

INHALTSVERZEICHNIS

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

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

5.6 Einfluss des Binders	95
5.6.1 Aktivität.....	96
5.6.2 DME/Methanol-Verhältnis am Reaktorausritt	100
5.6.3 Einfluss der Porengröße auf die Olefinselektivität.....	102
5.6.4 Einfluss der Aluminierung auf die Olefinselektivität.....	104
5.6.5 Eigenaktivität der Bindermatrix – Methanselektivität	108
5.7 Einfluss der Wasserzugabe	112
 6 ERGEBNISSE & DISKUSSION III	
Reaktionstechnische Messungen – Deaktivierung	117
6.1 Überblick & Hintergrund	117
6.2 Allgemeine Beobachtungen.....	119
6.2.1 Einfluss der Raumgeschwindigkeit.....	119
6.2.2 Ablauf der Verkokung.....	120
6.3 Einfluss der Dichte an sauren Zentren bei verschiedenen	
Temperaturen	122
6.4 Einfluss der Dosierung von zusätzlichem Wasser	125
6.5 Einfluss des Binders	128
6.5.1 Vergleich von AlPO_4 - und SiO_2 -gebundenen Kontakten –	
Einfluss der Porengröße.....	128
6.5.2 Einfluss der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Matrix	129
 7 ZUSAMMENFASSUNG / SUMMARY	135
 LITERATURVERZEICHNIS	143
 8 ANHANG.....	153
8.1 Diffusion und Reaktion in porösen Katalysatoren.....	153
8.1.1 Diffusion	153
8.1.2 Stofftransport & Reaktion	154
8.1.3 Abschätzung von Porendiffusionslimitierung.....	155
8.2 Gleichgewicht Methanol – Dimethylether/Wasser	161
8.2.1 Gleichgewichtskonstante.....	161
8.2.2 DME/Methanol-Verhältnis im Gleichgewicht ohne MTO-Reaktion	162

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