

# INHALTSVERZEICHNIS

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

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

<b>5.6 Einfluss des Binders .....</b>	<b>95</b>
5.6.1 Aktivität.....	96
5.6.2 DME/Methanol-Verhältnis am Reaktorausritt .....	100
5.6.3 Einfluss der Porengröße auf die Olefinselektivität.....	102
5.6.4 Einfluss der Aluminierung auf die Olefinselektivität.....	104
5.6.5 Eigenaktivität der Bindermatrix – Methanselectivität .....	108
<b>5.7 Einfluss der Wasserzugabe .....</b>	<b>112</b>
<b>6 ERGEBNISSE &amp; DISKUSSION III</b>	
<b>Reaktionstechnische Messungen – Deaktivierung .....</b>	<b>117</b>
<b>6.1 Überblick &amp; Hintergrund .....</b>	<b>117</b>
<b>6.2 Allgemeine Beobachtungen.....</b>	<b>119</b>
6.2.1 Einfluss der Raumgeschwindigkeit.....	119
6.2.2 Ablauf der Verkokung.....	120
<b>6.3 Einfluss der Dichte an sauren Zentren bei verschiedenen</b>	
<b>Temperaturen .....</b>	<b>122</b>
<b>6.4 Einfluss der Dosierung von zusätzlichem Wasser .....</b>	<b>125</b>
<b>6.5 Einfluss des Binders .....</b>	<b>128</b>
6.5.1 Vergleich von $\text{AlPO}_4$ - und $\text{SiO}_2$ -gebundenen Kontakten –	
Einfluss der Porengröße.....	128
6.5.2 Einfluss der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix .....	129
<b>7 ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY.....</b>	<b>135</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>143</b>
<b>8 ANHANG.....</b>	<b>153</b>
<b>8.1 Diffusion und Reaktion in porösen Katalysatoren.....</b>	<b>153</b>
8.1.1 Diffusion .....	153
8.1.2 Stofftransport & Reaktion .....	154
8.1.3 Abschätzung von Porendiffusionslimitierung.....	155
<b>8.2 Gleichgewicht Methanol – Dimethylether/Wasser .....</b>	<b>161</b>
8.2.1 Gleichgewichtskonstante.....	161
8.2.2 DME/Methanol-Verhältnis im Gleichgewicht ohne MTO-Reaktion .....	162

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