab.

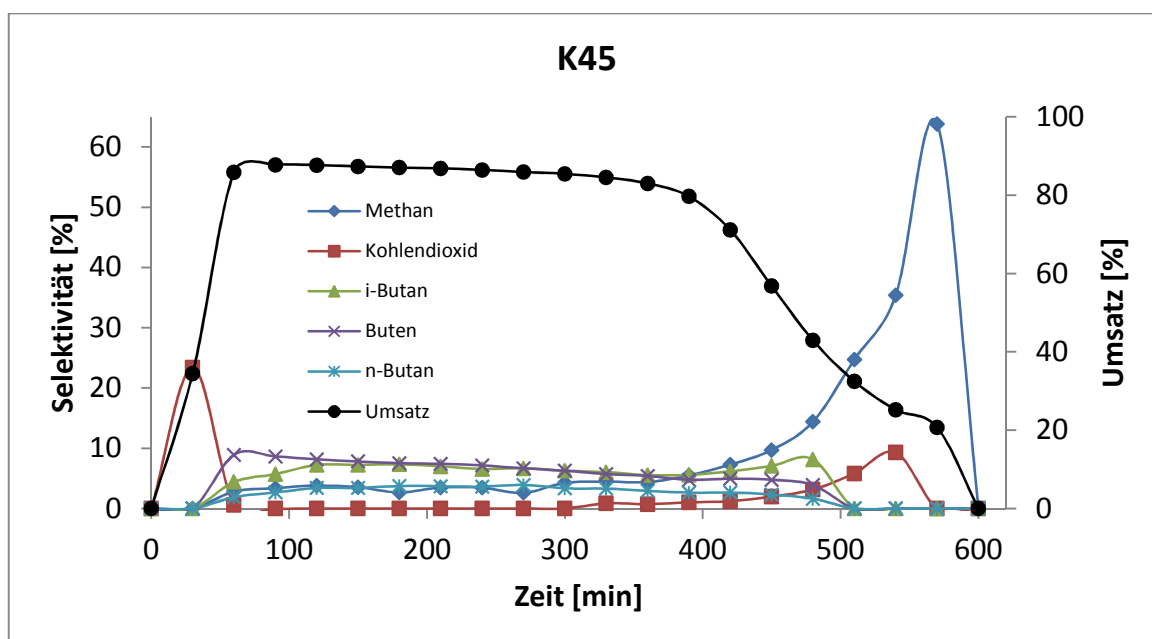
Die Ethenselektivität stieg bedingt durch die Lanthan-Dotierung während der Katalyse von anfänglichen 18 % konstant auf ein Maximum von 56 % nach 390 min und fiel dann zum Ende auf Grund von Deaktivierung ab. Die Selektivität für Propen stieg nach 180 min auf ein Maximum von 42 % und fiel gegen Ende der katalytischen Aktivität leicht auf 26 % und dann bis auf 0 % ab. Die Ethanbildung stieg am Anfang der Katalyse leicht auf 3 % und sank dann im Zeitraum von 300 min auf 0 % ab. Die Propanbildung stieg sofort am Anfang der Katalyse auf 35 % und nahm dann steil ab (siehe Abbildung 66).



**Abbildung 66:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K45 (Si/Al/La = 7/1/0.27).

Die Selektivitäten für *i*-Butan-, *n*-Butan- und Buten stiegen bis zur Deaktivierung des Katalysators nicht über 10 %. Einzig die Methanselectivität stieg mit beginnender Deaktivierung des Katalysators zum Ende hin auf über 63 % an. Kohlendioxid konnte nur bis zu einer Katalysedauer von 60 min erhalten werden (siehe Abbildung 67).

K45 (Si/Al/La = 7/1/0.27) erzielte ein Ethen:Propen-Verhältnis von anfänglichen 1:1.5, welches sich zum Ende der Katalyse auf 2:1 umwandelte. Die Lanthan-Dotierung erhöhte die Ethenselektivität ab Beginn der Katalyse (vergleiche Kapitel 4.7.3.3).



**Abbildung 67:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K45** (Si/Al/La = 7/1/0.27).

Mittels dieser Lanthan-Dotierung wurde die aktive Standzeit des Katalysators von 270 min auf 600 min verlängert. Dies führte jedoch zu geringen Einbußen von 2 % beim Umsatz. Die Ethenselektivität stieg leicht um 3 %, die Propenselektivität hingegen sank nach einer Laufzeit von 300 min langsam in Richtung 26 %. Auch wurde das Ethen:Propen-Verhältnis von 1.5:1, beim undotierten **K27** (Si/Al = 5.5/1), auf 2:1 am Ende der Katalyse erhöht.

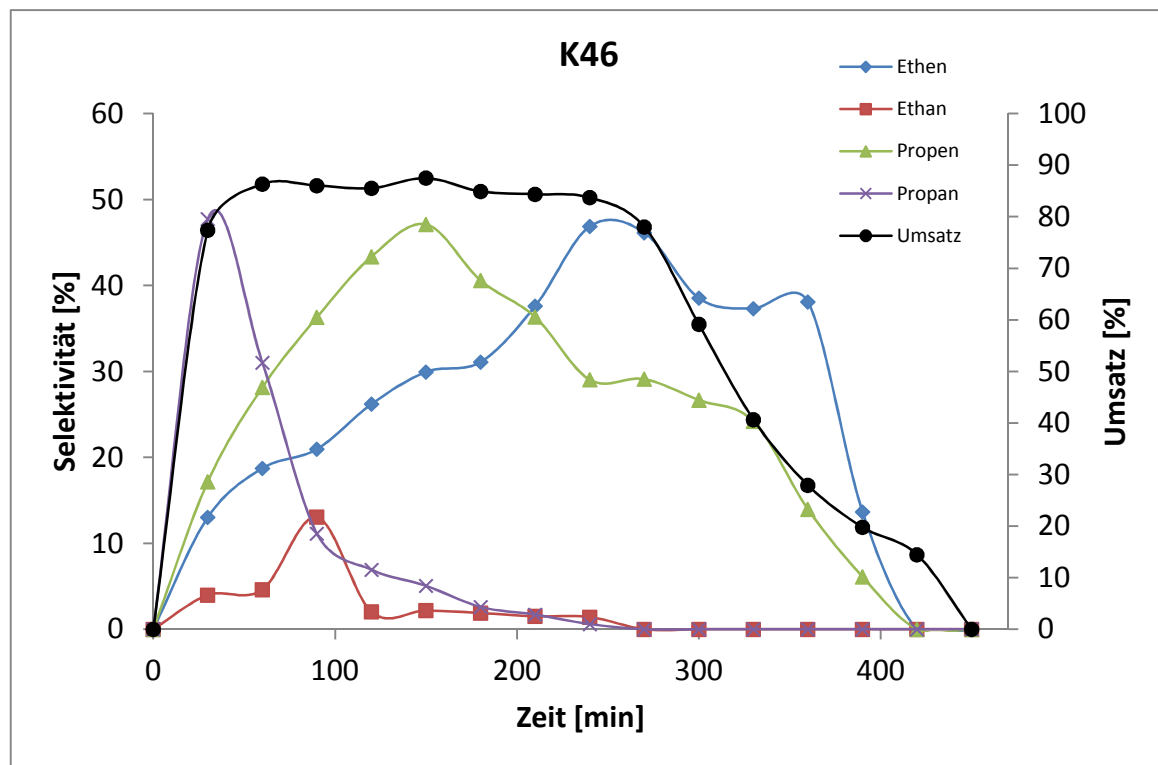
#### 4.7.4.4. Iridium-dotierter SSZ-13 Katalysator K46 (Si/Al/Ir = 8.7/1/0.02)

Die Katalyse an dem Iridium-dotierten **K46** (Si/Al/Ir = 8.7/1/0.02) dauerte 450 min an, bevor sie durch Deaktivierung endete. Der dabei erhaltene Umsatz stieg während der ersten 60 min auf ein Maximum von 86 %, blieb für 180 min annähernd konstant und fiel in den letzten 150 min auf 0 % ab.

Die Selektivität für Ethen stieg von Beginn der Katalyse an bis zu einem Maximum von 47 % nach 240 min und sank nach 360 min steil ab. Die Propenselektivität wies ein Maximum von 47 % nach 150 min auf und fiel zum Ende der Reaktion auf 0 % ab. Die Ethenselektivität stieg nach 90 min bis auf 11 % und fiel dann schnell auf Werte unter



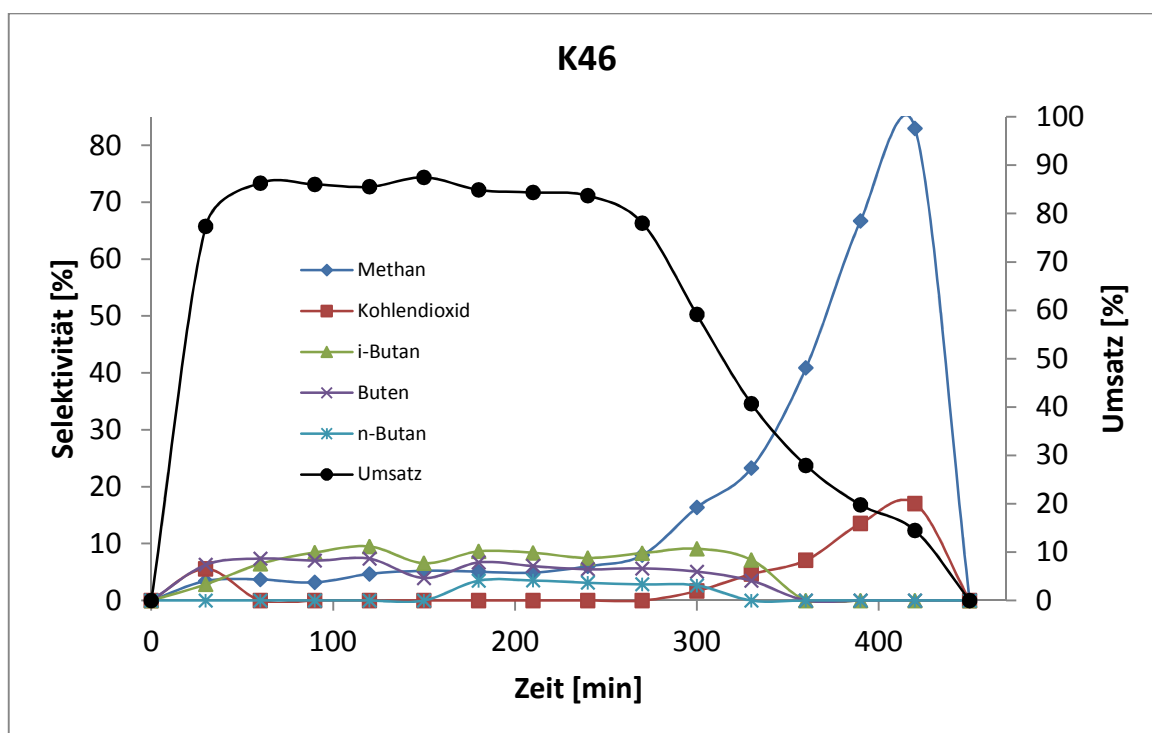
2 % ab. Die Propanselektivität war anfangs mit 31 % relativ hoch, sank dann allerdings sehr schnell auf 0 % (siehe Abbildung 68).



**Abbildung 68:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K46** (Si/Al/Ir = 8.7/1/0.02).

Die Methanselektivität verhielt sich ähnlich dem Lanthan-dotierten Katalysator **K45** (Si/Al/La = 7/1/0.27). Sie war für eine Zeit von 200 min konstant unter 4 % und stieg als der Katalysator zu deaktivieren begann zügig auf 83 %. Kohlendioxid wurde anfangs kurzzeitig mit 6 % gebildet und konnte dann erst mit beginnender Deaktivierung des Katalysators nach 300 min wieder detektiert werden. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselektivitäten stiegen auf 9 %, 4 % und 7 % an und fielen kurz vor Deaktivierung auf 0 % (siehe Abbildung 69).

Die Iridium-Dotierung von **K27** (Si/Al = 5.5/1) führte zu einem Ethen:Propen-Verhältnis von 1:1.7 am Anfang der Katalyse. Dieses Verhältnis veränderte sich zum Ende der Katalyse auf 1.5:1.



**Abbildung 69:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K46** (Si/Al/Ir = 8.7/1/0.02).

Die Iridium-Dotierung (**K46** (Si/Al/Ir = 8.7/1/0.02)) bewirkte im Vergleich zum undotierten System **K27** (Si/Al = 5.5/1) eine 1.5-fache verlängerte Lebensdauer des Katalysators. Der Umsatz verringerte sich marginal um 2 %. Die Selektivität für Ethen ging um 6 % zurück und zeigte ein leicht verändertes Spektrum. Einzig die Selektivität für Propen zeigte bei der Dotierung an diesem Katalysator eine leichte Erhöhung und stieg nach 150 min Reaktionsdauer auf ein Maximum von 47 %, fiel danach aber konstant auf 0 %. Der Iridium-dotierte **K46** (Si/Al/Ir = 8.7/1/0.02) zeigte somit am Anfang der Katalyse ein leicht verbessertes Ethen:Propen-Verhältnis. Zum Ende der Katalyse wurde keine Verbesserung durch die Iridium-Dotierung detektiert.

#### 4.7.4.5. Diskussion der Katalyseversuche an dem dotierten SSZ-13 Katalysator

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Dotierungen der SSZ-13 Katalysatoren die Lebensdauer bis zur vollständigen Deaktivierung der Katalysatoren erhöhten. Hier zeigte der Lanthan-dotierte Katalysator **K45** (Si/Al/La = 7/1/0.27) die längste katalytische Standzeit mit 600 min. Die Selektivitäten für Ethen und Propen wurden durch die

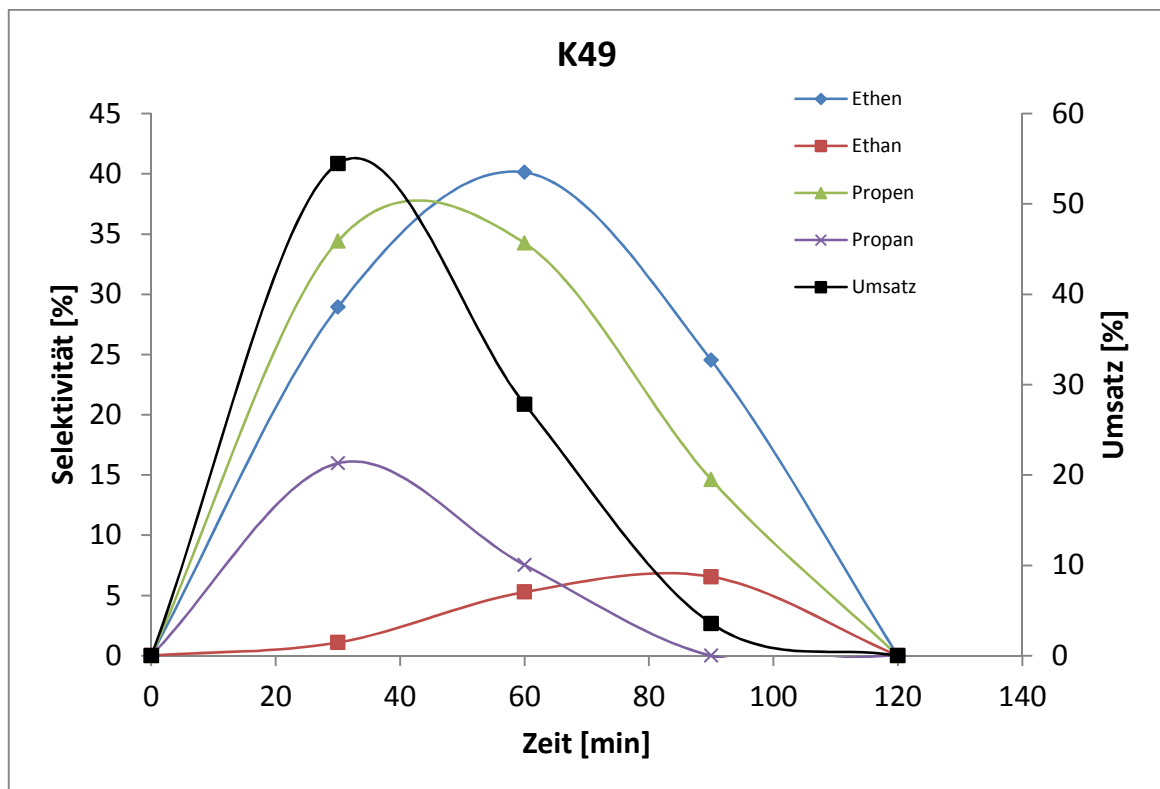
Lanthan-Dotierung allerdings nur leicht verändert. Die Cobalt- und Iridium-Dotierungen hatten eher eine destabilisierende Wirkung auf den Katalysator, was durch einen Rückgang des Umsatzes und eine Reduktion der Propenselektivität sichtbar wurde. Die Mangan-Dotierung des Katalysators bewirkte wiederum eine erkennbare Umsatzsteigerung. Ebenso konnte hiermit die Ethen- und Propenselektivität erhöht werden. In Falle der Selektivität für Ethen betrug die Erhöhung bis zu 10 %. Die Dotierungen an **K27** (Si/Al = 5.5/1) bewirkten eine Verbesserung der Ethen:Propen-Verhältnisse durch Erhöhung der Selektivität für Ethen. Die Ethenselektivität erhöhte sich zum Ende der Katalyse hin. So wurde mittels Mangan-Dotierungen das Verhältnis von 1.5:1 (für den undotierten Katalysator) auf 2.4:1 verbessert. Die Lanthan-Dotierung erhöhte das Verhältnis auf 2:1, die Cobalt-Dotierung immerhin noch auf 1.7:1. Demnach ändern alle Dotierungen von SSZ-13 das Ethen:Propen-Verhältnis stark zu Gunsten des Ethens.

#### **4.7.4.6. Cobalt-dotierter ZSM-34 Katalysator K49 (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01)**

Zur Herstellung des mit Cobalt dotierten Katalysators **K49** (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01) wurde **K19** (Si/Al = 2.6/1) verwendet. Die Laufzeit des ZSM-34 Katalysators **K49** (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01) betrug bis zur Deaktivierung 120 min. Nach 30 min wurde ein Umsatzmaximum von 55 % erreicht, dieser fiel dann innerhalb der nächsten 90 min schnell auf 0 % ab.

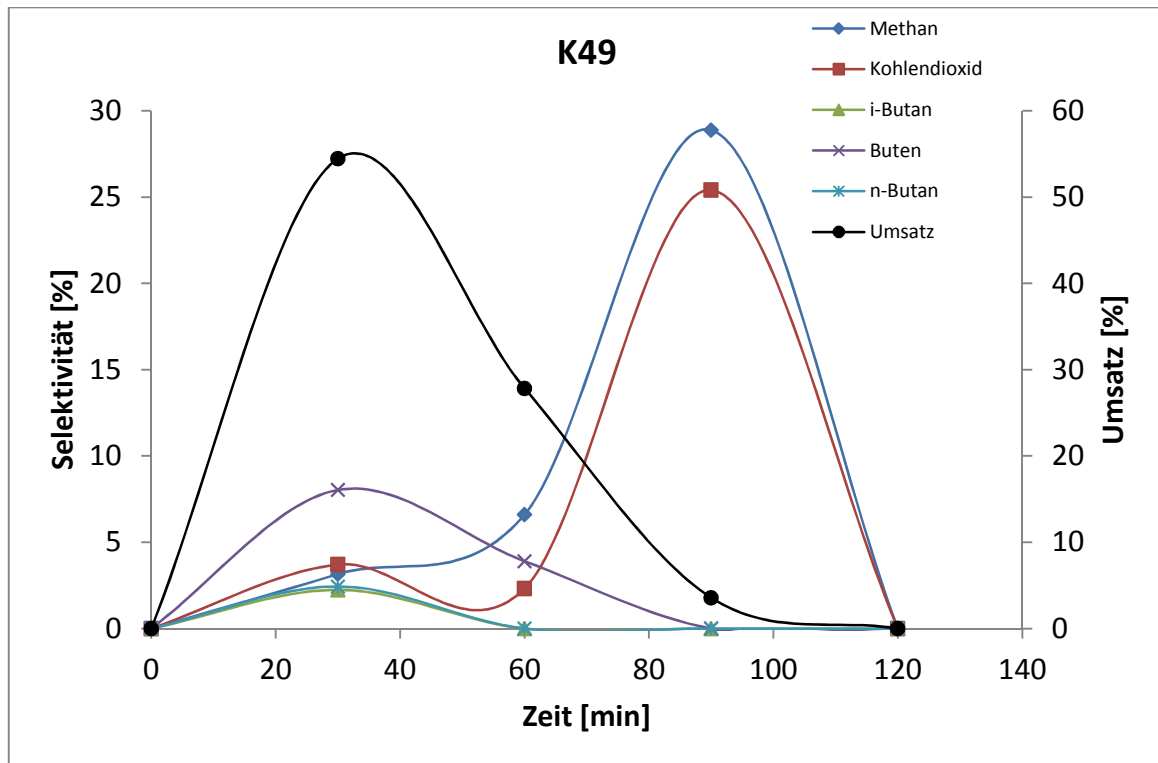
Die Ethenselektivität erreichte während der Katalyse nach 60 min ein Maximum von 40 % und sank dann innerhalb weiterer 60 min auf 0 % ab. Die Selektivität für Propen wies nach 30 min ein Maximum von 37 % auf, blieb für weitere 30 min auf über 30 % und fiel dann innerhalb der nächsten 60 min auf 0 % ab. Die Ethenselektivität stieg langsam innerhalb von 90 min auf 7 % und fiel dann schnell auf 0 %. Die Propenselektivität verhielt sich ähnlich der Propenselektivität mit einem steilen Anstieg zu Beginn, gefolgt von einem steilen Abfall auf 0 % (siehe Abbildung 70).

Die Methan- und Kohlendioxidselektivitäten stiegen erst nach 60 minütiger Reaktionszeit und bei abfallendem Umsatz rasch auf die Maxima von 29 % bzw. 25 %. Die Butan- und Butenselektivitäten stiegen innerhalb von 30 min auf die jeweiligen Maxima von 2 und 8 % an und sanken bei steigender Methan- und Kohlendioxidselektivität auf 0 % (siehe Abbildung 71).



**Abbildung 70:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K49** (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01).

Das Ethen:Propen-Verhältnis wurde durch die Cobalt-Dotierung nur leicht verbessert. **K49** (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01) erzielte ein Verhältnis von 1.2:1, wohingegen der undotierte Katalysator **K19** (Si/Al = 2.6/1) ein Verhältnis von 1:1.1 erzielte.



**Abbildung 71:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K49** (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01).

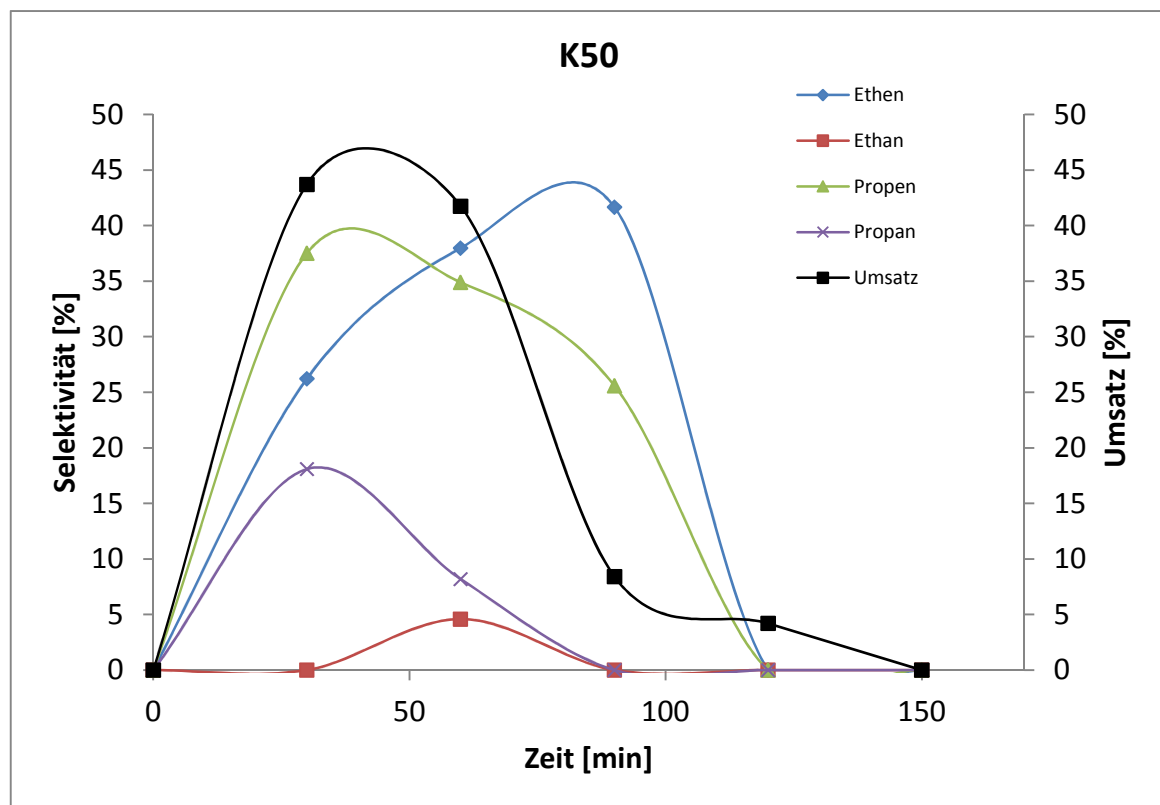
Zusammenfassend wurde festgestellt, dass mittels der Cobalt-Dotierung die Standzeit des Katalysators bis zur vollständigen Deaktivierung um 30 min auf 120 min reduziert wurde. Der Umsatz fiel von 89 % auf nur noch 54 %. Die Ethen- und Propenselektivitäten konnten aber trotz dem verschlechterten Umsatz beide erhöht werden, sie stiegen um 12 % bzw. 5 %. Gleichzeitig mit den Ethen- und Propenselektivitätserhöhungen, bewirkte die Cobalt-Dotierung eine Reduktion der nicht erwünschten Nebenprodukte. So wurden die Ethan- und Propanbildung um 13 bzw. 17 % reduziert. Während die Methan-, Kohlendioxid- und Butenselektivitäten nur minimal verändert wurden, wurden die *i*-Butan- und *n*-Butanselectivitäten ebenfalls um 7 % reduziert.

#### 4.7.4.7. Mangan-dotierter ZSM-34 Katalysator **K50** (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01)

Die Laufzeit des Katalysators **K50** (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01), hergestellt durch Mangan-Dotierung von **K19** (Si/Al = 2.6/1), belief sich auf 150 min. Der durch Mangan-Dotierung

erreichte Umsatz stieg während der Katalyse nach 30 min auf ein Maximum von 45 % und fiel dann innerhalb der nächsten 60 min exponentiell ab.

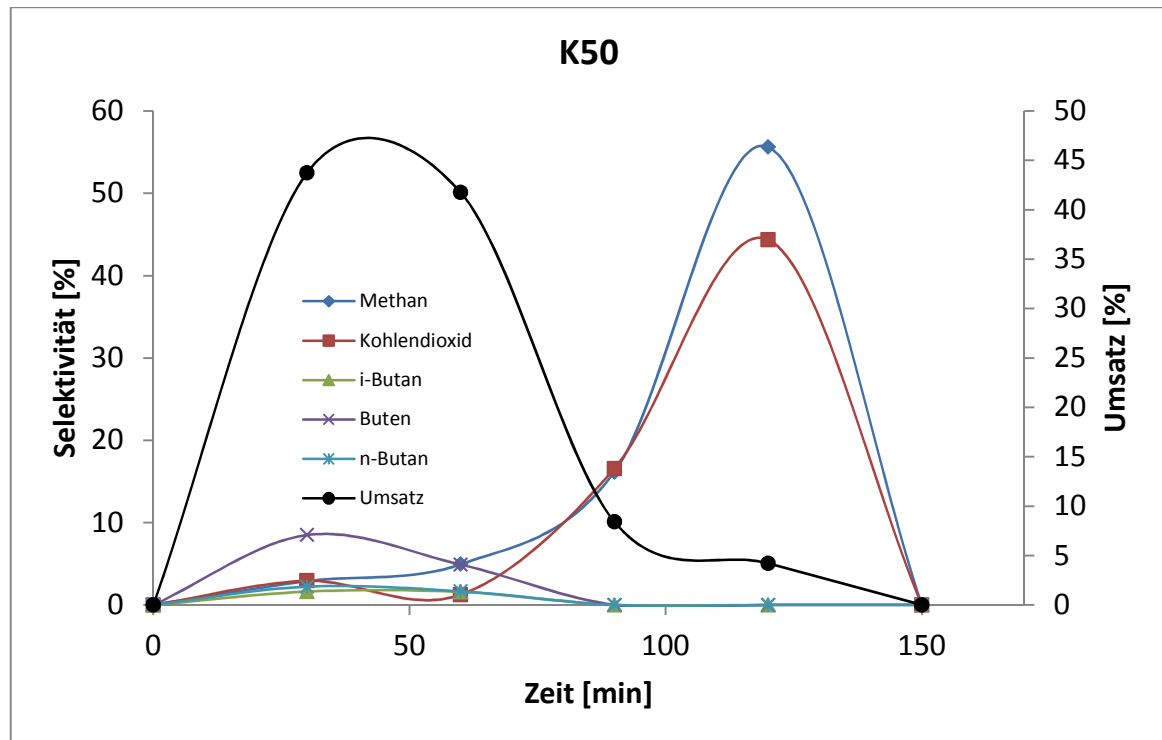
Die Ethenselektivität stieg während der Katalyse bis zu einem Maximum von 42 % und erreichte dies nach 90 min. Im weiteren Verlauf sank die Ethenselektivität dann innerhalb von 30 min sehr schnell auf 0 % ab. Die Propenselektivität wies nach 30 min ein Maximum von 38 % auf, blieb für weitere 30 min bei einem Wert über 30 % und fiel dann innerhalb der nächsten 60 min auf 0 %. Die Ethanselectivität stieg erst nach 30 min in einem Zeitfenster von 30 min auf 5 % an und sank dann in einem ähnlichen Zeitintervall wieder auf 0 % ab. Die Propanselectivität stieg sofort am Anfang der Katalyse auf 18 % und nahm dann zügig auf 0 % ab (siehe Abbildung 72).



**Abbildung 72:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an K50 (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01).

Die Methan- und Kohlendioxidselektivitäten stiegen am Anfang erst langsam und dann kurz vor Ende der Katalyse schnell auf Maxima von 56 % bzw. 44 %. Die Selektivitäten der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe stiegen innerhalb von 30 min auf die jeweiligen

Maxima von 2 % (Butane) und 9 % (Buten) an und sanken dem Umsatz folgend bei beginnender Deaktivierung des Katalysators rasch gegen 0 %. Bei maximaler Methan- und Kohlendioxidselektivität konnten weder *i*-Butan, *n*-Butan noch Buten nachgewiesen werden (siehe Abbildung 73).



**Abbildung 73:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K50** (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01).

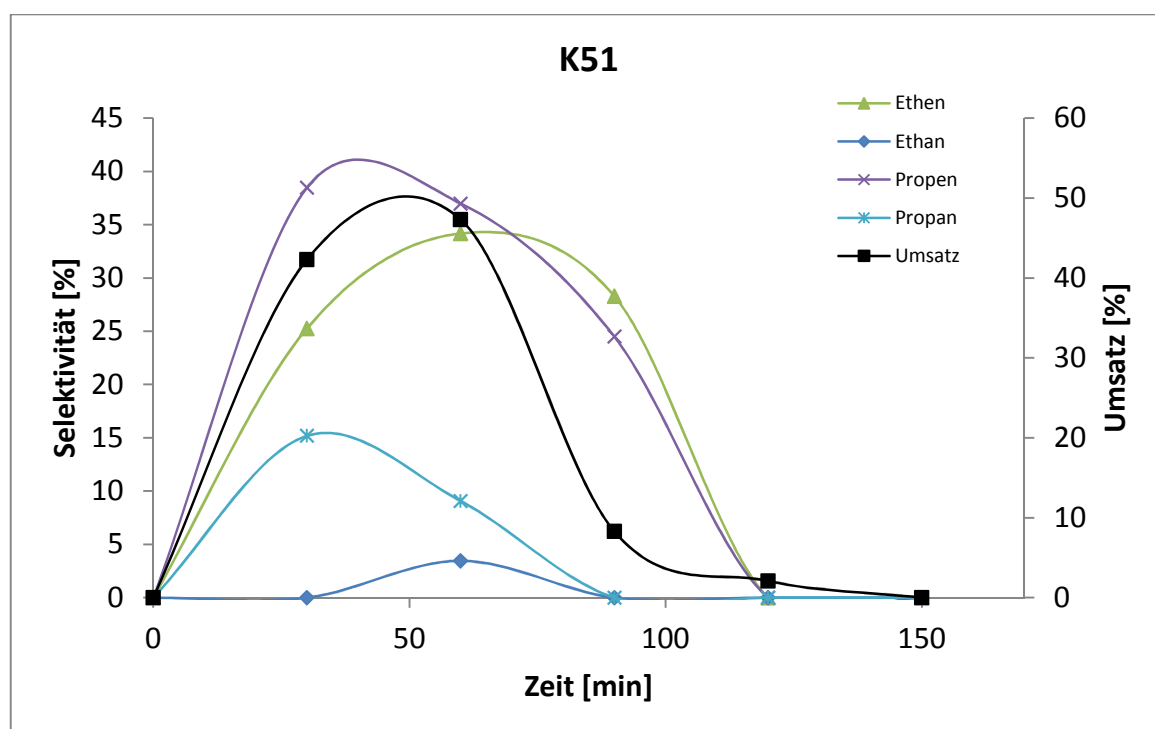
Durch die Mangan-Dotierung wurde keine Veränderung des Ethen:Propen-Verhältnisses bewirkt. **K50** (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01) erzielte ein Verhältnis von 1.1:1, welches identisch dem undotierten Katalysator **K19** (Si/Al = 2.6/1) ist, aus dem **K50** hergestellt wurde (siehe Kapitel 4.7.2.2).

Die Mangan-Dotierung senkte den Umsatz von 89 % (**K19** (Si/Al = 2.6/1)) auf 44 %. Die Ethen- und Propenselektivitäten wurden von 29 % auf 42 % bzw. von 29 % auf 38 % erhöht. Die Selektivitäten für Ethan und Propan wurden beide stark reduziert, wohingegen die *i*-Butan-, *n*-Butan und Butenselektivitäten durch die Mangan-Dotierung alle leicht erniedrigt wurden.

#### 4.7.4.8. Lanthan-dotierter ZSM-34 Katalysator K51 (Si/Al/La = 2.3/1/0.01)

Katalysator **K51** (Si/Al/La = 2.3/1/0.01) wurde durch Lanthan-Dotierung von **K19** (Si/Al = 2.6/1) hergestellt. **K51** (Si/Al/La = 2.3/1/0.01) deaktivierte vollständig nach 150 min aktiver Laufzeit. Der Umsatz stieg während der Katalyse nach 60 min auf ein Maximum von 47 % und fiel dann innerhalb der nächsten 60 min auf Werte unter 5 % ab, bevor er ganz deaktivierte. Durch die Lanthan-Dotierung wurde der Umsatz von 89 %, beim undotierten **K19** (Si/Al = 2.6/1), auf somit 47 % abgesenkt.

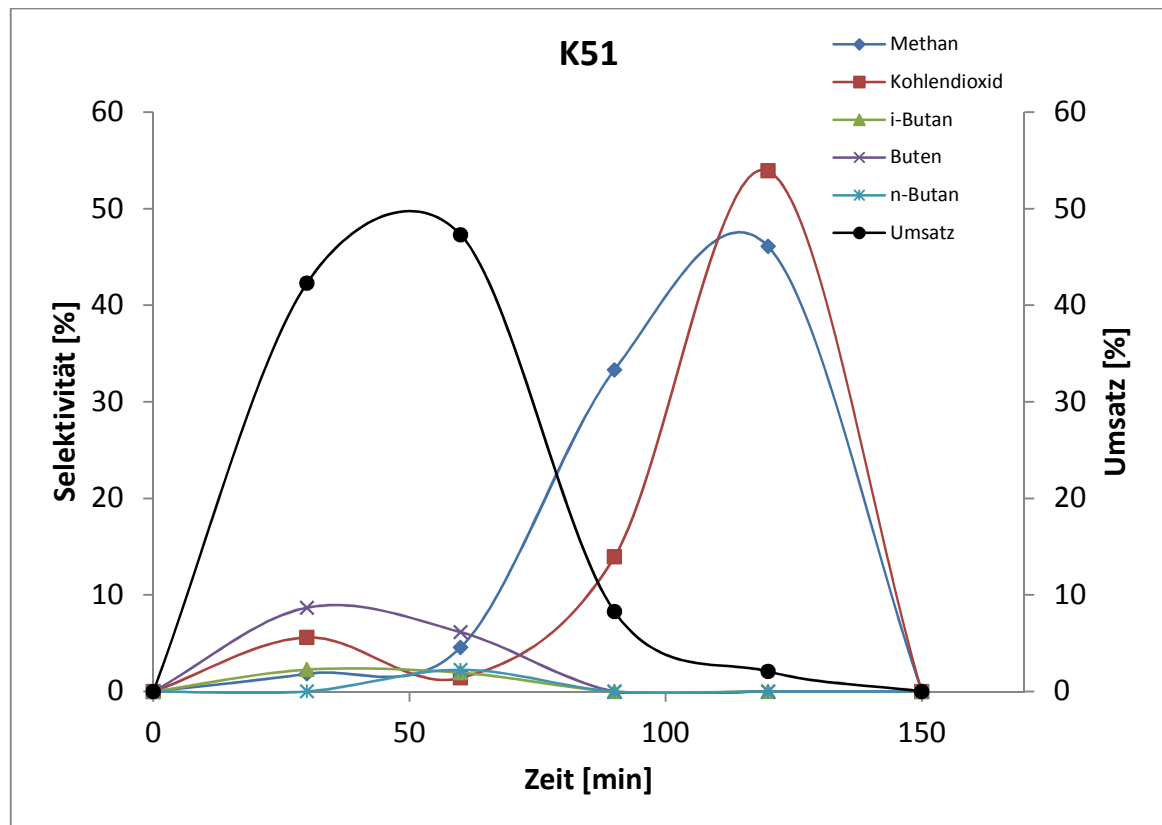
Die Ethen- und Propenselektivitäten stiegen während der Katalyse auf Maxima von 34 % nach 60 min bzw. 39 % nach 30 min. Beide Selektivitäten fielen nach Erreichen ihrer Maxima stetig ab. Die Ethanselektivität stieg nach 30 min innerhalb von 60 min auf 3 %, fiel dann allerdings genauso schnell wieder auf 0 % ab. Die Propanselektivität fiel nach 90 minütiger Reaktionszeit ebenfalls auf 0 % ab (siehe Abbildung 74).



**Abbildung 74:** Vergleich der Selektivitäten für Ethen, Ethan, Propen und Propan, sowie der Umsatz von DME an **K51** (Si/Al/La = 2.3/1/0.01).



Die Methan- und Kohlendioxidselektivitäten stiegen vom Start an erst langsam und dann sehr steil auf die Maxima von 44 % bzw. 54 % nach 120 min. Die *i*-Butan-, *n*-Butan- und Butenselektivitäten stiegen innerhalb von 30 min auf die jeweiligen Maxima von 2 % (Butane) und 9 % (Buten) an und sanken dann rasch gegen 0 %. Methan und Kohlendioxid wurden erst dann mit hohen Selektivitäten erhalten, wenn der Katalysator nur noch niedrige Umsätze von <5 % lieferte (siehe Abbildung 75).



**Abbildung 75:** Vergleich der Selektivitäten für Methan, Kohlendioxid, *i*-Butan, Buten und *n*-Butan, sowie der Umsatz von DME an **K51** (Si/Al/La = 2.3/1/0.01).

Die Lanthan-Dotierung bewirkte ähnlich der Mangan-Dotierung keine Veränderung des Ethen:Propen-Verhältnisses. **K51** (Si/Al/La = 2.3/1/0.01) erzielte ein Verhältnis von 1.1:1, welches identisch ist zum undotierten Katalysator **K19** (Si/Al = 2.6/1) aus dem er hergestellt wurde (siehe Kapitel 4.7.2.2 und 4.7.4.7).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Lanthan-Dotierung eine Umsatzerniedrigung erwirkt wurde. Es wurden Selektivitätserhöhungen von Ethen und

Propen um 6 bzw. 10 % detektiert. Die anderen erhaltenen Werte differierten um wenige Prozent, außer die *i*-Butan- und *n*-Butanselektivitäten die sich um 8 % bzw. 7 % erniedrigten.

#### 4.7.4.9. Iridium-dotierter ZSM-34 Katalysator K52 (Si/Al/Ir = 2.3/1/0.01)

Die Iridium-Dotierung des Katalysators **K19** (Si/Al = 2.6/1) führte zu einer kompletten Deaktivierung des Katalysators. Schon nach 60 minütiger Laufzeit fand kein Umsatz am Katalysator mehr statt.

**Tabelle 11:** Auflistung der Selektivitäten für Produktgase der katalytischen Umsetzung von DME an **K52** (Si/Al/Ir = 2.3/1/0.01).

Produktgas	Selektivität [%]
Methan	20
Kohlendioxid	12
Ethen	6
Ethan	5
Propen	36
Propan	15
<i>i</i> -Butan	0
Buten	6
<i>n</i> -Butan	0

Ein Vergleich des Katalysators **K19** (Si/Al = 2.6/1) mit dem mit Iridium dotierten **K52** (Si/Al/Ir = 2.3/1/0.01) ist somit nicht möglich. **K52** (Si/Al/Ir = 2.3/1/0.01) besteht nur aus einer einzigen Messreihe bei t=30 min. Am nächsten Messpunkt bei t=60 min lag der Katalysator schon vollkommen deaktiviert vor.

#### 4.7.4.10. Diskussion der Ergebnisse der Versuche an dem dotierten ZSM-34 Katalysator

Zusammenfassend ließ sich feststellen, dass die Cobalt-, Mangan- und Lanthan-Dotierungen an den ZSM-34 Katalysatoren die Umsätze im Vergleich zum undotierten Katalysator **K19** (Si/Al = 2.6/1) um 40 – 50 % verringerten. Diese Dotierungen führten zudem zu keinerlei Veränderung hinsichtlich der Lebensdauer der einzelnen

Katalysatoren. Eine Veränderung trat beim Betrachten der Ethen- und Propenselektivitäten auf, so bewirkte die Cobalt-Dotierung eine Erhöhung um 11 % für Ethen und 5 % für Propen. Ähnlich verhielt es sich für die Mangan-Dotierung, die bei beiden Selektivitäten im Vergleich zur Cobalt-Dotierung noch einmal eine Verbesserung brachte. So erzielte der Mangan-dotierte Katalysator **K50** (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01) eine Selektivitätserhöhung von 13 % für Ethen und 9 % für Propen im Vergleich zum undotierten System **K19** (Si/Al = 2.6/1) (siehe Kapitel 4.7.2.2). Die Lanthan-Dotierung bewirkte eine Verbesserung für die Ethenselektivität von 5 % und für Propen um 10 %. Für alle drei dotierten Katalysatoren konnte in dem Maße wie die Ethen- bzw. Propenselektivitäten zunahmten, eine Abnahme der Ethan- bzw. Propanselektivität detektiert werden. Die Iridium-Dotierung hingegen zeigte eine vollständige deaktivierende Wirkung auf den undotierten Katalysator. Sie reduzierte die Zeitdauer bis zur Deaktivierung auf ein Viertel des undotierten Systems. Ebenso zeigte sie eine Erniedrigung der Propenselektivität, sowie eine Erhöhung der Nebenprodukte, wie Methan, Kohlendioxid, Ethan und Propan. Einzig die Selektivität für Ethen konnte für den einzigen möglichen Messpunkt um 7 % im Vergleich zum undotierten Katalysator verbessert werden. Das Ethen:Propen-Verhältnis konnte leicht durch die Cobalt-Dotierung verändert werden. Es konnte ein Verhältnis von 1.2:1 erzielt werden, wohingegen die Mangan- und Lanthan-Dotierung keine Veränderung erbrachte. Durch keine Dotierung konnte ein stationärer Zustand während der Katalyse erreicht werden. Die einzelnen Selektivitäten laufen jeweils auf ein Maximum zu und fallen sofort nach dessen Erreichen ab.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine kontinuierlich betriebene Laboranlage zur katalytischen Dehydratisierung von Dimethylether zu leichten Olefinen, speziell Ethen und Propen aufgebaut. Um ein effizientes Screening einer Vielzahl an Katalysatoren in einem kurzen Zeitintervall zu ermöglichen, wurde diese so konzipiert, dass ein schneller Katalysatorwechsel möglich war. Um eine direkte Prozessanalytik der entsprechenden Katalyseprodukte, die flüssig und gasförmig waren, zu ermöglichen, wurde die Prozessanalytik direkt in die Laboranlage integriert. Die kontinuierlich betriebene Laboranlage wurde erfolgreich in Betrieb genommen und wurde bei Reaktionstemperaturen von bis zu 600 °C, Atmosphärendruck und einer maximalen Durchflussmenge von 200 ml<sub>N</sub>/min betrieben.

Als potentielle Katalysatoren wurden klein- und mittelporige Zeolithe auf Basis von Silizium- und Aluminiumoxiden, die mittels hydrothormaler Synthese hergestellt wurden, gewählt. Sie wurden einem Aktivitäts- und Selektivitätsscreening in der Anlage unterzogen. Als Benchmark für einen mittelporigen Katalysator wurde ZSM-5 benutzt. Es wurde versucht, den Katalysator mittels zweier verschiedener Synthesewege, im basischen bzw. pH-neutralen Medium, herzustellen. Die Synthese bei basischen pH-Werten (pH = 9) lieferte die erfolgsversprechenderen Katalysatoren und wurde folglich in dieser Arbeit eingesetzt.

Die Wahl der kleinporigen Katalysatoren fiel auf ZSM-34 und SSZ-13. Beide Katalysatoren wurden erfolgreich hergestellt, wobei im Falle von SSZ-13 durch Variation der als Edukt eingesetzten Aluminiumquelle die Aufreinigung erleichtert werden konnte. Eine ebenfalls durchgeführte Variation der Siliziumquelle zeigte, dass die Ausbeute an Katalysator durch die Nutzung von Levasil AS-40 erhöht werden kann. Zwei eingesetzte Template (*N,N,N*-Trimethyl-1-adamantamonium-Iodid, *N*-Methyl-3-quinuclidinium-Iodid) führten bei der Zeolithsynthese zu identischen Ergebnissen.

Die kleinporigen Katalysatoren wurden mit Cobalt, Mangan, Lanthan und Iridium dotiert.

Nach Herstellung der unterschiedlichen Katalysatoren wurden diese charakterisiert und deren Aktivität bestimmt. Die Charakterisierung erfolgte mittels Untersuchungen der Säurestärken mit  $\text{NH}_3$ -TPD-Messungen und Bestimmung der Lewis und Brönsted sauren Zentren. Im Fall von undotierten ZSM-5 und ZSM-34 konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Katalysatoren mit den größten Anteilen an Lewis sauren Zentren die größte katalytische Aktivität aufwiesen. Diese lagen bei der Aktivitätsmessung im Temperaturbereich zwischen 110 und 200 °C. Für die kleinporigen SSZ-13 Katalysatoren wurde dieser Zusammenhang nicht gefunden.

Die Cobalt-Dotierungen führten bei beiden kleinporigen Katalysatoren (ZSM-34 und SSZ-13) zu einer geringen Reduzierung der Lewis sauren Zentren und somit einer Erniedrigung der Säurestärke. Dahingegen wurde mittels Mangan-, Lanthan- und Iridium-Dotierung eine Erhöhung der Anzahl der Lewis sauren Zentren und somit deren Aktivität erhalten.

Bei einem Vergleich der hergestellten ZSM-5 Katalysatoren in der kontinuierlichen Laboranlage zeigten die Systeme mit dem größten Anteil an Lewis sauren Zentren einen konstanten und hohen DME-Umsatz von über 80 %. Zudem konnten Standzeiten von über 2300 Minuten erreicht werden. Die Ethenbildung der aktiveren Systeme lag bei etwa 15 %; die Bildung von Propen dominierte und wurde in Bereichen von 37 % und 48 % gefunden.

Bei Einsatz eines ZSM-5 Katalysators wurden weder Methan, Kohlendioxid noch Ethan im Produktgemisch nachgewiesen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass ein Anstieg der Propenselektivität zu einem gleichzeitigen Abfall der Propanselektivität führt. Ein ähnliches Verhalten wurde für *i*-Butan, *n*-Butan und Buten gemessen. Ein Sinken der Selektivität für *i*-Butan hatte ein Ansteigen der beiden anderen  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe zur Folge.

Bei Versuchen mit den undotierten, synthetisierten ZSM-34 Katalysatoren zeigte sich, dass deren Standzeit in der Laboranlage mit steigendem Si:Al-Verhältnis abnahm. Die Standzeit halbierte sich bei der Verzehnfachung des Siliziumanteils in der Zusammensetzung, und der damit korrespondierenden Reduzierung der Lewis sauren Zentren. Derselbe Trend wurde beim Umsatz von DME an den Katalysatoren, der Ethen-,

Ethan- sowie Propenselektivität gefunden. Die Deaktivierung der Katalysatoren durch Verkokung zeigte einen ähnlichen Verlauf. Einzig die Methanselectivität verhielt sich entgegen dem obigen Trend und stieg mit steigendem Si:Al-Verhältnis.

Zusätzlich wurde an einem ZSM-34 Katalysator eine Regeneration der kleinporigen Katalysatoren durch Luftoxidation durchgeführt. Anschließender Einsatz des Katalysators in der Laboranlage bestätigte die erfolgreiche Regeneration durch Erhalt eines identischen Produktspektrums.

Mittels katalytischer Versuche am undotierten Katalysator SSZ-13 konnte gezeigt werden, dass die Elementzusammensetzung, und damit korrespondierende Säurestärke, einen Einfluss auf das Produktspektrum ausübt. So zeigte der Katalysator mit dem kleinsten Si:Al-Verhältnis von 1.5:1 eine schwächere Aktivität als die beiden Katalysatoren mit einem Si:Al-Verhältnis von 5.5:1. Bei den Laborversuchen kristallisierten sich sowohl in Bezug auf die Katalysatorstandzeit, als auch die Ethen- und Propenselektivitäten dieselben Trends heraus. Die beiden Systeme mit demselben Si:Al-Verhältnis unterschieden sich durch ihre gemessene Säurestärke, wobei einer der beiden eine etwa doppelt so hohe Säurestärke aufwies. Der Katalysator mit der höheren Säurestärke erwies sich als der weniger aktive Katalysator. Dies stand im Gegensatz zu den mittelporigen Katalysatortypen ZSM-5 und kleinporigen ZSM-34.

Versuche, bei denen die Reaktionstemperatur für die Umsetzung von DME an einem SSZ-13 Katalysator variiert wurde, führten zu der Erkenntnis, dass mit sinkender Temperatur die Katalysatorlaufzeit der kleinporigen Katalysatoren zwar verlängert werden kann, der Umsatz allerdings abnimmt. Die Deaktivierung des Katalysators kann somit durch Wahl der Temperatur verlangsamt werden. Allgemein ließ sich jedoch beobachten, dass sich mit dem Absenken der Reaktionstemperatur die Ethenselektivität nur marginal veränderte, die Propenselektivität hingegen stark absank. Mit dem Sinken der Selektivität für Propen kam zudem ein direkter Anstieg der Propanbildung einher.

Beim Vergleichen der Selektivitäten für Ethen und Propen zeigte sich, dass mit dem eingesetzten mittelporigen Katalysator ZSM-5 bevorzugt Propen gebildet wird, wohingegen die kleinporigen Katalysatoren ZSM-34 und SSZ-13 die Ethenbildung begünstigen.

Eine erfolgreiche Erhöhung des Ethen- und Propenanteils im Produktspektrum konnte durch Cobalt-, Mangan- und Lanthan-Dotierungen des ZSM-34 Katalysators erreicht werden.

So ist es gelungen, durch eine Cobalt-Dotierung eine Erhöhung der Ethenbildung um 11 %, sowie eine Erhöhung der Propenselektivität um 5 %, bezogen auf den undotierten Katalysator, zu erreichen. Die Nebenprodukte Ethan und Propan konnten hiermit ebenfalls auf ein Drittel bzw. die Hälfte reduziert werden. Die Mangan-Dotierung bewirkte eine Erhöhung der Ethen- bzw. Propenselektivität um 13 bzw. 9 %, wohingegen eine Lanthan-Dotierung eine Erhöhung der Selektivität für Ethen von 5 % bzw. 10 % in Bezug auf Propen bewirkte. In dem Maße wie die Ethen- bzw. Propenselektivitäten zunahm, wurden die Ethan- und Propanbildungen reduziert. Ein Vergleich der Ethen:Propen-Verhältnisse der undotierten ZSM-34 Katalysatoren zu den dotierten ZSM-34 Katalysatoren zeigte, dass die Cobalt-Dotierung das Ethen:Propen-Verhältnis leicht in Richtung der Ethenselektivität verbesserte. Die Mangan- und Lanthan-Dotierungen bewirkten keine Veränderung.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Cobalt- und Mangan-Dotierung des Katalysators ZSM-34 bevorzugt die Ethenselektivität erhöhte, wohingegen die Lanthan-Dotierung verstärkt die Propenselektivität erhöhte. Die katalytischen Umsätze und die Laufzeiten der jeweiligen Katalysatoren wurden durch die beschriebenen Dotierungen reduziert. Somit muss für jeden Einzelfall der Katalyse zwischen Reaktivität, Selektivität und Standzeit abgewogen werden.

Im Fall der SSZ-13 Systeme wurde unterschiedliches Verhalten durch Dotierung festgestellt, wobei zwei verschiedene Cobalt-Dotierungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an SSZ-13 Systemen durchgeführt wurden. Beide Dotierungen zeigten eine reduzierende Wirkung in Bezug auf die gewünschten Ethen- und Propenselektivitäten (2 % Erniedrigung). Der Umsatz konnte hingegen leicht erhöht werden. Im Gegensatz dazu konnte mittels Lanthan- und Iridium-Dotierungen die Katalysatorstandzeit, bezogen auf die undotierte Variante, stark erhöht werden. Die erhöhte Katalysatorlaufzeit war allerdings mit einer Erniedrigung der Ethen- und Propenselektivitäten verbunden. Die Mangan-Dotierung lieferte die effizientesten Katalysatoren. Neben einer starken Verlängerung der Katalysatorlaufzeit (bis zu 420 min)

bewirkte die Mangan-Dotierung zudem eine Erhöhung der Ethen- und Propenselektivitäten auf ein Maximum von 57 bzw. 41 %.

Im Gegensatz zu den dotierten ZSM-34 Katalysatoren verbesserten die Dotierungen an den SSZ-13 Katalysatoren die Ethen:Propen-Verhältnisse. Die Mangan-Dotierungen bewirkten eine Erhöhung der Ethen:Propen-Verhältnisse von 1.5:1 (für den undotierten Katalysator) auf 2.4:1. Weniger stark ausgeprägt erhöhte die Lanthan-Dotierung das Verhältnis auf 2:1, sowie die Cobalt-Dotierung auf 1.7:1.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass durch Dotierungen an den SSZ-13 Katalysatoren die Standzeiten der Katalysatoren erhöht wurden. Mit Mangan-Dotierungen ist es gelungen, eine erhöhte Standzeit mit einer erkennbaren Umsatzsteigerung, sowie einer Selektivitätserhöhung für Ethen und Propen zu kombinieren. Die Cobalt-, Mangan- und Lanthan-Dotierungen erhöhten außerdem die Verhältnisse der Ethen- und Propenselektivitäten und ermöglichten so eine vermehrte Produktion von Ethen.

In anschließenden Arbeiten sollten weitere Versuche mit Dotierungen an beiden kleinporigen Katalysatoren durchgeführt werden. Im Falle des ZSM-34 sollte das Hauptaugenmerk auf eine weitere Reduktion des Siliziumanteils im Zeolithen gelegt werden, um eine Verlängerung der Katalysatorstandzeit zu erwirken. Bei weiteren Versuchen an SSZ-13 Systemen sollten die Versuche mit Mangan-Dotierungen intensiviert werden.

Alternativ wäre es interessant zu sehen, ob durch Metall-Dotierung von Zeolithen eine mögliche Absenkung der Reaktionstemperatur mit gleichbleibender katalytischer Aktivität einhergeht.

Eine weitere Möglichkeit die Aktivität und die Laufzeit des Katalysators entscheidend zu erhöhen, wäre die Durchführung der Katalyse in einem Fließbettreaktor um der schnellen Deaktivierung des Katalysators entgegenzuwirken.



## 6. Abkürzungsverzeichnis

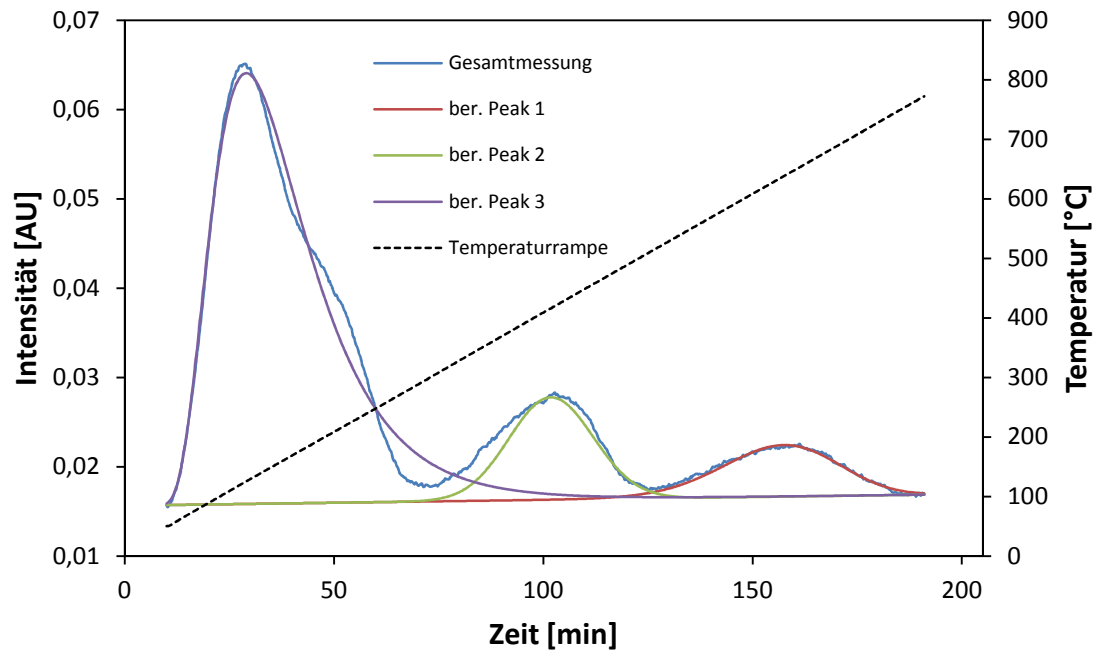
AA	<u>A</u> llgemeine <u>A</u> rbeitsvorschrift
AES	<u>A</u> tom <u>e</u> missionsspektrometrie
BET	spezifische Oberfläche nach der BET-Methode
DME	<u>D</u> imethyle <u>t</u> her
DTG	<u>D</u> imethyl ether- <u>t</u> o- <u>g</u> asoline (Dimethylether zu Benzin)
DTO	<u>D</u> imethyl ether- <u>t</u> o- <u>o</u> lefins (Dimethylether zu Olefinen)
DTS	<u>D</u> imethyl ether- <u>t</u> o- <u>s</u> ynfuel (Dimethylether zu Benzin)
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie
EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
<i>et al.</i>	und andere
g	Gramm
GC	<u>G</u> as <u>c</u> hromatographie
GCMS	<u>G</u> as <u>c</u> hromatographie mit gekoppeltem <u>M</u> assens <u>s</u> pektrometer
h	Stunde
ICP	<u>I</u> nductively <u>C</u> oupled <u>P</u> lasma (Induktiv gekoppelte Plasmaanalyse)
MeOH	Methanol
MFC	<u>m</u> ass <u>f</u> low <u>c</u> ontroller (Massendurchflußregler)
MFI	<u>m</u> ordenite <u>f</u> ramework <u>i</u> nverted
min	Minute
ml	Milliliter
mmID	<u>M</u> illim <u>e</u> ter <u>I</u> nnend <u>u</u> rchmesser
MOGD	<u>M</u> obil <u>o</u> lefin- <u>t</u> o- <u>g</u> asoline- <u>a</u> nd- <u>d</u> istillate
mol	Mol
MTO	<u>M</u> ethanol- <u>t</u> o- <u>o</u> lefins (Methanol zu Olefinen)
MTG	<u>M</u> ethanol- <u>t</u> o- <u>g</u> asoline (Methanol zu Treibstoffen)
MTH	<u>M</u> ethanol- <u>t</u> o- <u>h</u> ydrocarbons (Methanol zu Kohlenwasserstoffe)
PE	<u>P</u> oly <u>e</u> thylen
PP	<u>P</u> oly <u>p</u> ropylen

---

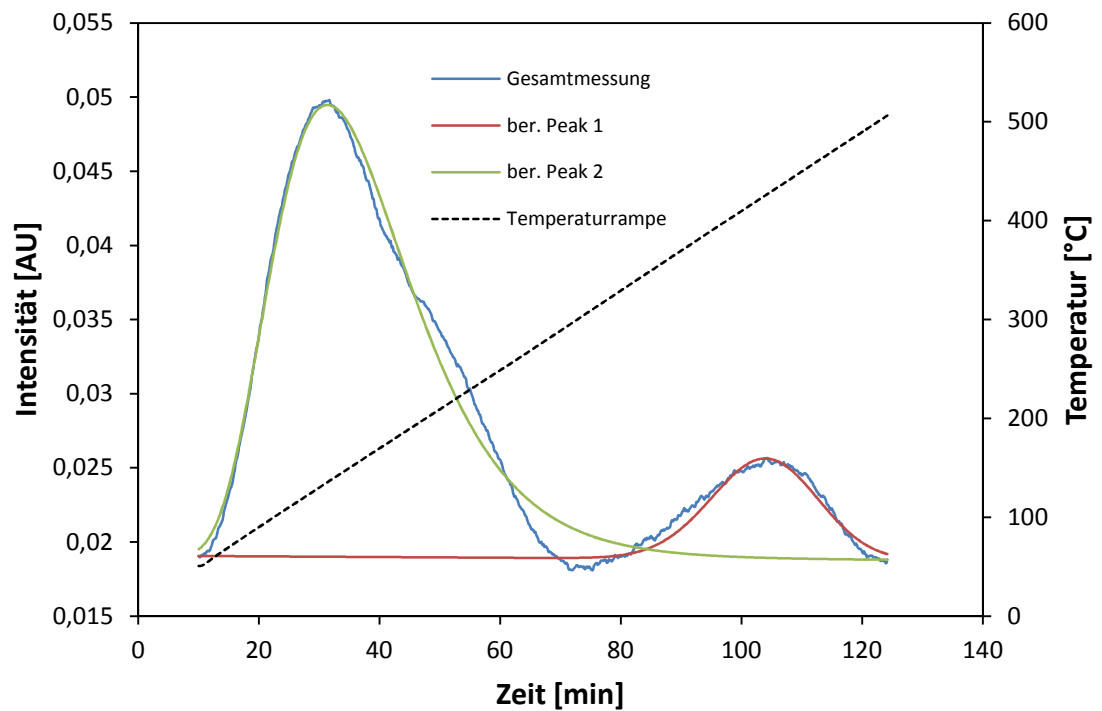
PS	<u>P</u> o <u>l</u> y <u>s</u> t <u>y</u> r <u>o</u> l
PTFE	<u>P</u> o <u>l</u> y <u>t</u> e <u>t</u> r <u>a</u> f <u>l</u> u <u>o</u> r <u>e</u> t <u>h</u> y <u>l</u> e <u>n</u>
PVC	<u>P</u> o <u>l</u> y <u>v</u> i <u>n</u> yl <u>c</u> h <u>l</u> o <u>r</u> i <u>d</u>
REM	<u>R</u> a <u>s</u> t <u>e</u> r <u>e</u> l <u>e</u> k <u>t</u> r <u>o</u> n <u>e</u> n <u>m</u> i <u>k</u> r <u>o</u> s <u>k</u> o <u>p</u> i <u>e</u>
RFA	<u>R</u> ö <u>n</u> t <u>g</u> e <u>n</u> f <u>l</u> u <u>o</u> r <u>e</u> s <u>z</u> e <u>n</u> z <u>a</u> n <u>a</u> l <u>y</u> s <u>e</u>
RT	<u>R</u> a <u>u</u> m <u>t</u> e <u>m</u> p <u>e</u> r <u>a</u> t <u>u</u> r
TEOS	<u>T</u> e <u>t</u> r <u>a</u> e <u>t</u> h <u>y</u> l <u>o</u> r <u>t</u> h <u>o</u> s <u>i</u> l <u>i</u> c <u>a</u> t
TPABr	<u>T</u> e <u>t</u> r <u>a</u> p <u>r</u> o <u>p</u> yl <u>a</u> m <u>m</u> o <u>n</u> i <u>u</u> m <u>b</u> r <u>o</u> m <u>i</u> d
TPAOH	Tetrapropylammoniumhydroxid
TPD	<u>T</u> e <u>m</u> p <u>e</u> r <u>a</u> t <u>u</u> r <u>p</u> r <u>o</u> g <u>r</u> a <u>m</u> m <u>i</u> e <u>r</u> t <u>e</u> <u>D</u> e <u>s</u> o <u>r</u> p <u>t</u> i <u>o</u> n
XRD	<u>X</u> - <u>R</u> ay <u>D</u> iffraction (Röntgenpulverdiffraktometrie)

## 7. Anhang

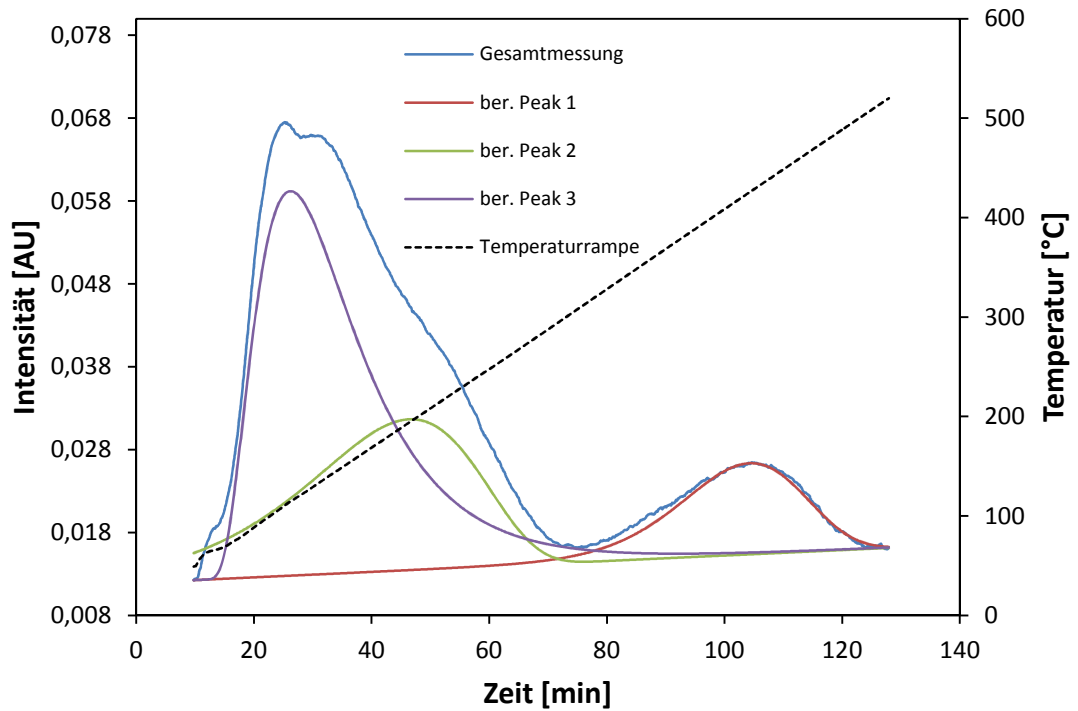
### Auflistung der gemessenen $\text{NH}_3$ -TPD-Spektren:



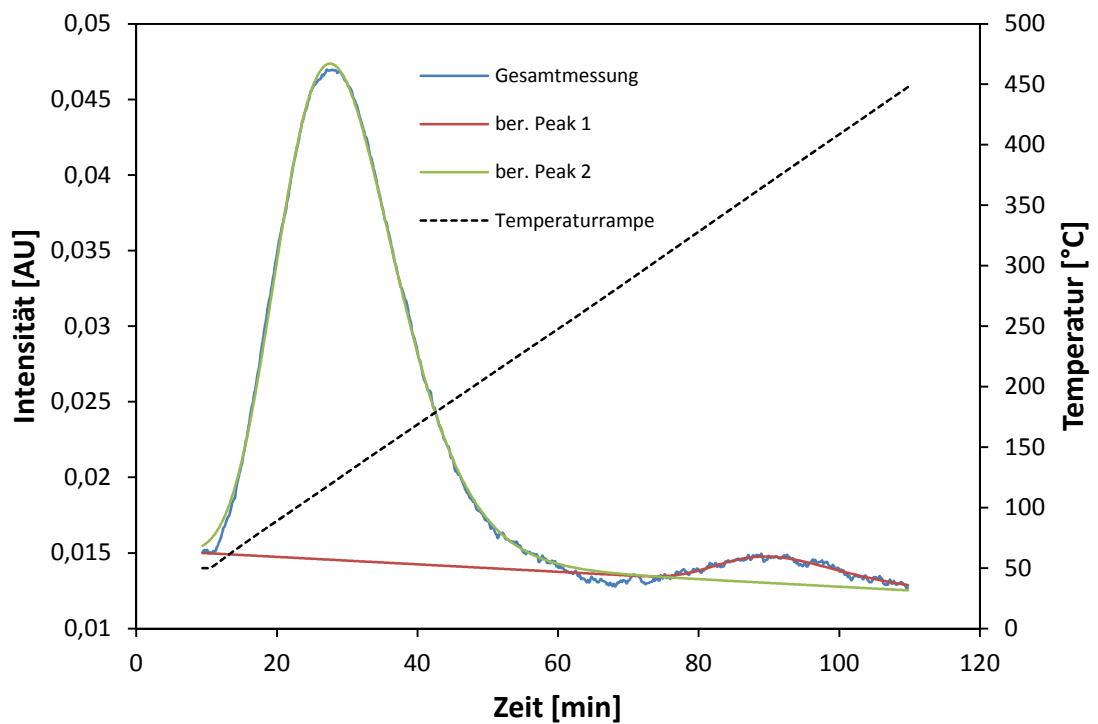
### $\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K07 (Si/Al = 50/1).



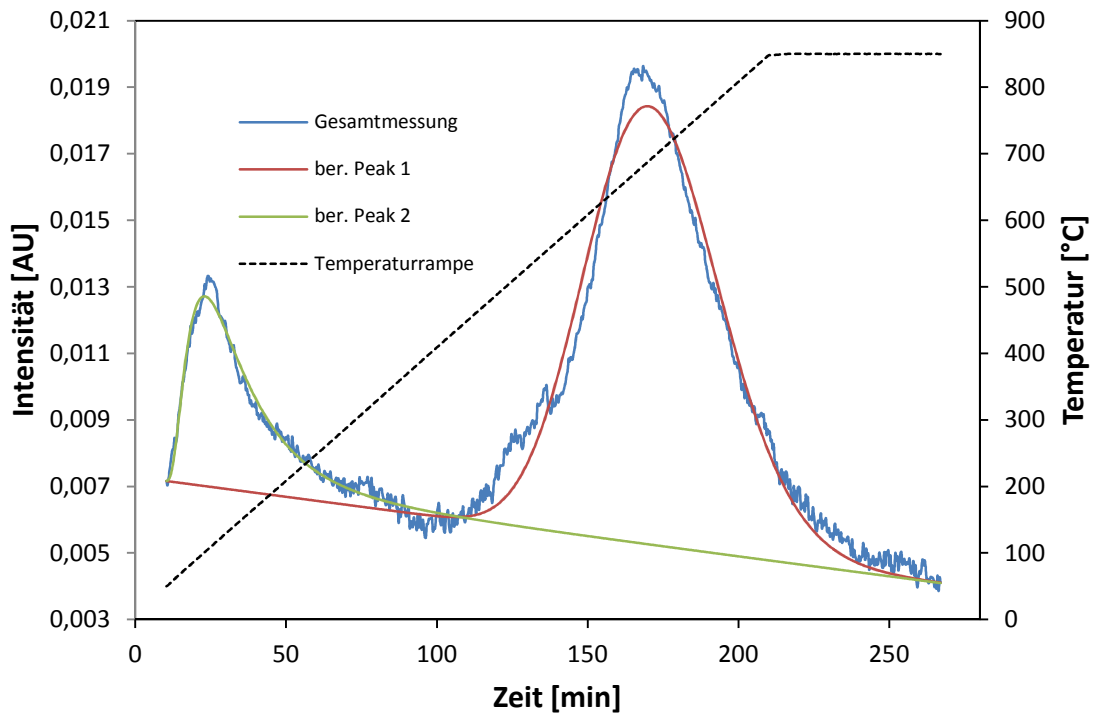
### $\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K10 (Si/Al = 90/1).



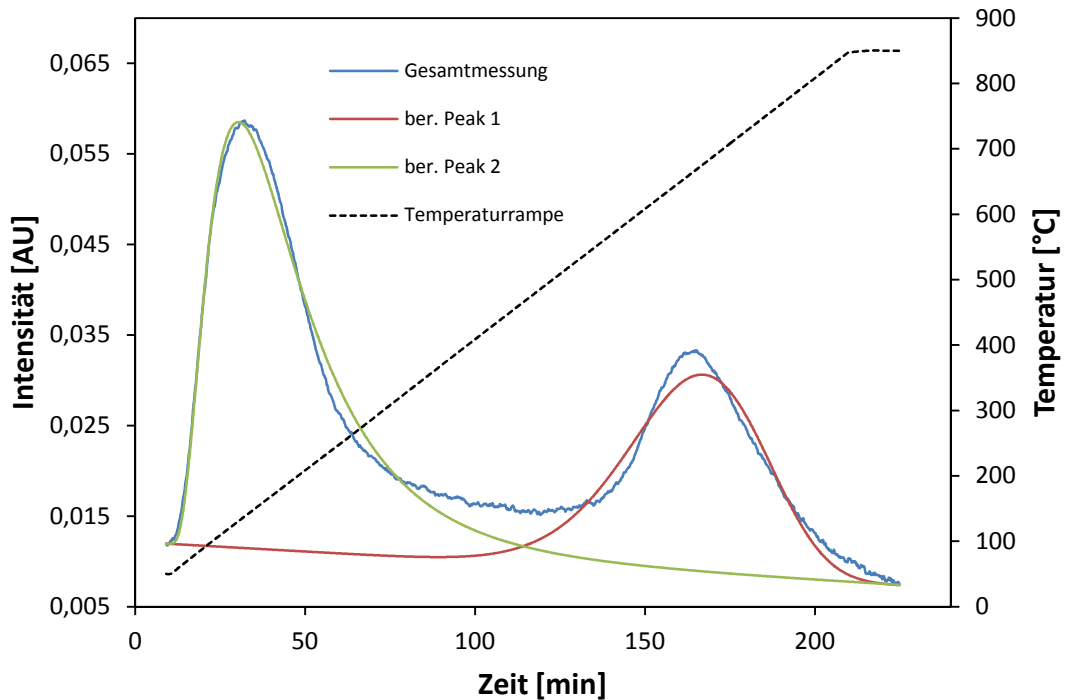
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K11 (Si/Al = 60/1).



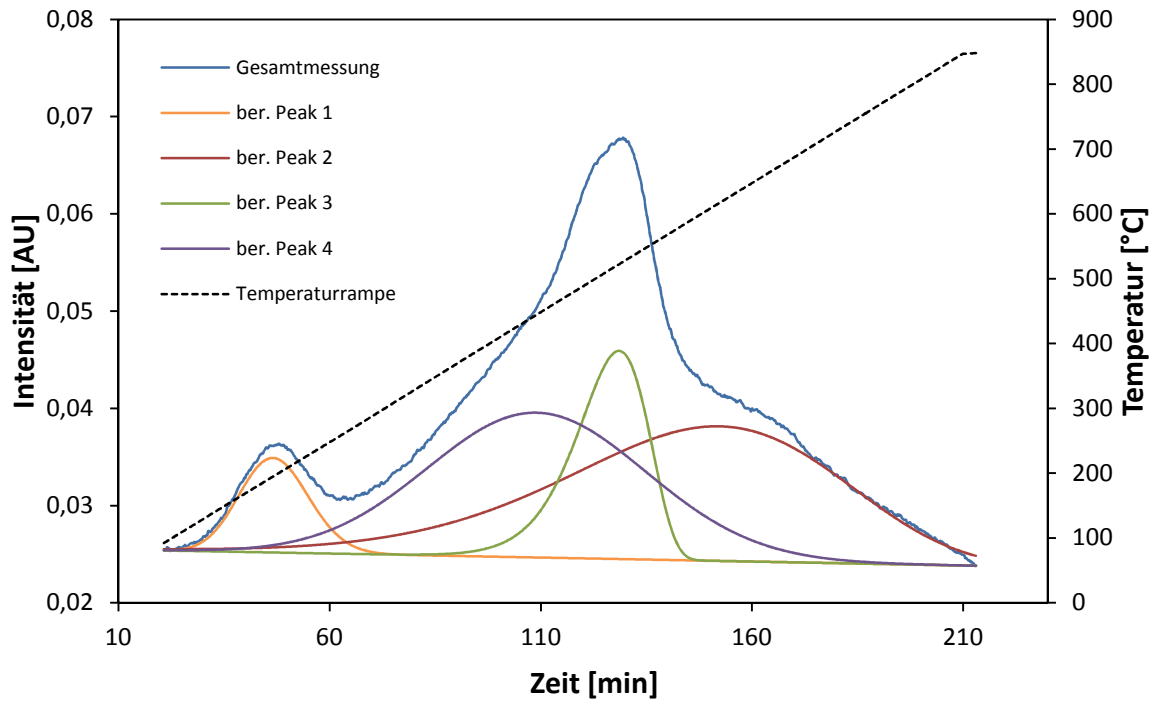
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K12 (Si/Al = 100/1).



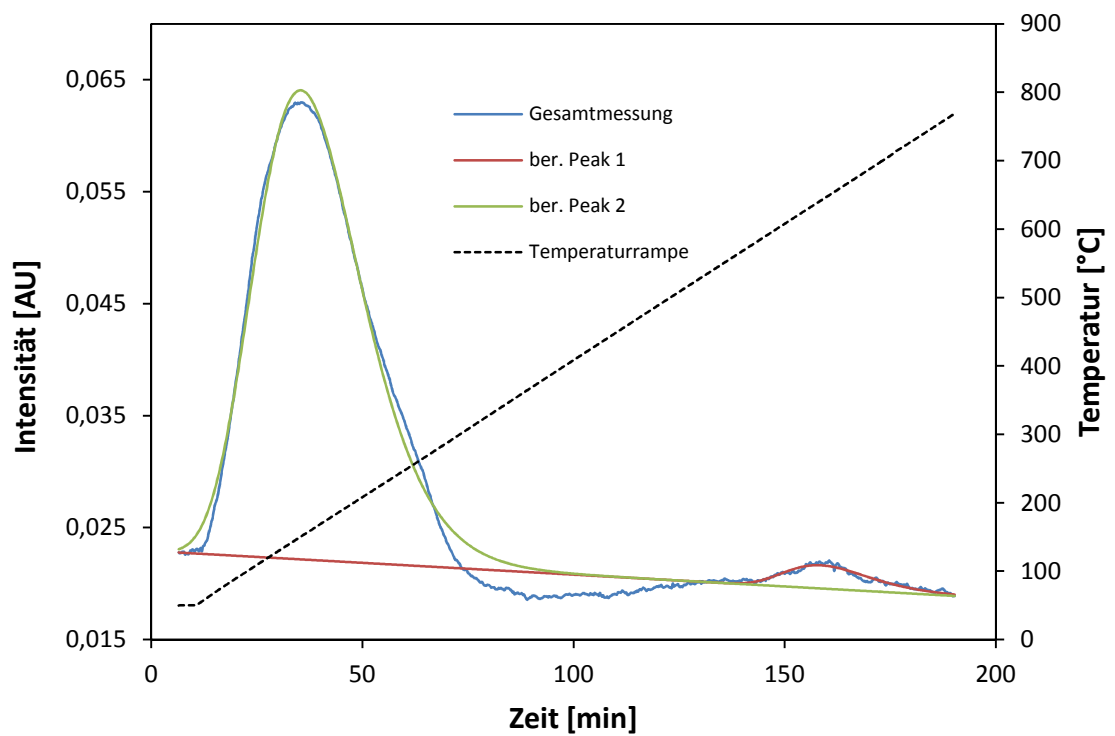
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K17 (Si/Al = 1.8/1).



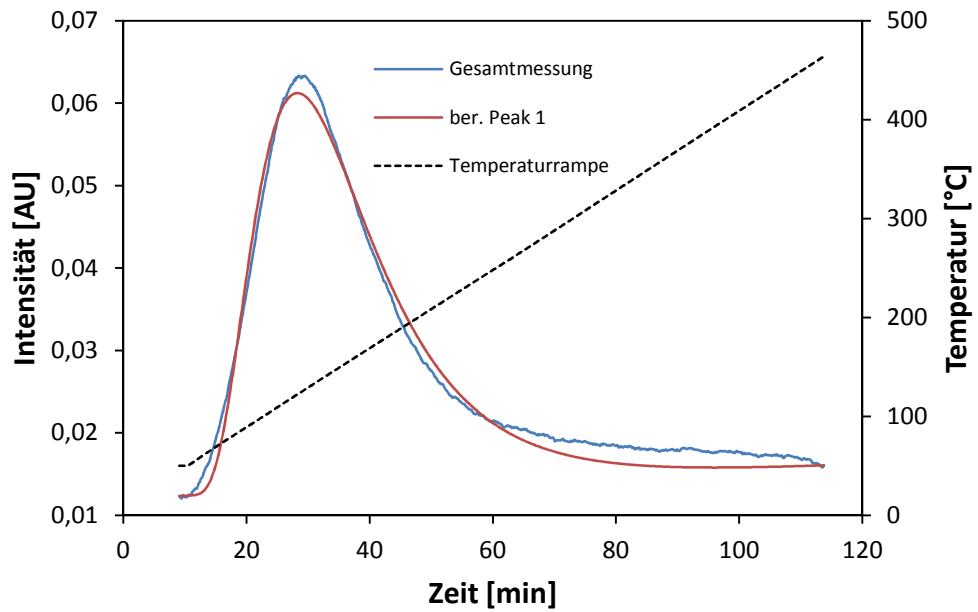
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K18 (Si/Al = 2/1).



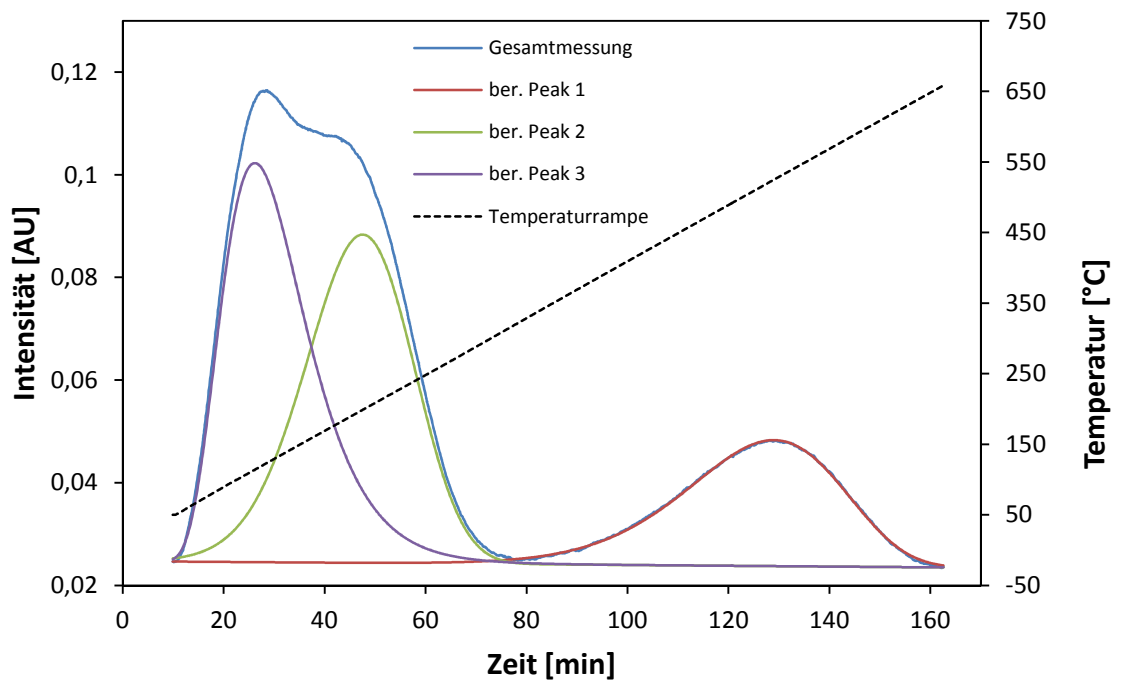
$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K19 (Si/Al = 2.6/1).



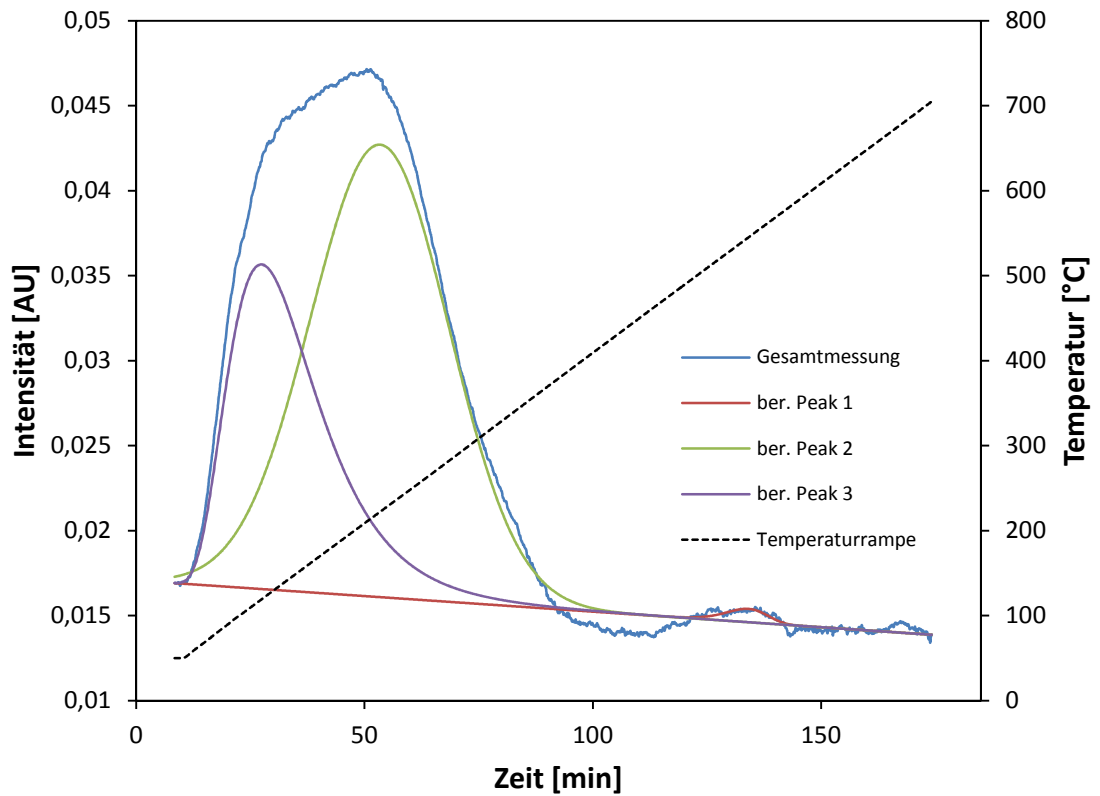
$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K21 (Si/Al = 11.5/1).



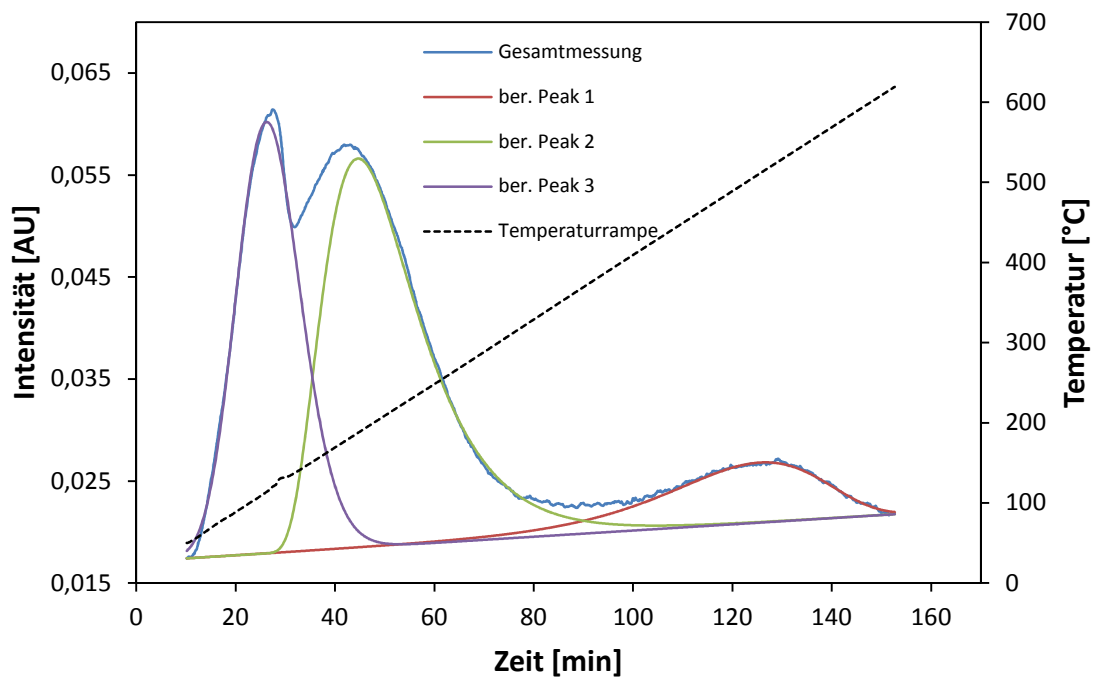
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K22 (Si/Al = 25/1).



NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K23 (Si/Al = 1.5/1).

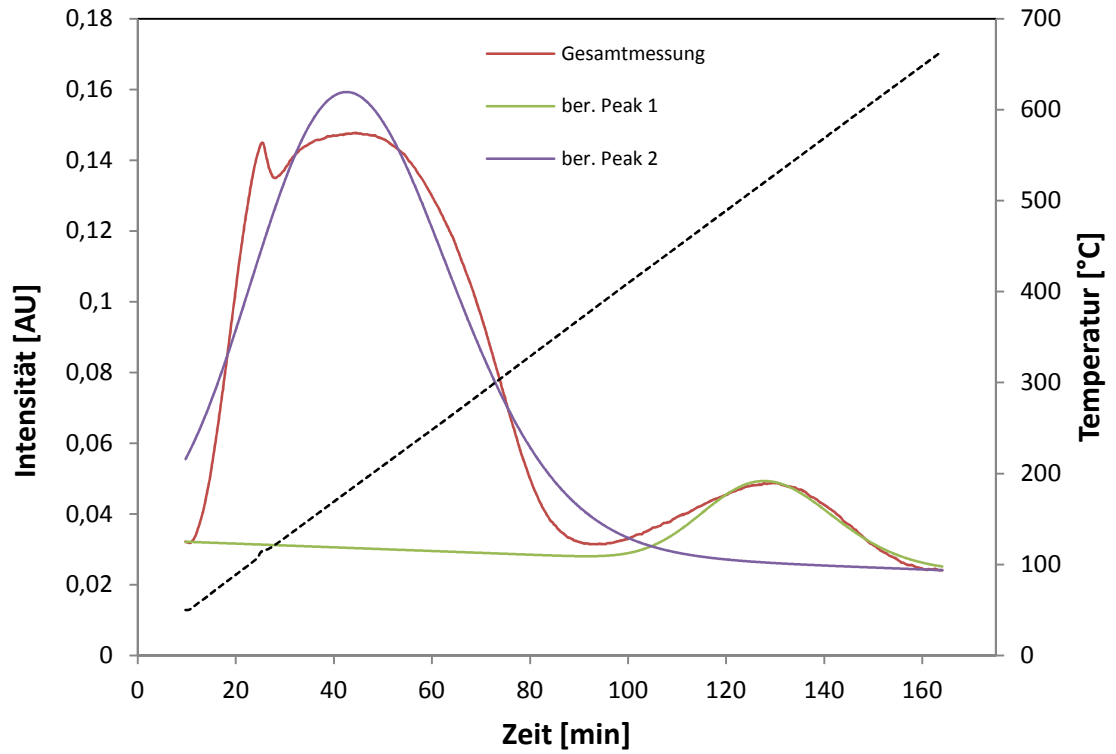


$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K25.

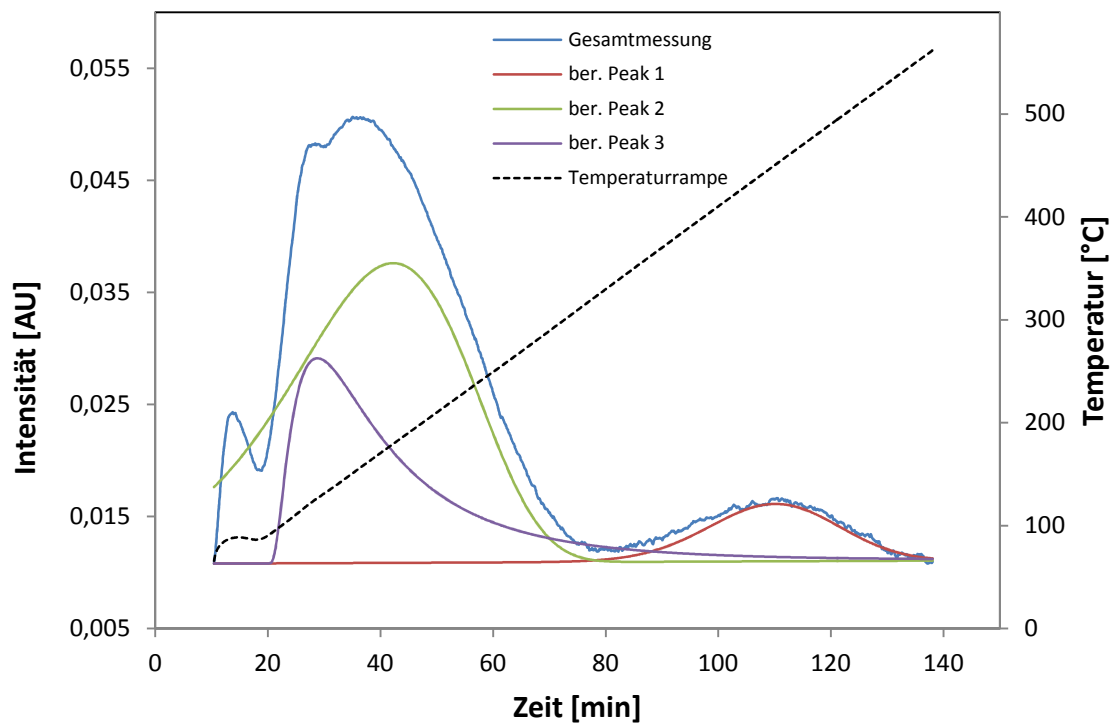


$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K26 (Si/Al = 5.5/1).

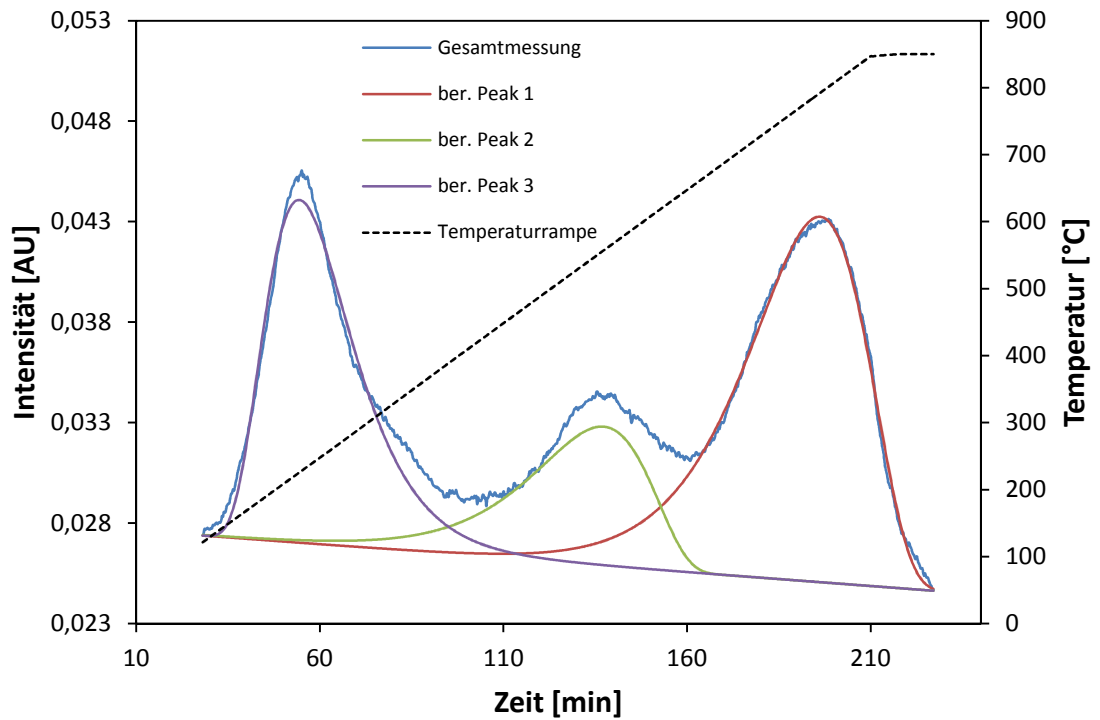




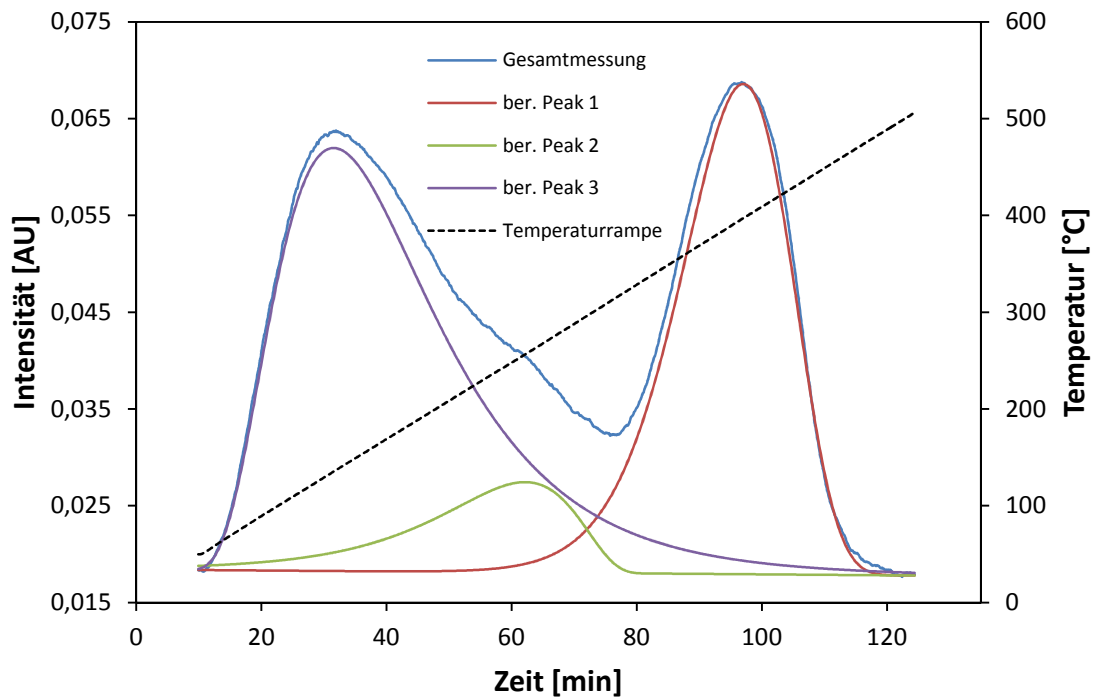
$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K27 (Si/Al = 5.5/1).



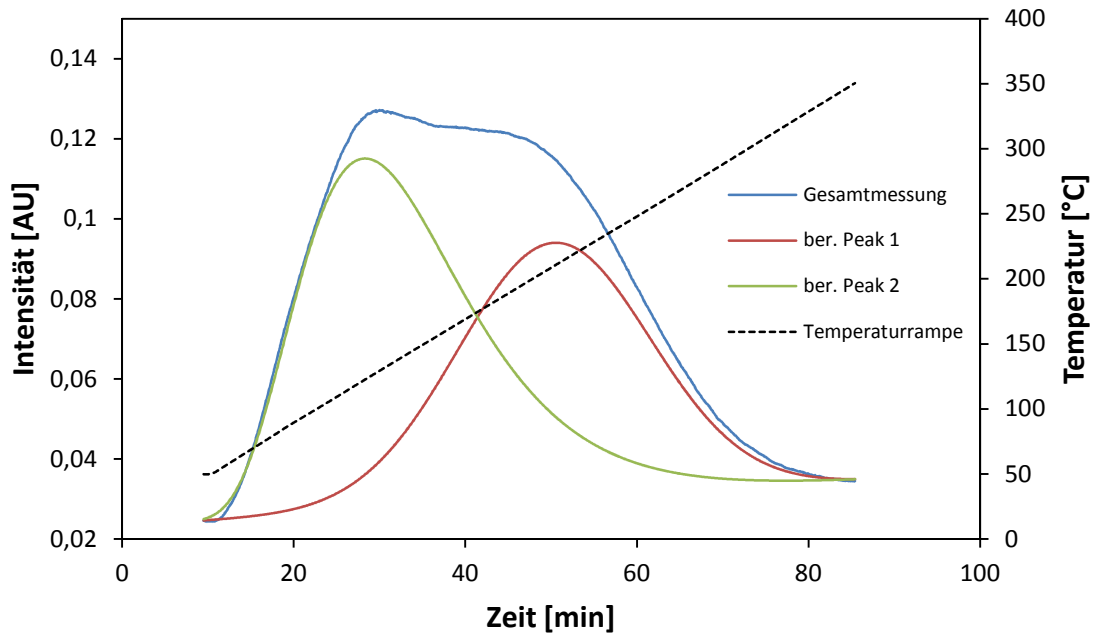
$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K28 (Si/Al = 7/1).



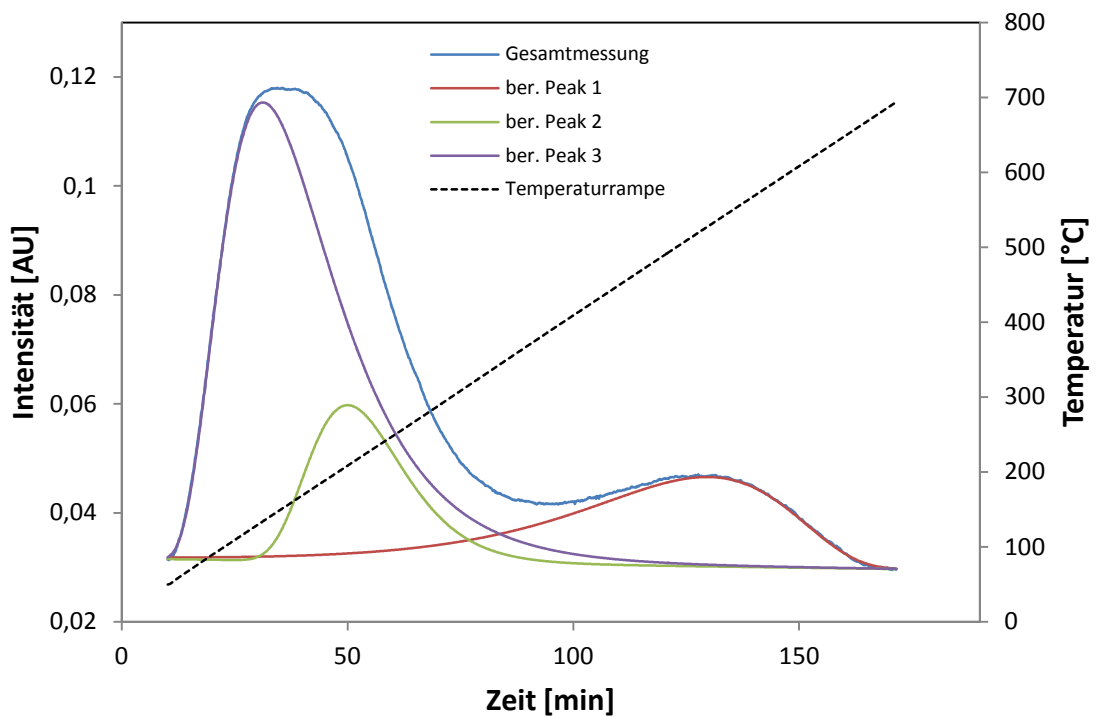
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K37 (Si/Al/Co = 5.8/1/0.09).



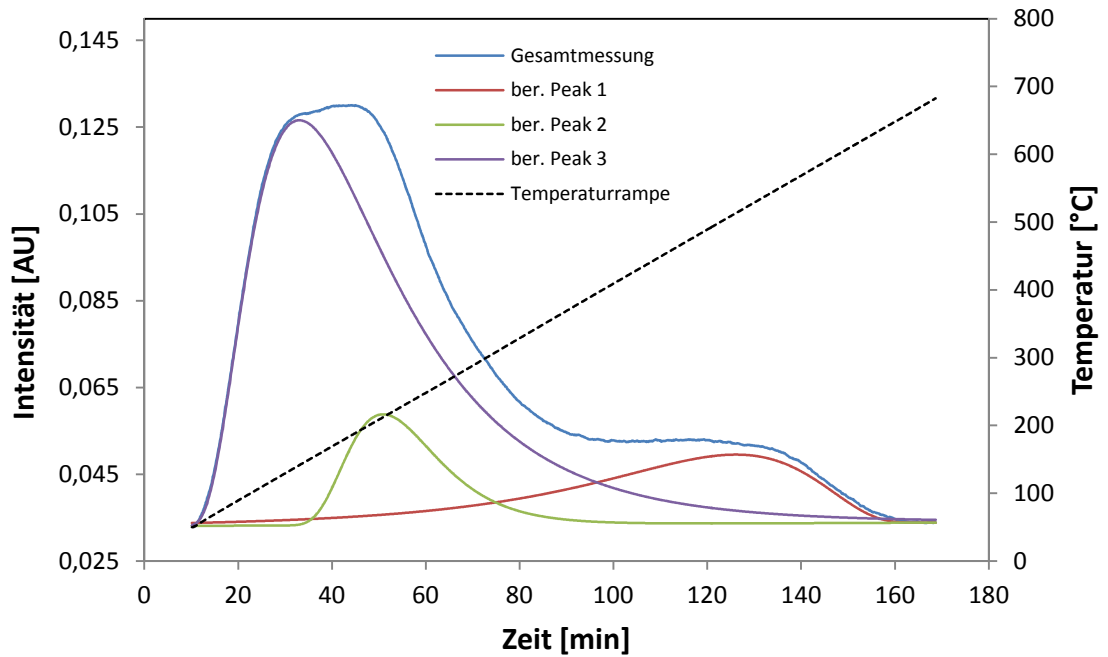
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K38 (Si/Al/Co = 6/1/21).



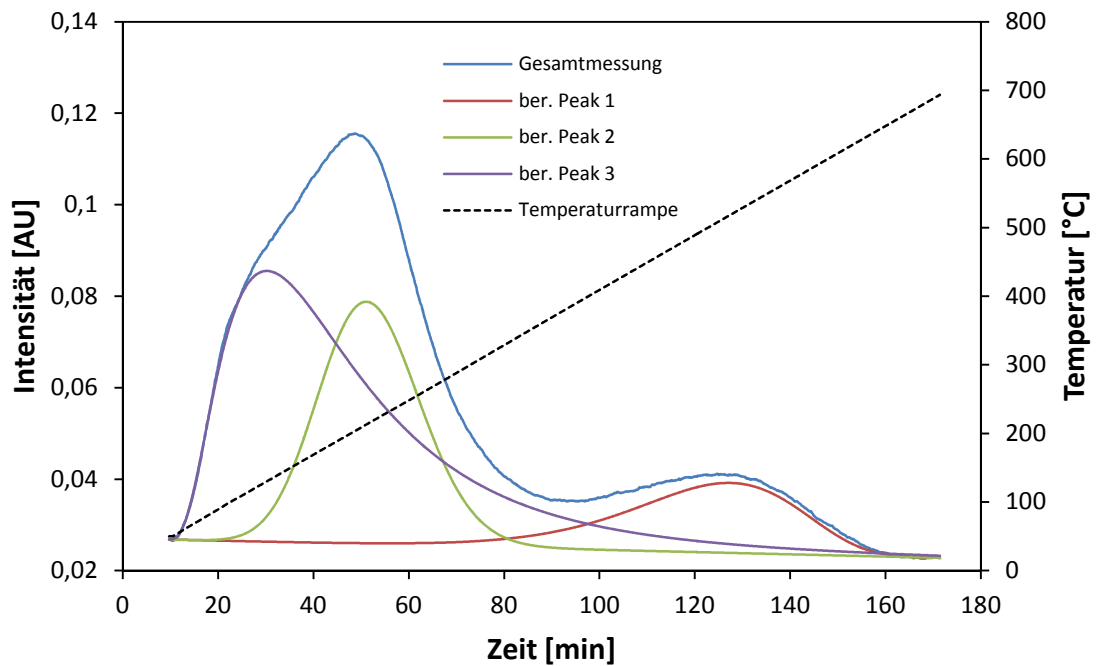
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K40 (Si/Al/Co = 5.8/1/0.1).



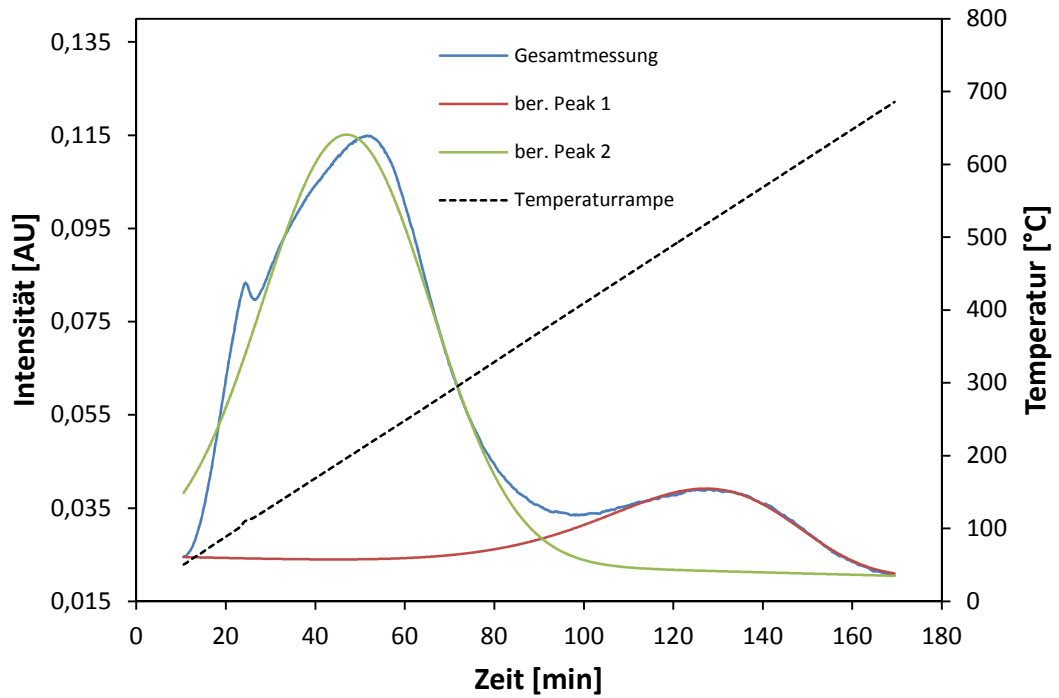
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K41 (Si/Al/Co = 6/1/0.25).



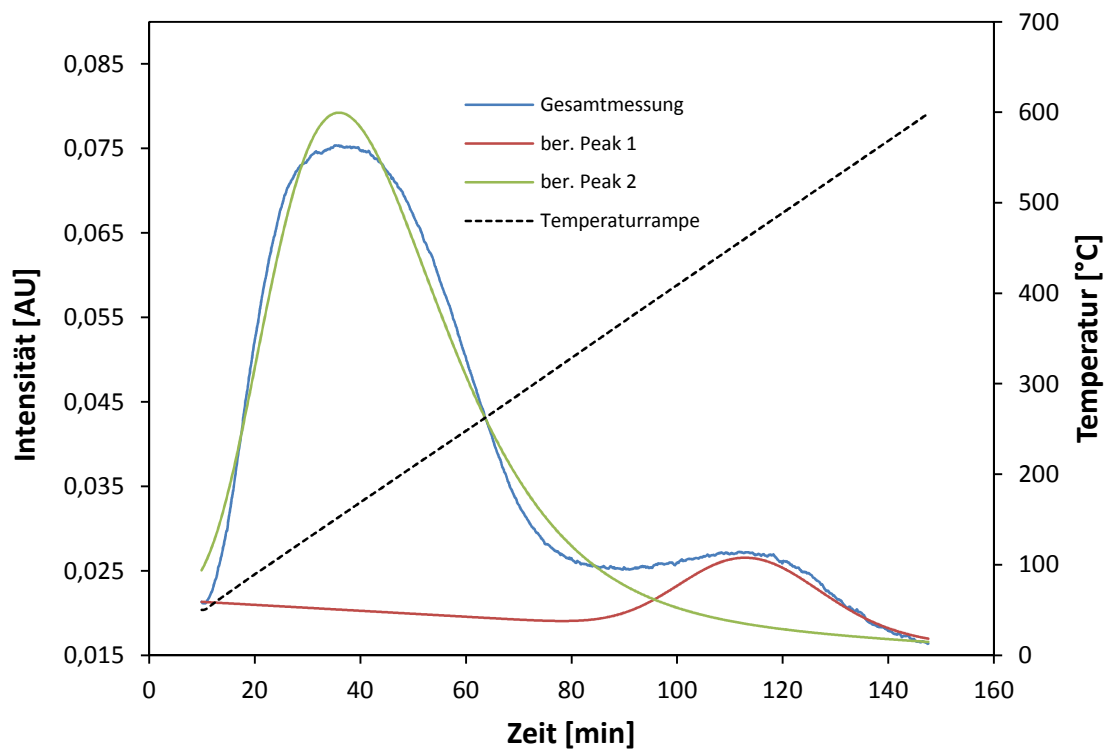
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K42 (Si/Al/Mn = 7/1/0.45).



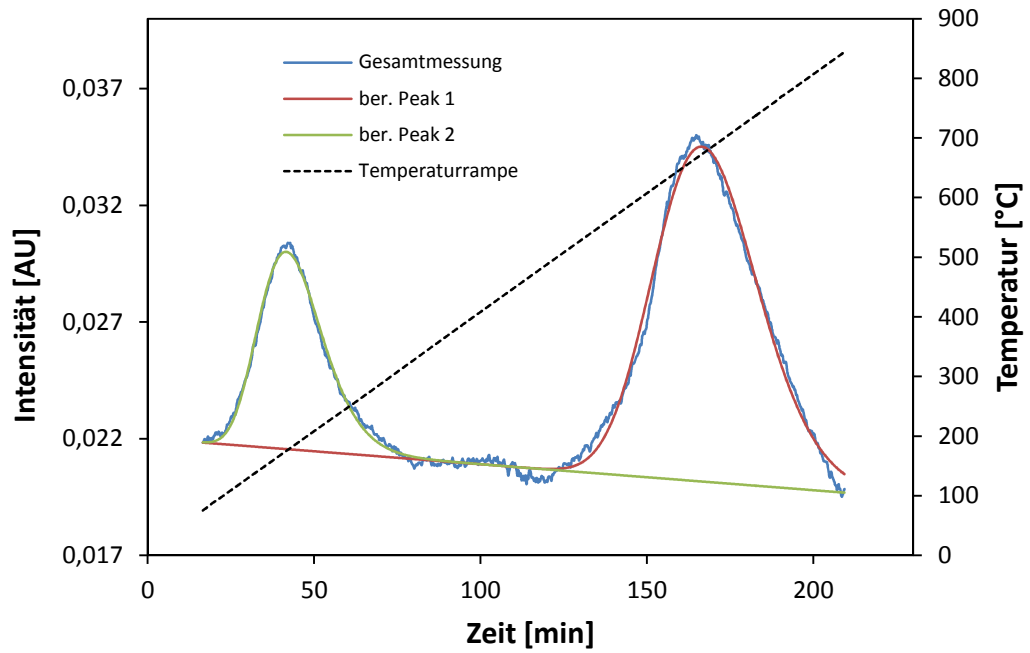
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K43 (Si/Al/Mn = 7/1/0.37).



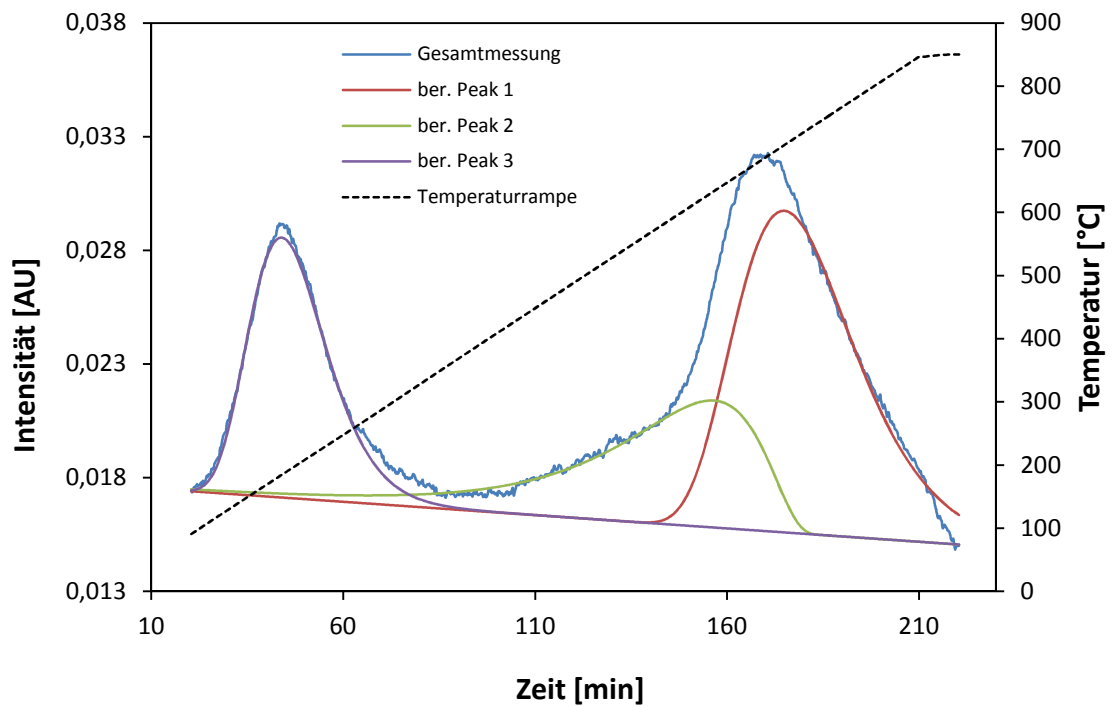
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K44 (Si/Al/Mn = 7/1/0.38).



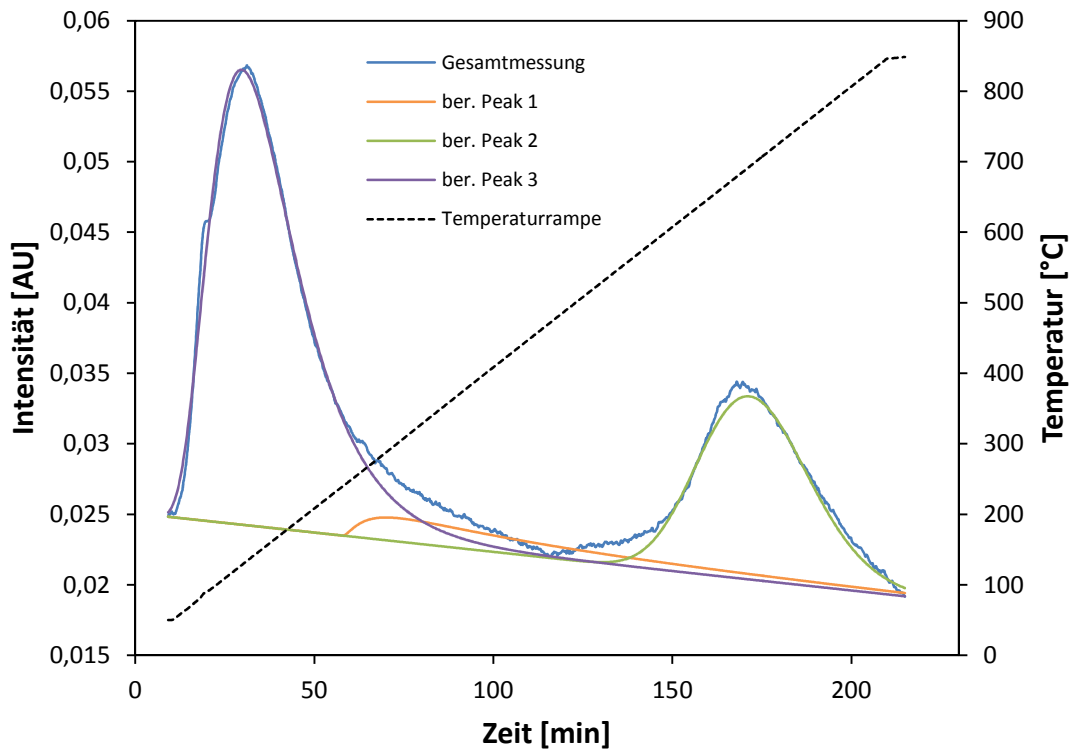
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K45 (Si/Al/La = 7/1/0.27).



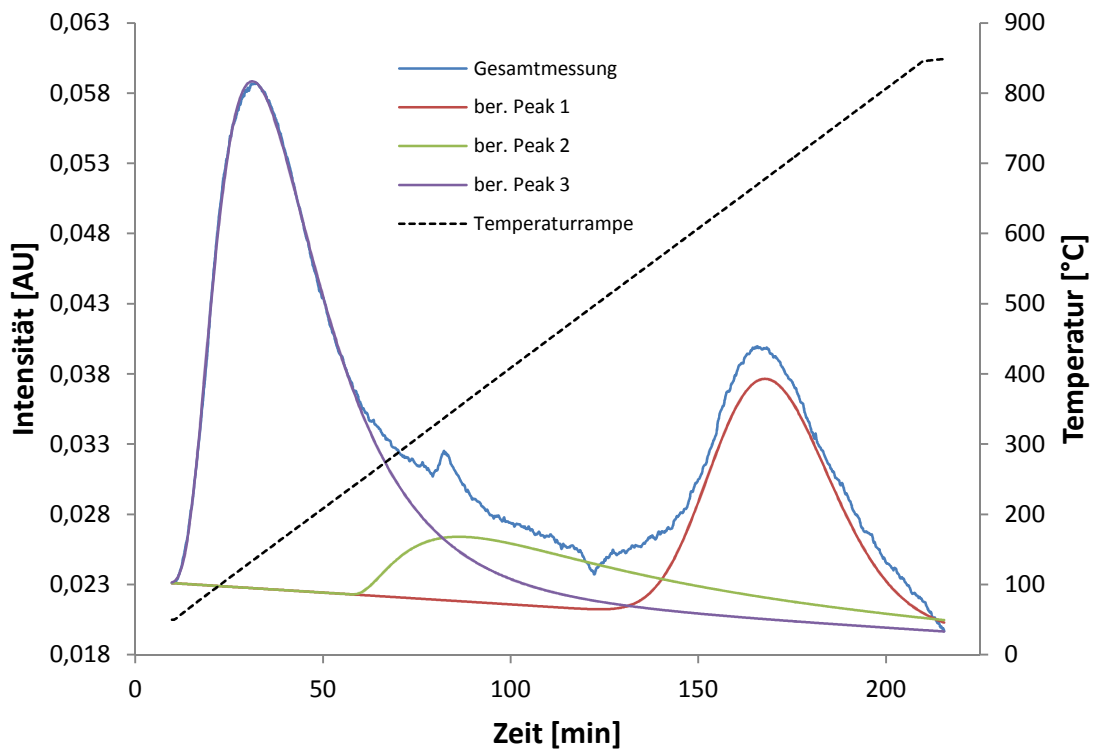
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K49 (Si/Al/Co = 2.3/1/0.01).



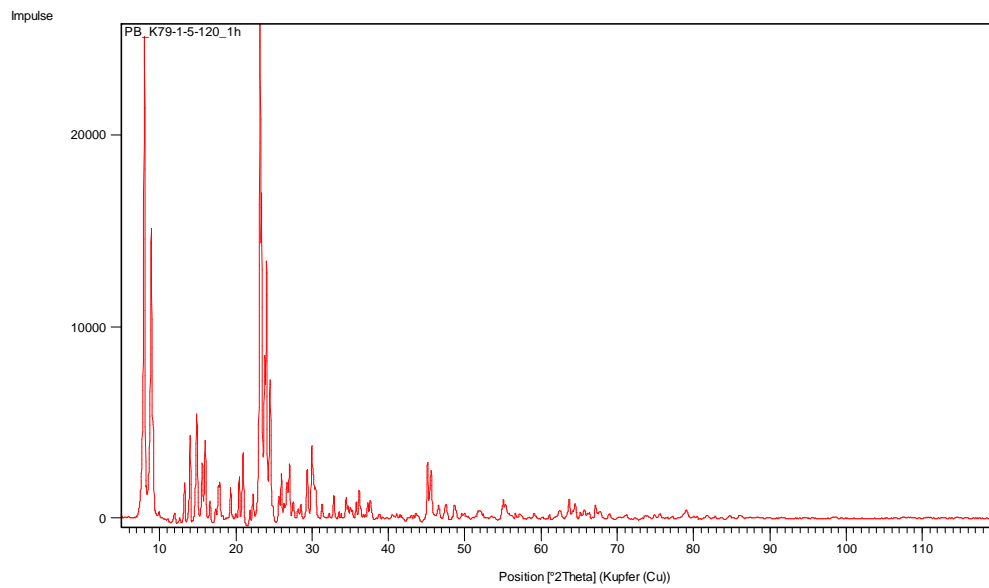
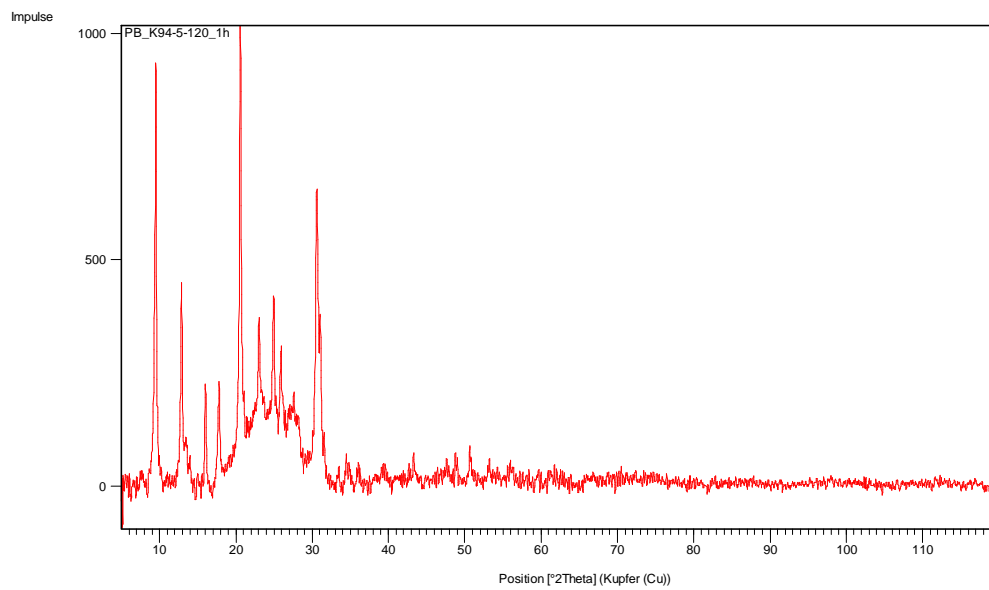
NH<sub>3</sub>-TPD zur Säurestärkebestimmung von K50 (Si/Al/Mn = 2.3/1/0.01).



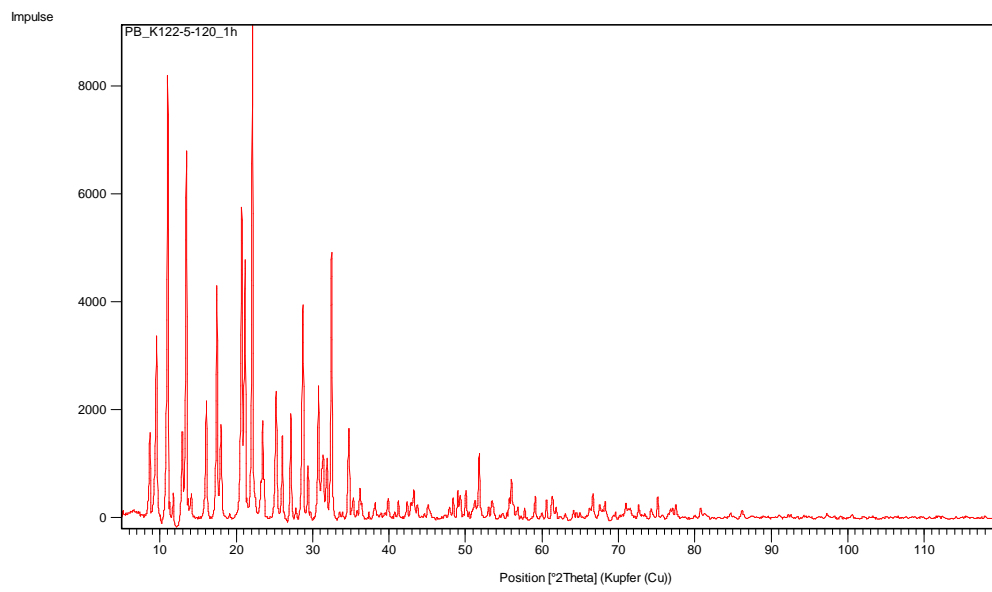
$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K51 (Si/Al/La = 2.3/1/0.01).



$\text{NH}_3$ -TPD zur Säurestärkebestimmung von K52 (Si/Al/Ir = 2.3/1/0.01).

**Auflistung der gemessenen NH<sub>3</sub>-TPD-Spektren:****XRD-Spektrum eines ZSM-5 Katalysators****XRD-Spektrum eines ZSM-34 Katalysators**





**XRD-Spektrum eines SSZ-13 Katalysators**

## 8. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- <sup>2</sup> M. Baerns, A. Behr, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- <sup>3</sup> E. de Smet, L. Hendrickx, W. Verwimp, M. Verheijen, P. Allemeersch, E. Vanzeir, F. Jacobs, Y. Daniels, K. Storms, *WO Patent 2013004781A1*, **2013**.
- <sup>4</sup> C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, *Science* **2010**, 327, 1627-1627.
- <sup>5</sup> M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 126-135.
- <sup>6</sup> A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- <sup>7</sup> F.W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 23-24, 2456-2467.
- <sup>8</sup> The Catalyst Group Resources „Intelligent Report“ **2008** BASF Schätzungen.
- <sup>9</sup> H. Bode, *Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- <sup>10</sup> G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 11, 1258-1266.
- <sup>11</sup> H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer Verlag, Berlin, **2005**.
- <sup>12</sup> A. Behr, A. Kleyensteiber, U. Hartge, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 3, 201-213.
- <sup>13</sup> D. Fan, D.-J. Dai, H.-S. Wu, *Materials* **2013**, 6, 101-115.
- <sup>14</sup> A. Behr, D.W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Springer Spektrum Verlag, Heidelberg, **2010**.
- <sup>15</sup> H.-G. Elias, *Makromoleküle: Industrielle Polymere und Synthesen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- <sup>16</sup> <http://www.chemicalonline.com/doc.mvc/World-Ethylene-Market-To-Cross-160-Million-0001>, Januar **2013**.
- <sup>17</sup> H.-J. Arpe, K. Weissermel, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, **2003**.
- <sup>18</sup> [http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/soh/soh\\_process.html](http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/soh/soh_process.html), Januar **2013**.
- <sup>19</sup> Römpf, *Chemie Lexikon*, CD, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, **1995**.
- <sup>20</sup> [http://www.sasol.com/sasol\\_internet/frontend/navigation.jsp?navid=1&rootid=1](http://www.sasol.com/sasol_internet/frontend/navigation.jsp?navid=1&rootid=1), Januar **2013**.
- <sup>21</sup> M.N. Yakubovich, V.L. Struzhko, P.E. Strizhak, *Theor. Exp. Chem.* **2008**, 44, 2, 121-127.
- <sup>22</sup> V.N. Ipatieff, *Ind. Eng. Chem.* **1935**, 1067-1071.
- <sup>23</sup> R.L. Banks, *US Patent 3696163*, **1972**.
- <sup>24</sup> C.T. O'Connor, M. Kojima, *Catalysis Today* **1989**, 6, 329-349.
- <sup>25</sup> J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- <sup>26</sup> R.A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill Professional, New York City, **2003**.
- <sup>27</sup> C.D. Chang, W.H. Lang, J.A. Silvestri, *US Patent 4062905*, **1977**.
- <sup>28</sup> C.D. Chang, *Catal. Rev.-Sci. Eng* **1984**, 26, 323.
- <sup>29</sup> W.O. Haag, R.M. Lago, P.G. Rodewald, *J. Mol. Catal.* **1982**, 17, 161-169.
- <sup>30</sup> S. Yurchak, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 36, 251-272.
- <sup>31</sup> C.D. Chang, *Catal. Today* **1992**, 13, 103.
- <sup>32</sup> A.A. Avidan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 36, 307-323.
- <sup>33</sup> J. Topp.-Jorgensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 36, 293-306.
- <sup>34</sup> F. Joensen, P-E.H. Nielson, M.D.P. Sorensen, *Biomass Conv. Bioref.* **2011**, 1, 2, 85-90.
- <sup>35</sup> B.V. Vora, T.L. Marker, P.T. Barger, H.R. Nilsen, S. Kvisle, T. Fuglerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 107, 87-98.
- <sup>36</sup> J.Q. Chen, A. Bonzzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Catal. Today* **2005**, 106, 103-107
- <sup>37</sup> <http://www.uop.com/mto-process-flow-scheme>, Januar **2013**.
- <sup>38</sup> F.J. Keil, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 29, 49-66.
- <sup>39</sup> H. Koempel, W. Liebner *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 167, 261.
- <sup>40</sup> J. Sher, C. Van Egmond, *US Patent 20050107651A1*, **2005**.
- <sup>41</sup> B. Arstad, S. Kolboe, *Catal. Lett.* **2001**, 71, 209-212.
- <sup>42</sup> T.L. Marker, *US Patent 20070015947A1*, **2007**.
- <sup>43</sup> W.L. Schinski, *WO Patent 2009032631*, **2009**.
- <sup>44</sup> J.R. Gomes, J.A.R. Cabral, A. de R. Pinho, L.F. Soares de Azevedo, *EP Patent 2130812A1*, **2009**.
- <sup>45</sup> I.E. Maxwell, *WO Patent 2011053166A1*, **2011**.

- <sup>46</sup> M.W. Peters, J.D. Taylor, M.M. Jenni, D.E. Henton, L.E. Manzer, *WO Patent* 2011085223A1, **2011**.
- <sup>47</sup> P. Becker, J. Schröder, R. Ahmad, M. Zimmermann, T. Otto, M. Döring, U. Arnold, *Recent Patents on Chemical Engineering* **2012**, *5*, 75-86.
- <sup>48</sup> U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjorgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2-26.
- <sup>49</sup> T. Fleckenstein, H. Litterer, F. Fetting, *Chem. Ing. Tech.* **1980**, *52*, Nr.10, 816-818.
- <sup>50</sup> Z. Liu, C. Sun, G. Wang, Q. Wang, G. Cai, *Fuel Processing Technology* **2000**, *62*, 161-172.
- <sup>51</sup> J.-H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Appl. Catal. A* **2004**, *264*, 37-41.
- <sup>52</sup> S.N. Khadzhiev, N.V. Kolesnichenko, N.N. Ezhova, *Pet. Chem.* **2008**, *48*, 5, 325-334.
- <sup>53</sup> J.F. Haw, W. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 317-326.
- <sup>54</sup> P.L. Benito, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3991-3998.
- <sup>55</sup> H. Schulz, *Catal. Today* **2010**, *154*, 183-194.
- <sup>56</sup> C. Kern, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 8, 1033-1048.
- <sup>57</sup> G.A. Mills, *Fuel* **1994**, *73*, Nr.8, 1243-1279.
- <sup>58</sup> J. Adler, O. Debus, R. Dippwe, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 9, 1323.
- <sup>59</sup> T.-S. Zhao, T. Takemoto, N. Tsubaki, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 9, 647-650.
- <sup>60</sup> Y. Hirota, K. Murata, M. Miyamoto, Y. Egashira, N. Nishiyama, *Catal. Lett.* **2010**, *140*, 1-2, 22-36.
- <sup>61</sup> M. Stöcker, *Microp. Mesop. Mater.* **1999**, *29*, 3-48.
- <sup>62</sup> D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G.B. Marin, M. Waroquier, *Ind. Eng. Chem.* **2007**, *46*, 8832-8838.
- <sup>63</sup> G.F. Froment, W.J.H. Dehertog, A.J. Marchi, *Catalysis* **1992**, *9*, 1-64.
- <sup>64</sup> G.A. Olah, H. Doggweiler, J.D. Felberg, S. Frohlich, M.J. Grdina, R. Karpeles, T. Keumi, S. Inaba, W.M. Ip, K. Lammersma, G. Salem, T.C. Tabor, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2143-2149.
- <sup>65</sup> G.A. Olah, *Pure Appl. Chem* **1981**, *53*, 201-207.
- <sup>66</sup> G.J. Hutchings, F. Gottschalk, M.V. Michéle, R. Hunter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1987**, *83*, 571-583.
- <sup>67</sup> Y. Ono, T. Mori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, *77*, 2209-2221.
- <sup>68</sup> D. Kagi, *J. Catal.* **1981**, *69*, 242-243.
- <sup>69</sup> W. Zatorski, S. Krzyzanowski, *Acta Phys. Chem.* **1978**, *29*, 347.
- <sup>70</sup> J.K.A. Clarke, R. Darcy, B.F. Hegarty, E. O'Donoghue, V. Amir-Ebrahimi, J.J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 425-426.
- <sup>71</sup> R. Hunter, G.J. Hutchings, W. Pickl, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1987**, 1369-1371.
- <sup>72</sup> T. Mole, G. Bett, D. Seddon, *J. Catal.* **1983**, *84*, 435-445.
- <sup>73</sup> T. Mole, J. Whiteside, D. Seddon, *J. Catal.* **1983**, *82*, 261-266.
- <sup>74</sup> B. Arstad, S. Kolboe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8137-8138.
- <sup>75</sup> M. Menges, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 172-181.
- <sup>76</sup> S. Svelle, M. Bjorgen, S. Kolboe, D. Kuck, M. Letzel, U. Olsbye, O. Sekiguchi, E. Uggerud, *Catal. Lett.* **2006**, *109*, 25-35.
- <sup>77</sup> O. Sekiguchi, V. Meyer, M.C. Letzel, D. Kuck, E. Uggerud, *Eur. J. Mass. Spectrom.* **2009**, *15*, 167-181.
- <sup>78</sup> A. Sassi, M.A. Wildman, H.J. Ahn, P. Prasad, J.B. Nicholas, J.F. Haw, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2294-2303.
- <sup>79</sup> A. Sassi, M.A. Wildman, J.F. Haw, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8768-8773.
- <sup>80</sup> D. Lesthaeghe, A. Horre, M. Waroquier, G.B. Marin, V. Van Speybroeck, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10803-10808.
- <sup>81</sup> J. Amelse, *US Patent* 20120178980, **2012**.
- <sup>82</sup> W. Reschetillowski, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 6, 891-896.
- <sup>83</sup> W.-L. Dai, W.-B. Kong, G.-J. Wu, N. Li, L.-D. Li, N.-J. Guan, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 6, 535-538.
- <sup>84</sup> J. Hagen, *Technische Katalyse*, Wiley VCH, Weinheim, **1996**.
- <sup>85</sup> F. Lonyi, J. Valyon, *Thermochim. Acta* **2001**, *373*, 1, 53-57.
- <sup>86</sup> P. Tomi, C. Craiu, E. Pop, R. Ganea, S. Serban, G. Pop, *Progress in Catalysis* **1992**, *1*, 1, 15-25.
- <sup>87</sup> W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- <sup>88</sup> J.F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 22, 5431-5441.
- <sup>89</sup> J.F. Haw, D.M. Marcus, *Top. Catal.* **2005**, *34*, 41-48.
- <sup>90</sup> M. Jayamurthy, S. Vasudevan, *Catal Lett.* **1996**, *36*, 11-114.
- <sup>91</sup> T. Koyama, Y. Hayashi, H. Horie, S. Kawauchi, A. Matsumoto, Y. Iwase, Y. Sakamoto, A. Miyaji, K. Motokura, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2541-2554.
- <sup>92</sup> C.D. Chang, A.J. Silvestri, *Chemtech.* **1987**, *October*, 624-631.

- <sup>93</sup> P.K. Bajpai, *Zeolites* **1986**, 6, 1, 2-8.
- <sup>94</sup> www.iza-online.org.
- <sup>95</sup> M. Stöcker, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 48, 9340-9351.
- <sup>96</sup> M. Youn, M. Kim; S. Park, B. Song, I. Song, J. Lee, *US Patent* 20130085311, **2013**.
- <sup>97</sup> T. Inui, E. Araki, T. Sezume, T. Ishihara, Y. Takegami, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, 18, 1-2, 1-5.
- <sup>98</sup> M.K. Rubin, E.J. Rosinski, C.J. Plank, *US Patent* 4086186, **1978**.
- <sup>99</sup> P.A. Jacobs, R. Von Ballmoos, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 15, 3050-3052.
- <sup>100</sup> J. Eberhardt, M. Bosch, R. Roettger, J.-P. Melder, *DE Patent* 102004062718, **2006**.
- <sup>101</sup> X. Feng, G. Jiang, Z. Zhao, L. Wang, X. Li, A. Duan, J. Liu, C. Xu, J. Gao, *Energy Fuels* **2010**, 24, 4111-4115.
- <sup>102</sup> M.M. Wu, W.W. Kaeding, *J. Catal.* **1984**, 88, 478-489.
- <sup>103</sup> T. Mäurer, B. Kraushaar-Czarnetzki, *US Patent* 20040064008, **2004**.
- <sup>104</sup> P.B. Weisz, V.J. Frilette, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 382.
- <sup>105</sup> N.Y. Chen, J. Mazuik, A.B. Schwartz, P.B. Weisz, *Oil Gas J.* **1968**, 66, 154.
- <sup>106</sup> J. Freiding, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Appl. Catal., A* **2011**, 391, 254-260.
- <sup>107</sup> D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5963-5971.
- <sup>108</sup> R.J. Argauer, G.R. Landolt, *US Patent* 3702886, **1972**.
- <sup>109</sup> N.Y. Chen, W.E. Garwood, *J. Catal.* **1978**, 52, 453-458.
- <sup>110</sup> R.J. Quann, L.A. Green, S.A. Tabak, J.K. Krambeck, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 565-570.
- <sup>111</sup> S.A. Tabak, F.J. Krambeck, *Hydrocarbon Processing* **1985**, 72-74.
- <sup>112</sup> S.A. Tabak, F.J. Krambeck, W.E. Garwood, *Am. Inst. Chem. Eng.* **1986**, 32, No.9, 1526-1531.
- <sup>113</sup> M.C. Galiano, U.A. Sedran, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 10, 4207-4211.
- <sup>114</sup> J. Garcia-Martinez, L. Javier, G. Krishnaiah, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 97, 11841-11843.
- <sup>115</sup> M. Guisnet, J.P. Gilson, *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press **2005**.
- <sup>116</sup> Y. Sugii, Y. Kubota, K. Komura, N. Sugiyama, M. Hayashi, J.-H. Kim, G. Seo, *Appl. Catal. A* **2006**, 299, 157-166.
- <sup>117</sup> C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663-701.
- <sup>118</sup> L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B.M. Weckhuysen and U. Olsbye, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 132, 384.
- <sup>119</sup> M.K. Rubin, E.J. Rosinski, C.J. Plank, *US Patent* 4086186, **1978**.
- <sup>120</sup> Z. Wu, J. Song, Y. Ji, L. Ren, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2, 357-359.
- <sup>121</sup> L. Benoît, L. Kiwi-Minsker, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 74, 171-178.
- <sup>122</sup> J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis – Synthesis, Reactions and Applications* **2010**, Wiley-VCH.
- <sup>123</sup> F. Zhou, P. Tian, Z. Liu, G. Liu, F. Chang, J. Li, *Chin. J. Catal.* **2007**, 28, 9, 817-822.
- <sup>124</sup> S.I. Zones, *US Patent* 4544538, **1985**.
- <sup>125</sup> S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjorgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14770-14771.
- <sup>126</sup> M.K. Rubin, B. Cynwyd, E.J. Rosinski, C.J. Plank, *US Patent* 4116813, **1978**.
- <sup>127</sup> Z. Wu, J. Song, Y. Ji, L. Ren, F.-S. Xiao, *Chem. Mat.* **2008**, 20, No.2.
- <sup>128</sup> Q. Zhu, J.N. Kondo, T. Tatsumi, S. Inagaki, R. Ohnuma, Y. Kubota, Y. Shimosaira, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5409-5415.
- <sup>129</sup> Q. Zhu, J.N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 112, 153-161.
- <sup>130</sup> J.W. Park, J.Y. Lee, K.S. Kim, S.B. Hong, G. Seo, *Appl. Catal., A*, **2008**, 339, 36-44.