

**Untersuchungen am H-ZSM-5 zur  
Standzeitverbesserung in der Umwandlung von  
Ethanol zu Kohlenwasserstoffen**

**Kurzfassung der Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doctor rerum naturalium**

**(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt**

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften**

**der Technischen Universität Dresden**

**von**

**M.Sc. Daniel Däumer**

**geboren am 27.01.1986 in Zwickau**

Die Dissertation wurde in der Zeit von März 2011 bis September 2015 an der Professur für Technische Chemie unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Prof. h.c. Dr. rer. nat. habil. Wladimir Reschetilowski angefertigt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zeolithische Katalysatorproben der Art H-ZSM-5 mit einem Si/Al-Verhältnis von etwa 13 in der Umwandlung von Ethanol in Kohlenwasserstoffe (ETH-Prozess) untersucht. Im Mittelpunkt der Arbeit stand insbesondere die Untersuchung des Einflusses verschiedener Behandlungen des Ausgangsmaterials mit Komplexbildnern, Säuren, Laugen und Wasserdampf auf die Standzeit resultierender Katalysatorproben.

Die Desaktivierung zeigt sich in der untersuchten Reaktion an der Erhöhung der Selektivität zur  $C_2$ -Fraktion, wie dies für den unbehandelten H-ZSM-5 in Abbildung 1 veranschaulicht ist.

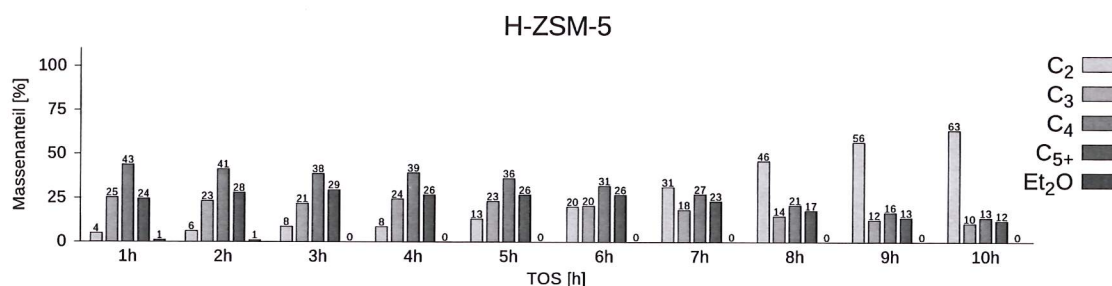


Abbildung 1: Gasphasenproduktzusammensetzung des unbehandelten H-ZSM-5 über 10 h TOS

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde belegt, dass durch die Entfernung von Extragerüstaluminiumspezies (EFAL) in den äußeren Schichten der Kristallite und durch die weitgehende Separation der Reaktionszentren erhebliche Standzeitverbesserungen erreichbar sind. Der Weg zu einer entsprechend optimierten Katalysatorprobe lässt sich aber verschieden beschreiten.

**Die Behandlung mit Komplexbildnern** hat auf die Festkörpereigenschaften des Zeoliths kaum Einfluss. Lediglich nach der Behandlung mit Citronensäure kann ein erhöhtes Brønsted-zu-Lewis-Verhältnis gemessen werden. Die Standzeit der mit Komplexbildnern behandelten Katalysatorproben verbessert sich aber teilweise deutlich, am stärksten auch hier bei der Probe, die mit Citronensäure behandelt wurde. Bei dieser Strategie konnten keine Hinweise auf eine Separation der Reaktionszentren gewonnen werden. Die Standzeitverbesserung beruht also in der Hauptsache auf der Entfernung von EFAL. Anhand der kaum feststellbaren Unterschiede der behandelten Proben zum Ausgangsmaterial konnte auch gezeigt werden, dass eine oberflächliche Entfernung von EFAL die katalytische Aktivität des Materials bereits deutlich verändert.

**Die Phosphorsäureimpregnierung mit anschließender Waschung** wirkt sich ähnlich auf das Desaktivierungsverhalten der Katalysatorproben aus wie die Behandlung mit Komplexbildnern. Zusätzlich zur Entfernung von EFAL bilden sich jedoch auch Alumophosphate. Die chemische Natur und die Struktur der Alumophosphate konnten nicht abschließend aufgeklärt werden, aber es ist zu vermuten, dass diese sich aus nicht auswaschbaren EFAL herausbilden. Damit werden die Letzteren einerseits für die Umsetzung des Ethanol unzugänglich. Zum anderen wird die Diffusion im Porensystem eingeschränkt, wodurch die Reaktionszentren voneinander etwas stärker separiert werden.

**Durch die Behandlung mit Säuren** werden zusätzlich zur Entfernung von EFAL auch schlecht kristallisierte Bereiche des Zeoliths aufgelöst. Der verbleibende Teil des Zeolithgerüsts bleibt von dieser Behandlung aber weitgehend unberührt, sodass es nicht zur Minderung der Zentrendichte oder zur Separation der Zentren voneinander kommt. Durch das „bereinigte“ Porensystem kann sich aber ein stabiler olefinischer Hydrocarbonpool ausbilden, welcher aufgrund seines geringeren sterischen Anspruchs der Standzeit zuträglich ist.

**Mittels Wasserdampfbehandlung** können Extragerüstspezies mobilisiert und transformiert werden. Dies führt bei geeigneter Temperatur der Behandlung zur Bildung unreaktiver EFAL und zum Ausbau von Gerüstspezies. In Kombination mit einer anschließenden Salzsäurebehandlung kann unter geeigneten Bedingungen sowohl eine Separation der Reaktionszentren voneinander als auch eine Minderung der koksbildenden Reaktionsrouten erreicht werden.

Die Behandlung mit Laugen war in keinem Versuch erfolgreich. Teilweise war dies durch den Rücktausch von Natriumionen verursacht. Insofern könnte es sinnvoll sein, in zukünftigen Untersuchungen die Laugenbehandlung mit einer anschließenden Säurebehandlung zu kombinieren.

Die kombinierte Wasserdampf- und Salzsäurebehandlung von H-ZSM-5 hat unter den angewendeten Strategien die besten Ergebnisse hinsichtlich einer Standzeitverbesserung von Katalysatorproben in der Umwandlung von Ethanol zu Kohlenwasserstoffen gebracht, wie dies anhand der besten in der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatorprobe in Abbildung 2 verdeutlicht ist. Entscheidend für diesen Erfolg ist nach gegenwärtigem Kenntnisstand vor allem die deutliche Minderung von möglichen Nebenreaktionen. Dies wurde dadurch erreicht, dass durch die Entfernung und Transformation von EFAL die Reaktionszentren eliminiert wurden, die lediglich die Dehydratisierung katalysieren können. Damit ging der Ethenüberschuss im Porensystem zurück, wodurch sich infolgedessen die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Ablagerungen mittels übermäßigem Kettenwachstum in Hydrocarbonpoolmolekülen oder mittels Ethenpolymerisation deutlich verminderte. Außerdem erschwerten die unreaktiven Extragerüstspezies die Diffusion im Porensystem, womit die Folgereaktionen außerhalb des Hydrocarbonpools weniger wahrscheinlich wurden.

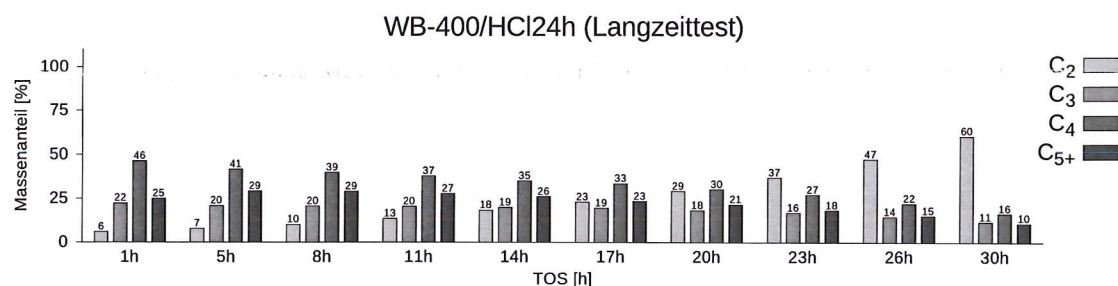


Abbildung 2: Gasphasenproduktzusammensetzung der besten Katalysatorprobe in der vorliegenden Arbeit über 30 h TOS

In der vorliegenden Arbeit konnten mögliche Kombinationen der einzelnen Strategien leider nicht eingehender untersucht werden. Da die beste Katalysatorprobe aus eben einer solchen Kombination verschiedener Strategien entstanden ist, erscheint eine weitere Verbesserung der Standzeit durch die geschickte Kombination verschiedener Strategien realistisch.

Ebenfalls ausgeblendet werden musste in der vorliegenden Arbeit die Diskussion detaillierter Reaktionsmechanismen. Dazu wäre eine tiefgehende Analyse der Produkte hinsichtlich einzelner Komponenten und nicht nur einzelner Fraktionen notwendig. Hilfreich wäre außerdem die chemische Analyse der gebildeten Ablagerungen. Damit hätte man beispielsweise aus einer Veränderung des Anteils verzweigter und unverzweigter Moleküle im Produktgasstrom auf die Einengung der Poren schließen können.

Insgesamt kann trotz der genannten Abstriche festgehalten werden, dass das Desaktivierungsverhalten von H-ZSM-5 als Katalysator in der Ethanolumwandlung sowie das Potential seiner Standzeitverbesserung im Rahmen der vorliegenden Arbeit besser verstanden wurden.

