

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Methylal und POMDME	3
2.2 Verwendung von Methylal	3
2.2.1 Methylal als Dieseldieselkraftstoffadditiv	3
2.2.2 Methylal als Treibstoff für Brennstoffzellen	4
2.2.3 Oxidation von Methylal zu Formaldehyd	4
2.2.4 Weitere Anwendungsbereiche	5
2.3 Synthese von Methylal	6
2.3.1 Synthese von Methylal durch Acetalisierung	6
2.3.2 Selektive Oxidation von Methanol zu Methylal	19
2.3.3 Methylalsynthese aus Synthesegas	24
2.3.4 Bewertung der verschiedenen Synthesewege	24
2.4 Zeolithe	26
2.4.1 Strukturen der verwendeten Zeolithe	30
2.5 Charakterisierungs- und Analysemethoden.....	33
2.5.1 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	33
2.5.2 Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption	34
2.5.3 Temperaturprogrammierte NH ₃ -Desorption	37
2.5.4 In-situ NH ₃ -TPD-DRIFTS	38
2.5.5 Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)	41
2.5.6 Thermogravimetrie (TG)	41
2.5.7 Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GCMS).....	41
3 Experimentelle Durchführung	45
3.1 Katalysatoren.....	45
3.1.1 Modifizierung durch K ⁺ -Ionenaustausch	45
3.1.2 Überführung in die protonierte Form	45
3.1.3 Benennung der Zeolithkatalysatoren	45
3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)	48
3.3 Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption.....	48
3.4 Temperaturprogrammierte NH ₃ -Desorption	49
3.5 In-situ NH ₃ -TPD-DRIFTS	51
3.6 Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)	52
3.7 Thermogravimetrie (TG)	52
3.8 Katalysatortestanlage und Onlineanalytik.....	53

4 Kinetische Untersuchungen	57
4.1 Voruntersuchungen	59
4.1.1 H-MFI-90 (H-ZSM-5; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$)	59
4.1.2 H-BEA-35 (H-beta Zeolith; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$)	61
4.1.3 H-BEA-150 (H-beta Zeolith, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$)	63
4.2 Zeolith-Screening	66
4.2.1 H-BEA-150 (H-beta-Zeolith, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$)	66
4.2.2 H-MOR-40 (H-Mordenit, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$)	68
4.2.3 H-Y-Zeolith-6 (H-Faujasit, $\text{Si}/\text{Al} = 6$)	69
4.2.4 H-X-Zeolith-1 (H-Faujasit, $\text{Si}/\text{Al} = 1$)	71
4.2.5 H-MFI-90 (H-ZSM-5; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$)	73
4.2.6 Vergleich und Zusammenfassung der Screeningergebnisse	75
4.3 Detaillierte Untersuchungen	78
4.3.1 H-BEA-35 (H-beta Zeolith, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$)	78
4.3.2 H-BEA-60 (H-beta Zeolith, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$)	80
4.3.3 H-BEA-150 (H-beta Zeolith, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$)	82
4.3.4 K-BEA-35 (K-beta Zeolith, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$)	84
4.3.5 K-BEA-150 (K-beta Zeolith, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 150$)	86
4.3.6 Vergleich und Zusammenfassung der Ergebnisse	88
4.4 Verweilzeitvariation/Flussvariation	92
4.5 Variation der Eduktzusammensetzung	94
5 Katalysatorcharakterisierung	97
5.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	97
5.1.1 H-MFI-90	97
5.1.2 H-MOR-40	98
5.1.3 H-X-Zeolith-1	99
5.1.4 H-Y-Zeolith-6	100
5.1.5 Beta Zeolithe	100
5.1.6 Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse	102
5.2 Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption	103
5.3 Temperaturprogrammierte NH_3 -Desorption	105
5.3.1 NH_3 -TPD-Untersuchungen der reinen Zeolithe	105
5.3.2 NH_3 -TPD-Untersuchungen der Reaktorausbauproben	109
5.3.3 Versuche zur gezielten Beeinflussung der Azidität der Zeolithe	113
5.4 In-situ NH_3 -TPD-DRIFTS	115
5.4.1 H-BEA-35	115
5.4.2 H-BEA-60	118
5.4.3 H-BEA-150	121
5.4.4 K-BEA-35	124

5.4.5 K-BEA-150	125
5.4.6 Folgerungen aus den in-situ NH ₃ -TPD-DRIFTS	126
5.5 Thermogravimetrie mit Massenspektrometrie (TGMS)	127
5.6 Katalysator-Regenerierungsversuche.....	131
6 Zusammenfassung und Diskussion.....	133
6.1 Einfluss der Reaktionstemperatur	133
6.2 Einfluss des Reaktionsdrucks	133
6.3 Einfluss der Azidität des Katalysators	134
6.4 Einfluss der Strukturelektivität	136
6.5 Einfluss der Verweilzeit	137
6.6 Einfluss der Eduktvariation	137
6.7 Einfluss der Katalysatordeaktivierung	139
6.8 Katalysatorregenerierung	141
7 Fazit.....	143
8 Anhang.....	145
8.1 Blindversuch	145
8.2 Fehlerrechnung GCMS.....	145
8.3 C-Bilanzen	146
8.4 Beispielchromatogramme.....	149
8.5 Akronym und Abkürzungsverzeichnis	154
9 Literaturverzeichnis.....	155