

Untersuchungen zur Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Robin Himmelmann

aus Stuttgart

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
Mitberichter:	Prof. Dr. Bernhard Hauer
Tag der mündlichen Prüfung:	22.10.2020

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel
Untersuchungen zur Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid
selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe;
aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled
Investigations on the conversion of ethanol to ethylene oxide
is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources
have been clearly indicated.

Name/Name: Robin Himmelmann

Unterschrift/Signed:

Datum/Date:

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	IX
Zusammenfassung	1
Abstract	3
Danksagung	5
1 Einleitung	7
2 Stand des Wissens	9
2.1 Verwendung von Ethylenoxid	9
2.2 Herstellung von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethen	10
2.2.1 Der Ethylenoxidprozess	11
2.2.2 Der Epoxidierungskatalysator	13
2.2.3 Mechanismus und Kinetik der Direktoxidation von Ethen	16
2.3 Ethanol als Rohstoff für Ethen	22
2.4 Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen	23
2.4.1 Mechanismus der Dehydratisierung von Ethanol	25
2.4.1.1 Eliminierungsreaktionen	25
2.4.1.2 Bildung von Ethen und Diethylether	27
2.4.1.3 Betrachtung möglicher Folgereaktionen und Katalysatordeaktivierung	29
2.4.2 Katalysatoren für die Ethanoldehydratisierung	30
2.4.2.1 γ -Aluminiumoxid	30
2.4.2.2 Mikroporöse Alumosilikate und Silikoalumophosphate	31
2.4.2.3 Heteropolysäuren	33

2.4.2.4	Sulfatiertes Zirkoniumdioxid	36
2.4.3	Großtechnische Ethanoldehydratisierung	37
2.5	Syntheserouten zu Ethylenoxid ausgehend von Ethanol	38
2.5.1	Zweistufenprozess über Ethen	39
2.5.2	Synthese von Acetaldehyd aus Ethanol	40
2.5.3	Synthese von Ethylenoxid aus Acetaldehyd	41
2.5.4	Einstufenprozesse	41
3	Motivation und Aufgabenstellung	43
4	Experimenteller Teil	45
4.1	Verwendete Chemikalien	45
4.2	Katalysatorsynthese	46
4.2.1	Katalysatoren für die Direktsynthese von Ethylenoxid aus Ethanol oder Acetaldehyd	46
4.2.2	Katalysatoren für die Epoxidierung von Ethen	47
4.2.3	Katalysatoren für die Dehydratisierung von Ethanol	47
4.2.3.1	Zeolithe und Silikoalumophosphate	47
4.2.3.2	Wolframatokieselsäure geträgert auf SiO ₂	48
4.2.3.3	Sulfatiertes Zirkoniumdioxid	48
4.3	Charakterisierungsmethoden	49
4.3.1	Chemische Analyse	49
4.3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	49
4.3.3	Stickstoffphysisorption	49
4.3.4	Festkörper-NMR-Spektroskopie	49
4.3.5	Elektronenmikroskopie	50
4.3.6	Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak	50
4.3.7	Temperaturprogrammierte Reduktion	51
4.4	Katalytische Messungen	51
4.4.1	Beschreibung der Strömungsapparaturen	51
4.4.2	Durchführung katalytischer Messungen	53
4.4.3	Analyse von Reaktionsströmen mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie	54
4.4.4	Datenextraktion zur Reproduktion der Literatur	55
4.5	Definition relevanter Größen	55
4.5.1	Umsatzgrade, Selektivitäten und Ausbeuten	55
4.5.2	Bilanzierung der Reaktionen	56
4.5.3	Raumgeschwindigkeit	56
4.5.4	Weisz-Prater-Kriterium	57

4.5.5	Thermodynamisches Gleichgewicht und Gleichgewichtsumsatz	57
4.6	Validierung der Strömungsapparaturen	57
5	Ergebnisse und Diskussion	59
5.1	Reproduktion und Bewertung des Stand des Wissens	59
5.2	Das Dual-Layer-Konzept	71
5.3	Untersuchungen zur Epoxidierung von Ethen	75
5.3.1	Einordnung des Silberkatalysators zur Ethenepoxidierung in den Stand des Wissens	76
5.3.2	Co-Feed möglicher Nebenprodukte zur Ethenepoxidierung	77
5.3.2.1	Co-Feed von Wasser	77
5.3.2.2	Co-Feed von Ethanol und Diethylether	78
5.3.2.3	Co-Feed von Propen, Penten und Hexen	85
5.4	Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung	88
5.4.1	Untersuchung von γ -Al ₂ O ₃ zur Ethanoldehydratisierung	88
5.4.2	Untersuchung von H-ZSM-5 zur Ethanoldehydratisierung	90
5.4.3	Untersuchung eines H-SAPO-34 zur Ethanoldehydratisierung	101
5.4.4	Untersuchung von Wolframatokieselsäure zur Ethanoldehydratisierung .	103
5.4.5	Untersuchung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid zur Ethanoldehydratisie- rung	114
5.4.6	Vergleich der sauren Katalysatoren hinsichtlich ihrer Standzeiten	121
5.5	Untersuchungen im Dual-Layer	124
5.5.1	Vortests der Dehydratisierungskatalysatoren	124
5.5.2	Katalytische Messungen im Dual-Layer	128
5.5.2.1	Verwendung von H-ZSM-5 (30) als Dehydratisierungskatalysator	128
5.5.2.2	Verwendung von Wolframatokieselsäure als Dehydratisierungs- katalysator	129
5.5.2.3	Verwendung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid als Dehydrati- sierungskatalysator	132
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	141
	Literaturverzeichnis	145
	Abbildungsverzeichnis	157
	Schemaverzeichnis	161
	Tabellenverzeichnis	163
A	Anhang	165

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

AA	Acetaldehyd
BN	Benzonitril
DEE	Diethylether
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Eliminierungsreaktion
EA	Ethylacetat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.</i> : energy dispersive X-ray spectroscopy)
EO	Ethylenoxid
EtOH	Ethanol
ETP	Ethen zu Propen (<i>engl.</i> : ethylene to propylene)
FID	Flammionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer
GC	Gaschromatograph
gew.	Gewicht
IR	infra rot
LG	Abgangsgruppe (<i>engl.</i> : leaving group)

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

LPG		Flüssiggas (<i>engl.</i> : liquified petroleum gas)
MAS		Rotation um den magischen Winkel (<i>engl.</i> : magic angle spinning)
MEG		Monoethylenglykol
MFC		Massendruckflussregler (<i>engl.</i> : mass flow controller)
MSD		Massenselektiver Detektor
MTO		Methanol zu Olefinen (<i>engl.</i> : methanol to olefins)
n.k.		nicht kalibriert
NMR		magnetische Kernresonanz (<i>engl.</i> : nuclear magnetic resonance)
OMC		Oxometallazyklus
PE		Polyethylen
PEG		Polyethylenglykol
PET		Polyethylenterephthalat
REM		Rasterelektronenmikroskop
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
TGA		thermogravimetrische Analyse
Vol.		Volumen
w.E.		willkürliche Einheiten
WLD		Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS		Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl.</i> : X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD		Röntgendiffraktion (<i>engl.</i> : X-ray diffraction)

Lateinische Buchstaben

<i>d</i>	m	Durchmesser
<i>A</i>	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Oberfläche
<i>c</i>	molL^{-1}	Konzentration
<i>D</i>	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient

X

<i>GHSV</i>	h^{-1}	Raumgeschwindigkeit (<i>engl.</i> : gas hourly space velocity)
<i>ṅ</i>	mol s^{-1}	Stoffstrom
<i>n</i>	mol	Stoffmenge
<i>r</i>	mol s^{-1}	Reaktionsgeschwindigkeit
<i>S</i>	–	Selektivität
<i>STY</i>	$\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$	Raum-Zeit-Ausbeute (<i>engl.</i> : space time yield)
\dot{V}	L s^{-1}	Volumenstrom
<i>V</i>	L	Volumen
<i>X</i>	–	Umsatzgrad
<i>Y</i>	–	Ausbeute

Griechische Buchstaben

ε	–	Porosität
ν	–	stöchiometrischer Koeffizient
τ	–	Tortuosität
Ψ	–	WEISZ-PRATER-Kriterium
ρ	kg m^{-3}	Dichte

Indizes - tiefgestellt

ads.	adsorbiert
Aus	Rektorausgang
BET	Brunauer, Emmet und Teller
eff	effektiv
Ein	Rektoreingang
ges	gesamt
GGW	Gleichgewicht
i	Reaktant

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

j	Edukt
Kat	Katalysator
korr	korrigierte Größe
mikro	mikro
R	Reaktion
Schütt	Katalysatorschüttung

Zusammenfassung

Die Herstellung von Ethylenoxid ist ein bedeutender großtechnischer Prozess der chemischen Industrie. Die Synthese basiert auf der Umsetzung von Ethen mit Sauerstoff an einem Silberkatalysator. Das eingesetzte Ethen stammt dabei fast ausschließlich aus fossilen Rohstoffen, obwohl in der wissenschaftlichen Literatur inzwischen klimaneutralere Alternativen beschrieben sind.

In dieser Arbeit werden die unterschiedlichen Alternativrouten zur Synthese von Ethylenoxid nachgestellt und bewertet. Dabei wird von Ethanol und Acetaldehyd als mögliche bio-basierte Plattformchemikalien ausgegangen. Aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit der in der Literatur beschriebenen Alternativrouten wird in dieser Arbeit ein neues Konzept zur Ethylenoxidsynthese basierend auf Ethanol vorgestellt. Dieses Dual-Layer-Konzept ermöglicht eine quasi-direkte Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol durch das in Reihe schalten von zwei Katalysatoren in einem Reaktor. In dem ersten Katalysatorbett wird das eingesetzte Ethanol dehydratisiert, bevor es in dem zweiten Katalysatorbett ohne Aufreinigung an einem Silberkatalysator epoxidiert wird.

Die Arbeit beschäftigt sich zum einen mit der systematischen Untersuchung der Anforderungen, die dieses Konzept an die verwendeten Katalysatoren stellt. Zum anderen werden in dieser Arbeit Katalysatoren auf deren Eignung für das Dual-Layer-Konzept untersucht. Ausgangspunkt für dieses Konzept bietet die klassische Epoxidierung von Ethen an einem Silberkatalysator weshalb in dieser Arbeit nach einem Dehydratisierungskatalysator gesucht wurde, der unter den Reaktionsbedingungen der Epoxidierung Ethen in der benötigten Reinheit aus Ethanol herstellt, dabei jedoch keine Oxidationsreaktionen eingeht. Mit sulfatiertem Zirkoniumdioxid wurde ein Katalysator gefunden, der alle notwendigen Voraussetzungen für das in dieser Arbeit vorgestellte Dual-Layer-Konzept erfüllt. Es konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid und einem auf Silber basierenden Epoxidierungskatalysator die quasi-direkte Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol in einem Reaktor möglich ist. Bei diesen Experimenten konnte nicht nur die grundsätzliche Realisierbarkeit gezeigt werden, sondern nachgewiesen werden, dass das Dual-Layer-Konzept Ethylenoxidselektivitäten erreichen kann wie ein auf Ethen basierender Prozess.

Abstract

The production of ethylene oxide is an important large-scale process in the chemical industry. The synthesis is based on the reaction of ethylene with oxygen on a silver catalyst. The ethylene used in this process comes almost exclusively from fossil raw materials, although more climate-neutral alternatives have been recently described in scientific literature.

In this thesis the different alternative routes for the synthesis of ethylene oxide are evaluated. Ethanol or acetaldehyde are used as possible bio-based platform chemicals. Due to the lack of reproducibility of the alternative routes described in literature, meaning that no ethylene oxide was observed, a new concept for ethylene oxide synthesis based on ethanol is presented in this work. This dual-layer concept allows a quasi-direct synthesis of ethylene oxide from ethanol by connecting two catalysts in series inside the same reactor. In a first catalyst bed the ethanol used as starting material is dehydrated before it is subsequently epoxidized on a silver catalyst in a second catalyst bed without further purification.

On the one hand, this thesis deals with the systematic investigation of the requirements that this concept demands from the catalysts used. On the other hand, the suitability of catalysts for the dual-layer concept is examined. The starting point for this concept is the classical epoxidation of ethylene on a silver catalyst. Therefore, in this thesis a dehydration catalyst was searched for which, among other things, produces ethylene in the required purity from ethanol, but does not undergo any oxidation reactions. With sulfated zirconia, a catalyst was found which fulfills all necessary requirements for the dual-layer presented in this thesis. It could be shown that the quasi-direct synthesis of ethylene oxide from ethanol can be realized by using sulfated zirconia and a silver-based epoxidation catalyst in series within the same reactor. These experiments not only demonstrated the basic feasibility but also proved that the dual-layer concept can achieve similar ethylene oxide selectivities as the conventional ethylene-based process.

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm für die Überlassung dieses spannenden und herausfordernden Themas, die Betreuung der Arbeit und der Erstellung des Erstgutachtens. Ferner möchte ich ihm für sein Vertrauen und seinen anhaltenden Optimismus während Höhen und Tiefen danken. Ich möchte mich zudem bei Herrn Prof. Dr. Bernhard Hauer für die Erstellung des Zweitgutachtens bedanken.

Am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart richte ich meinen Dank an Herrn Prof. Dr. Michael Hunger, der nicht nur mit NMR-Messungen zu dieser Arbeit beigetragen hat, sondern sich auch stets an Diskussionen beteiligte und bei schwierigen Fragestellungen mit Rat zur Seite stand. Des Weiteren gilt mein Dank Ines Lauerwald (Sicherheit), Heike Fingerle (ICP), Barbara Gehring (CHN und XRD), Ingo Nägele (IT) und Andreas Stieber (mechanische Werkstatt). Dank gilt auch meinen Kollegen am Institut für Technische Chemie, für zahllose hilfreiche Diskussionen, Ermutigungen und Hilfestellungen.

Ich möchte mich ausdrücklich für das großartige Betriebsklima am Institut bedanken und bei den Kollegen, die die Promotionszeit besonders eindrücklich gemacht haben. Danke daher an Dr. Felix Neher, Dr. Philipp Eversfield, Dr. Utz Obenaus und Dr. Moritz Heuchel für die schnelle Integration am Institut und die Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlagen. Ebenfalls danke an Herrn Paul Rößner und Herrn Armin Löwe, es ergaben sich stets spannende Gespräche und interessante Anregungen. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Marvin Stoll und Frau Ann-Katrin Beurer für gemeinsame Kletteraktivitäten und ihre Freundschaft bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls den Studenten, die mit ihren Masterarbeiten zum wissenschaftlichen Umfang dieser Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank an Frau Valerie Frideres, Frau Ann-Katrin Beurer, Herrn Nicolai Bier und Herrn Markus Öttinger.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, die mich bedingungslos unterstützt haben und mit denen ich immer Frust und Freude teilen konnte. Danke auch an meine Liebe, Vanessa Fronk, für ihre Unterstützung und ihren Glauben an mich.

Im letzten Jahrhundert haben fossile Rohstoffe, wie Erdöl, Erdgas und Kohle die Entwicklung der Menschheit immens beeinflusst. Auf Basis dieser Rohstoffe wurde der industrielle und technologische Fortschritt stark vorangetrieben. Neben ihrer Verwendung als Energierohstoff sind die fossilen Rohstoffe auch Chemierohstoffe und bilden die Grundlage einer Vielzahl von Produkten, wie beispielsweise Kunststoffe, die aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken sind. In den 1990er Jahren erfolgte ein öffentlicher Diskurs über die Endlichkeit fossiler Rohstoffe und war damit die Triebkraft für die Entwicklung nachhaltigerer Alternativen. Heutzutage sind es die offensichtlichen Auswirkungen der Nutzung von fossilen Rohstoffen auf den Planeten, die zu mehr Nachhaltigkeit und ökologischem Verantwortungsbewusstsein anhalten. Neben der Verschmutzung der Meere und dem Raubbau an der Natur ist der durch den Menschen verursachte Klimawandel sicherlich die gravierendste Auswirkung. Die Folgen der globalen Erderwärmung führen dabei zu einem gesellschaftlichen und politischen Umdenken. Durch mehr Nachhaltigkeit wird bereits jetzt versucht den Ausstoß an Treibhausgasen zu verringern und dadurch den Klimawandel zu verlangsamen.

Um mehr Nachhaltigkeit und eine höhere Klimaneutralität zu erreichen, werden gleichzeitig unterschiedliche Ansätze verfolgt. Beispielsweise werden Möglichkeiten gesucht fossile Energieträger durch grüne Alternativen wie Windkraft, Solarenergie und Wasserkraft zu ersetzen. Zudem wird versucht bestehende technologische Prozesse effizienter zu gestalten. Dadurch geht weniger Energie zum Beispiel in Form von Wärme oder eingesetztem Rohstoff verloren, wodurch der Ausstoß von Treibhausgasen verringert wird. Gleichzeitig wird an Alternativen geforscht, durch die die chemische Industrie neue Rohstoffe nutzbar machen kann. Alternativen können beispielsweise das Recycling von Kunststoffen oder die Verwendung von Biomasse sein. Beide stellen dabei wichtige Ausgangspunkte für die Forschung an neuen Technologien und Prozessen dar. Der Grundgedanke bei der Verwendung von Biomasse ist, Plattformchemikalien herzustellen, die anschließend zu einer Vielzahl an Produkten umgesetzt werden können. Idealerweise lassen sich unterschiedliche Biomassen, wie beispielsweise Agrarerzeugnisse, Bioabfälle oder Holzabfälle

zu unterschiedlichen Grundchemikalien umsetzen. Diese können anschließend in den bereits etablierten Prozessen zu Spezial- und Feinchemikalien veredelt werden, wodurch der Rohstoffwandel abgeschlossen wäre.

Ethanol ist eine solche Plattformchemikalie, die zu einer Vielzahl möglicher Grundchemikalien umgesetzt und aus Biomasse gebildet werden kann. Von großem Vorteil ist zudem, dass sich Ethanol nicht nur aus zucker- und stärkehaltiger Biomasse gewinnen lässt, sondern auch auf Basis von Lignocellulosen. So werden beispielsweise Agrarabfälle wie Stroh als Rohstoff für die Chemieindustrie zugänglich und bieten damit eine Alternative zu fossilen Rohstoffen. Dadurch wird auch eine Konkurrenz um Anbauflächen zwischen der Lebensmittelproduktion und der Ethanolproduktion für die Chemie vermieden.

Zu den Grundchemikalien, die aus bio-basiertem Ethanol hergestellt werden können, zählen Ethen und Ethylenoxid. Beide Chemikalien bilden die Grundlage für eine Vielzahl von Folgeprodukten wie beispielsweise Kunststoffe. So werden aus Ethen beispielsweise Polyethylene gewonnen, während Ethylenoxid hauptsächlich als Glykol zur Herstellung von Polyestern eingesetzt wird. In Hinblick auf den vom Menschen verursachten Klimawandel und die Endlichkeit fossiler Rohstoffe besteht die Notwendigkeit nachhaltige Ressourcen zu erschließen. Die hohe wirtschaftliche Bedeutung von Grundchemikalien in Zusammenhang mit deren enormen Produktionsmengen ermöglichen dort den größten Effekt bezüglich einer höheren Nachhaltigkeit der Produkte zu erzielen. In der vorliegenden Arbeit soll auf die Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol eingegangen werden.

Ethylenoxid ist unter Normalbedingungen ein farbloses Gas. Mit der Summenformel C_2H_4O ist es der einfachste zyklische Ether und weist einen Dreiring auf (vgl. Abb. 2.1). Dreiringe sind bei chemischen Verbindungen keine bevorzugt gebildeten Strukturen, was auf deren geringe Stabilität zurückzuführen ist. Dies liegt zum einen an den Bindungswinkeln, die beim Ethylenoxid $61,6^\circ$ entsprechen, wobei die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome jedoch idealerweise einen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$ bevorzugen. Zum anderen ist zur Bildung des Dreirings eine Verkürzung der C–C Bindungslänge von üblichen etwa 154 pm auf 146,2 pm notwendig. Dadurch weist Ethylenoxid eine Ringspannung von 114 kJ mol^{-1} ^[1] auf, was zu einer hohen Reaktivität von Ethylenoxid führt.

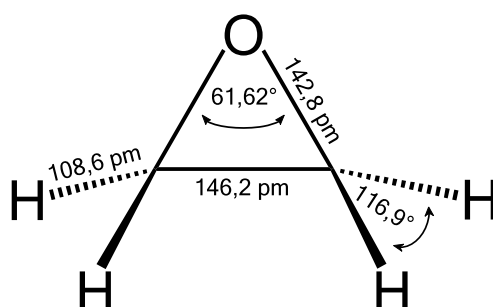


Abbildung 2.1: Strukturformel von Ethylenoxid mit Bindungswinkeln und Bindungslängen.^[2]

2.1 Verwendung von Ethylenoxid

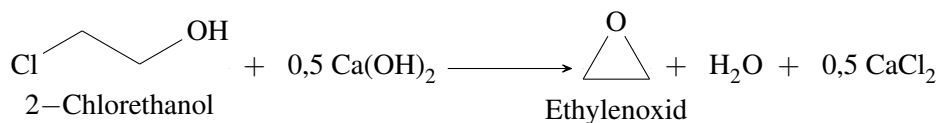
Aus der hohen Reaktivität von Ethylenoxid resultiert dessen Toxizität, weshalb es in der Medizintechnik zur Desinfektion und Sterilisation von beispielsweise Operationsbesteck eingesetzt wird.^[3] Hauptsächlich ist Ethylenoxid jedoch ein Intermediat, welches als Grundchemikalie für die Synthese einer Vielzahl an Verbindungen Verwendung findet. Allem voran steht dabei die Um-

setzung von Ethylenoxid zu Ethylenglykolen, die rund 77 % des Ethylenoxidbedarfs ausmachen. Ethylenglykole bilden eine große Gruppe von chemischen Verbindungen, die vom Monomer, dem Monoethylenglykol (MEG), über die Oligomere bis hin zu den Polyethylenglykolen (PEG) reicht. Unter anderem finden Ethylenglykole aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit breite Anwendung. So wird das MEG als Frostschutzmittel in Automobilen eingesetzt. Des Weiteren dient es als Monomer für die Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET), woraus beispielsweise Getränkeflaschen oder Polyestertextilien hergestellt werden. Das Dimer, Diethylenglykol, findet Anwendung zur Herstellung von Polyurethanen, Polyestern und Weichmachern. Ebenso wird es bei der Enteisung von Flugzeugen eingesetzt. Wird die Kettenlänge um ein Glykol vom Di- zum Triethylenglykol erhöht, wird es in Lacken und Weichmachern verwendet. Polyethylenglykole finden je nach Kettenlänge unterschiedliche Anwendungen, z.B. als Entschäumer in Farben, als Laxativa, oder in der Verkapselung von Wirkstoffen bei Medikamenten.

Durch die Umsetzung von Ethylenoxid mit Alkoholen, einer Reaktion, die als Ethoxylierung bezeichnet wird, werden eine Reihe nicht-ionischer Tenside hergestellt. Je nach Kettenlänge der verwendeten Alkohole lassen sich die grenz- und oberflächenaktiven sowie die rheologischen Eigenschaften der Tenside gezielt steuern.^[4] Neben Alkoholen werden auch Amine ethoxyliert, die ebenfalls Einsatz in Pharmazeutika sowie als Tenside und Weichmacher finden.^[5]

2.2 Herstellung von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethen

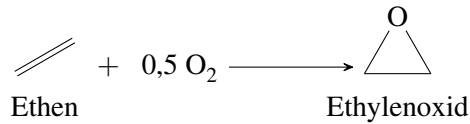
Erstmals beschrieben wurde Ethylenoxid bereits 1859 von WURTZ^[6], welcher Ethylenoxid aus 2-Chlorethanol durch Umsetzung mit einer Base, wie z.B. Calciumhydroxid, synthetisierte. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 2.1 gezeigt. Die Herstellungskosten von Ethylenoxid nach diesem Prozess waren entsprechend hoch, da das 2-Chlorethanol zuerst aus Ethen hergestellt werden musste und der Prozess damit zweistufig war. Vor allem jedoch, weil neben Ethylenoxid stöchiometrische Mengen an Calciumchlorid anfielen.



Schema 2.1: Synthese von Ethylenoxid nach WURTZ.

Aufgrund der großen Anwendungsbreite von Ethylenoxid wird dieses heute mit $34,5 \text{ Mt a}^{-1}$ (Stand 2016) hergestellt.^[7] Möglich wurde dies durch die Entdeckung von LEFORT im Jahr 1931, der als erster die direkte Umsetzung von Ethen mit Sauerstoff an Silber zu Ethylenoxid beschrieb.^[8] Die Reaktionsgleichung für die Direktoxidation ist in Schema 2.2 dargestellt.

2.2 Herstellung von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethen



Schema 2.2: Direktoxidation von Ethen mit Sauerstoff zu Ethylenoxid.

Die Direktoxidation von Ethen nach LEFORT bietet mehrere offensichtliche Vorteile gegenüber dem von WURTZ entwickelten Verfahren. Zum einen entfällt durch die Direktsynthese aus Ethen ein Reaktionsschritt, nämlich die Umsetzung von Ethen zu 2-Chlorethanol. Zum anderen werden durch die direkte Oxidation von Ethen keine Koppelprodukte wie Wasser oder Salze gebildet, welche die Atomeffizienz der Reaktion stark senken. Daher ist es nicht verwunderlich, dass heute ausschließlich die Direktoxidation von Ethen technische Anwendung findet.

2.2.1 Der Ethylenoxidprozess

Heute handelt es sich bei der technischen Ethylenoxidsynthese um einen hochgradig optimierten Prozess. Stellschrauben waren dabei Prozessbedingungen, wie Temperatur, Druck und die Konzentrationsverhältnisse der Edukte im Reaktionsfeed sowie deren Verweilzeiten am Katalysator, aber vor allem auch die Katalysatorentwicklung. Im technischen Maßstab werden Selektivitäten von über 90 % erreicht.^[9] Die Ethenepoxidierung wird technisch bei geringen Ethenumsatzgraden durchgeführt, da bei hohen Umsatzgraden die Totaloxidation die selektive Bildung von Ethylenoxid dominiert. Bedingt durch die geringen Ethenumsatzgrade von unter 10 % wird aus ökonomischen Gründen nicht umgesetztes Ethen abgetrennt und rückgeführt. Um den Prozess trotz geringer Umsatzgrade wirtschaftlich zu gestalten, wird dieser bei einem Druck von 10 bar bis 30 bar durchgeführt, wodurch die umgesetzte Stoffmenge an Ethen pro Durchlauf steigt. Zusätzlich wird der Prozess unter ethenreichen (≈ 30 Vol.%) und sauerstoffarmen (≈ 8 Vol.%) Bedingungen durchgeführt.^[2]

Prinzipiell gibt es zwei unterschiedliche Prozessvarianten der Ethenepoxidierung. Zum einen der Betrieb mit Luft und zum anderen die Reaktionsführung mit Reinsauerstoff. Der auf Luft als Oxidationsmittel basierende Prozess weist die niedrigeren Investitionskosten auf, da für diesen keine Luftzerlegungsanlage notwendig ist. Allerdings ist eine aufwendigere Gastrennung des zurückgeführten Ethens von Stickstoff notwendig, damit letzterer im Reaktionsfeed nicht akkumuliert. Bei diesem Prozessschritt wird ein Teil des Kreisgases entnommen (Purge), wobei ein Teil des Ethens verloren geht. Bedingt durch den Rohstoffpreis von Ethen führt dies zu höheren Betriebskosten der auf Luft basierenden Prozessvariante im Vergleich zur Variante mit Reinsauerstoff. Nahezu alle modernen Ethylenoxidsynthesenanlagen basieren heute auf der Epoxidierung mittels Reinsauerstoff, da der Rohstoffverlust im Vergleich zu den niedrigeren Investitionskosten finanziell überwiegt. Als inertes Trägergas wird dabei Methan eingesetzt, welches zwei Vorteile gegenüber dem Luftprozess mit Stickstoff als Inertgas bietet: Es akkumuliert nicht in der Anlage,

und besitzt zudem auch eine höhere Wärmekapazität als Stickstoff¹. Durch die höhere Wärmekapazität des Methans² kann mehr Reaktionswärme aus dem Reaktor abgeführt werden und so beispielsweise die Bildung von Hotspots unterdrückt werden.

In Abbildung 2.2 ist ein Fließbild einer technischen Syntheseanlage, die auf der Verwendung von Reinsauerstoff basiert, mit den zugehörigen Aufreinigungsschritten dargestellt. Da es sich bei der Epoxidierung von Ethen und vor allem auch bei der Totaloxidation um exotherme Reaktionen handelt mit Reaktionsenthalpien von -105 kJ mol^{-1} bzw. $-1223 \text{ kJ mol}^{-1}$ [11], wird die Reaktion in Rohrbündelreaktoren zur besseren Wärmeabfuhr durchgeführt. Nach dem Reaktor wird das gasförmige Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, wobei das Ethylenoxid im Wasser absorbiert wird (Ethylenoxidabsorber). Das übrige Gas, bestehend aus CO_2 , dem Ballastgas Methan und nicht umgesetztem Ethen und Sauerstoff, wird vom CO_2 gereinigt und anschließend zurück in den Reaktor eingespeist. Für die weitere Aufreinigung des Ethylenoxids wird dieses wieder thermisch aus dem Wasser desorbiert (Ethylenoxid-desorber), wobei ein Teil des Ethylenoxids mit dem Wasser zu Ethylenglykolen reagiert. In dem anschließenden Aufreinigungsschritt wird das Ethylenoxid von Prozessgasen gereinigt, die ebenfalls in geringen Mengen im Wasser gelöst wurden. Dazu zählen Ethen, CO_2 , Acetaldehyd und andere Komponenten. Durch eine abschließende Destillation wird das Ethylenoxid vom restlichen Wasser abgetrennt. [2;12]

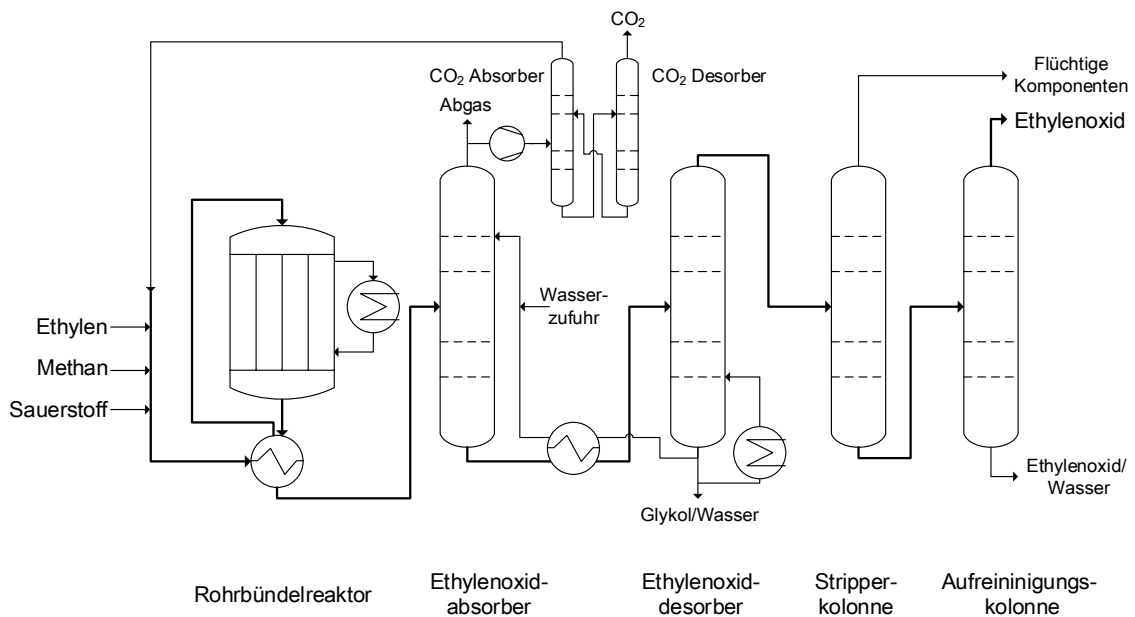


Abbildung 2.2: Fließbild einer technischen Ethylenoxidsyntheseanlage nach JESS und WASSERSCHIED [12].

¹Wärmekapazität N_2 : $c_{p,\text{N}_2} = 1,039 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [10]

²Wärmekapazität CH_4 : $c_{p,\text{CH}_4} = 2,156 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [10]

2.2.2 Der Epoxidierungskatalysator

Neben den Reaktionsbedingungen ist für die Ethylenoxidsynthese der Katalysator entscheidend. Seit der Patentanmeldung von LEFORT im Jahr 1933 wurde kein Katalysator mit ähnlich hohen Selektivitäten für die Direktoxidation von Ethen gefunden, der nicht auf Silber als katalytisch aktiver Komponente beruht. Dennoch wird der Silberkatalysator bis heute kontinuierlich optimiert. Ein Ziel ist dabei höhere Ethylenoxidselektivitäten bei gleichzeitig höheren Ethenumsatzgraden zu erreichen. Des Weiteren wird versucht durch eine verminderte Katalysatordesaktivierung die Standzeit des Epoxidierungskatalysators zu erhöhen. So wurden zahlreiche Zusätze gefunden, die als Promotoren für die Epoxidierung von Ethen an Silber dienen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Metalle und Metallsalze, wobei Cäsium als besonders effektiver Promotor zu nennen ist.^[13] Um Ethylenoxidselektivitäten über 80 % zu erreichen, enthalten kommerzielle Katalysatoren in der Regel jedoch nicht nur einen, sondern Kombinationen aus mehreren Promotoren wie Wolfram, Rhenium und Molybdän.^[13–16]

Neben den Promotoren, die in den Katalysator eingebracht sind, werden dem Reaktionsfeed in der technischen Anwendung auch Moderatoren zugegeben. Bei diesen handelt es sich um chlorhaltige Verbindungen wie Ethylendichlorid (1,2-Dichlorethan), Vinylchlorid (Chlorethen) und Ethylchlorid (Chlorethan). Diese, unter Reaktionsbedingungen, gasförmigen Verbindungen müssen dem Feed permanent zugegeben werden, um den Austrag von Chloratomen aus dem Katalysator zu kompensieren.^[2] Die Moderatoren unterdrücken die Totaloxidation durch Einlagerung von Chloratomen in den Silberkatalysator und die damit verbundene Verschiebung von Elektronendichten an der Silberoberfläche (vgl. Kapitel: 2.2.3).^[17]

Werden nicht-kommerzielle Silberkatalysatoren ohne oder mit nur geringer Promotierung verwendet und zusätzlich keine Moderatoren im Reaktionsfeed eingesetzt, werden Selektivitäten von über 60 % nur bei geringen Ethenumsatzgraden ($X < 5$ %) erreicht. In Abbildung 2.3 ist ein Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm der Ethenepoxidierung für solch einen Fall mit Literaturdaten dargestellt. Aufgetragen sind die Ethylenoxidselektivitäten unterschiedlicher Veröffentlichungen^[18–26] gegen den Ethenumsatzgrad. Im Anhang, in Tabelle A.1, sind die dazugehörigen Daten zu den verwendeten Katalysatoren und jeweiligen Reaktionsbedingungen aufgeführt. In Abbildung 2.3 ist deutlich erkennbar, dass die Ethylenoxidselektivität mit steigendem Umsatzgrad stark abnimmt. Da bei geringen Umsatzgraden die Totaloxidation die einzig relevante Nebenreaktion der Epoxidierung ist, zeigt diese folglich den gegenteiligen Selektivitäts-Umsatzgradverlauf und nimmt mit steigendem Umsatzgrad zu. Werden die Kontaktzeiten der Reaktanten am Katalysator gering gehalten und wird die Reaktion durch die Reaktionstemperatur kinetisch kontrolliert, ist die Folgereaktion von Ethylenoxid zu CO_2 vernachlässigbar gering.^[12] Die Folgereaktion ist im Dreiecksschema in Schema 2.4 dargestellt. Die aufgetragenen Daten der unterschiedlichen Veröffentlichungen beruhen dabei auf ähnlichen Bedingungen, wie sie in dem technischen Prozess angewendet werden, mit der Ausnahme, dass weder hochgradig promotierte Katalysatoren verwendet, noch chlorhaltige Moderatoren im Feed eingesetzt wurden.

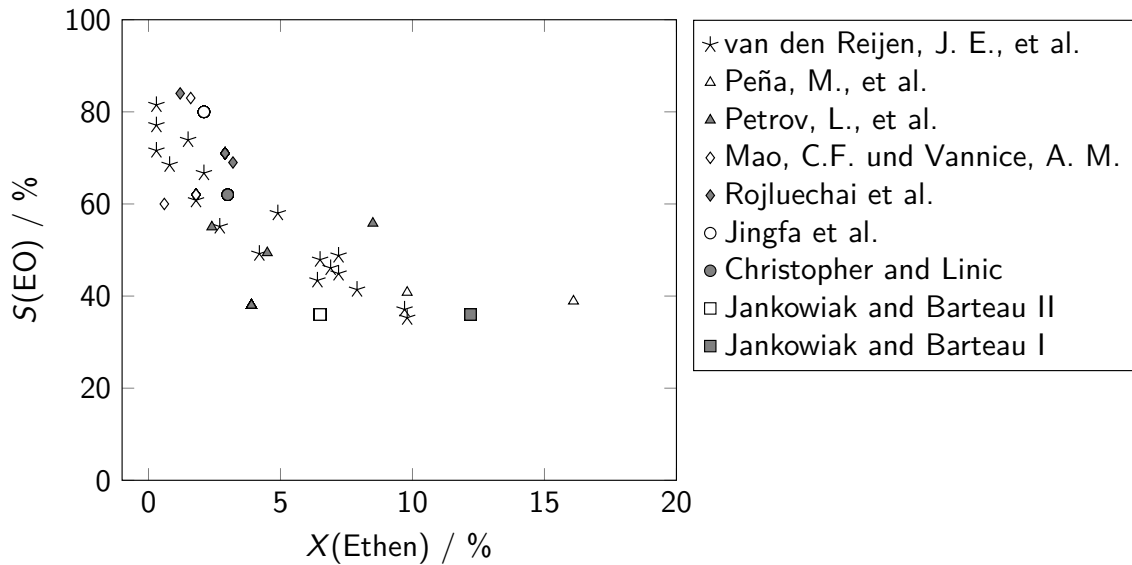


Abbildung 2.3: Typisches Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm für die Epoxidierung von Ethen. Dargestellt sind die Literaturdaten von VAN DEN REIJEN et al.^[18]; PEÑA et al.^[19]; PETROV et al.^[20]; MAO und VANNICE^[21]; ROJLUECHAI et al.^[22]; JINGFA et al.^[23]; CHRISTOPHER und LINIC^[24]; JANKOWIAK und BARTEAU^[25] und JANKOWIAK und BARTEAU^[26] für Silberkatalysatoren mit geringer oder ohne Promotierung.

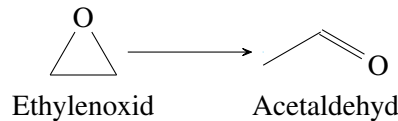
Auch wenn auf makroskopischer Ebene die Promotierung des Silberkatalysators zu einer Verbesserung von Katalysatoraktivität sowie der Ethenoxidselektivität führt, ist weder die Wirkung verschiedener Promotoren noch die Aktivität der unterschiedlichen Silberoberflächen auf mikroskopischer Ebene vollständig verstanden. So wird heute im Allgemeinen von einer Struktursensitivität der Ethenepoxidierung am Silberkatalysator ausgegangen^[27–29], auch wenn dies in früheren Untersuchungen nicht beobachtet werden konnte^[30]. Die Abhängigkeit der Aktivität von der exponierten Oberfläche konnte zunächst experimentell beobachtet werden, wobei die Ag(111)-Oberfläche etwa eine halb so hohe Aktivität zeigte wie die Ag(110)-Oberfläche.^[27] Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von HUS und HELLMAN^[28], die mittels Monte-Carlo-Simulationen unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Ag(111)-, Ag(110)- und Ag(100)-Oberflächen beobachten konnten. Dabei fanden sie für die stabilste Silberoberfläche Ag(111) mit 67 kJ mol^{-1} eine fast doppelt so hohe Aktivierungsenergie, wie für die am wenigsten stabile Ag(100)-Oberfläche mit 35 kJ mol^{-1} .^[28] Die Ergebnisse der Simulationen stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur, wo abhängig von den Reaktionsbedingungen Aktivierungsenergien von 41 kJ mol^{-1} bis 96 kJ mol^{-1} gefunden wurden (vgl. Kapitel 2.2.3).^[31;32] Aktuelle auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Rechnungen legen nahe, dass die Epoxidierung von Ethen zusätzlich struktursensitiv bezüglich eingesetzter Promotoren ist. So wird davon ausgegangen, dass Kupfer auf der Ag(110)-Ebene die höchste Selektivität an Ethenoxid liefert, während auf den Ag(100)- und (111)-Oberflächen Cäsium als bester Promotor eingestuft wird.^[33]

2.2 Herstellung von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethen

Deutlich besser als die exponierte Oberfläche des Metalls lässt sich dessen Partikelgröße kontrollieren. VAN DEN REIJEN et al. konnten zeigen, dass die Umlaufzahl (*TOF*), und damit die Katalysatoraktivität, bis zu einer Partikelgröße von 100 nm leicht ansteigt und anschließend mit steigender Partikelgröße konstant bleibt.^[18] Um folglich eine möglichst hohe Katalysatoraktivität zu erzielen, liegt die Verwendung von Silberkatalysatoren mit einer Partikelgröße im Bereich von 100 nm nahe. Bei kommerziellen Katalysatoren weisen die Silberpartikel jedoch eine Größe von 250 nm bis 1000 nm^[15;34] auf und sind damit erheblich größer. Grund dafür ist, dass die Silberpartikel während der durchschnittlichen Standzeit in einer technischen Ethylenoxidanlage, die zwischen zwei und fünf Jahren liegt, sintern.^[35] So nimmt die Silberoberfläche des Katalysators in zwei Jahren unter Betriebsbedingungen auf etwa die Hälfte ab.^[36;37] Kompensiert werden kann die Abnahme der Katalysatoroberfläche und damit die Abnahme der Anzahl katalytisch aktiven Zentren zum Teil durch eine Anpassung der Reaktionstemperatur. So wird technisch die Reaktionstemperatur erhöht, um einen konstanten Umsatzgrad aufrechtzuerhalten. Werden jedoch zu Beginn der Reaktion Katalysatoren mit sehr kleinen Silberpartikeln eingesetzt, nimmt die Silberoberfläche durch das Sintern der Partikel sehr stark ab, weshalb die Prozesstemperatur überproportional stark korrigiert werden müsste. Weitere Gründe, weshalb der Katalysator nach einer Standzeit von zwei bis fünf Jahren getauscht werden muss, sind Verunreinigungen der Reaktionsgase mit beispielsweise schwefelhaltigen Verbindungen oder Acetylen, die den Silberkatalysator vergiften.^[36] Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Grund für die Alterung des Katalysators ist der unvermeidliche Abrieb der Katalysatorpartikel.

Nicht nur die katalytisch aktive Komponente ist Gegenstand von Forschung und Entwicklung, sondern auch der inerte Katalysatorträger. Dies ist durch die geringe Stabilität des Ethylenoxids bedingt, die aus der hohen Ringspannung des Moleküls resultiert. So kann das Ethylenoxid zum Acetaldehyd isomerisieren ($\Delta H_R^0 = -113,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[11]), wobei die thermodynamische Triebkraft die Öffnung des Ethylenoxid-Dreirings ist. Mit einer Gleichgewichtskonstanten von $1,1 \cdot 10^{13}$ bei einer Reaktionstemperatur von 227 °C liegt das chemische Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des Acetaldehyds.^[11] Dargestellt ist diese Reaktion in Schema 2.3. Da die Isomerisierung durch Brønstedsäurezentren katalysiert wird^[38;39], hat der Katalysatorträger einen erheblichen Einfluss auf die beobachteten Selektivitäten.^[2] So konnten LEE et al. durch Variation des Katalysatorträgers zeigen, dass die Aktivität der getesteten Katalysatoren bezüglich der Isomerisierung von Ethylenoxid proportional zur Acidität der Katalysatoroberflächen ist.^[39] Des Weiteren ist bekannt, dass Ethylenoxid an Trägermaterialien mit stark sauren Hydroxylgruppen^[40] wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder Anatas (TiO_2) nicht stabil ist und an diesen Materialien quantitativ umgesetzt wird.^[38] Allerdings sind es nicht nur die stark sauren Hydroxylgruppen, die die Isomerisierung von Ethylenoxid katalysieren. Auch weniger stark saure Hydroxylgruppen, wie sie auf den Oberflächen von ZrO_2 , SiC und SiO_2 vorkommen können, setzen Ethylenoxid zu Acetaldehyd um, wenn auch nicht so schnell, wie es an stärkeren Säurezentren der Fall ist.^[38;39] Als Katalysatorträger sind diese Materialien jedoch von großem Interesse, da sie eine große Oberfläche besitzen wodurch zum

Beispiel die Partikelgröße der darauf abgeschiedenen Aktivkomponente gezielt eingestellt werden kann.^[41] Und obwohl jede Art von Hydroxylgruppe, die an der Katalysatoroberfläche für Ethylenoxid zugänglich ist, dessen Isomerisierung katalysiert, kann es dennoch auf Katalysatorträgern mit einer hohen Hydroxylgruppendichte synthetisiert werden, wie beispielsweise SiO_2 .^[42] Durch eine Maskierung der Oberflächenhydroxylgruppen mit beispielsweise Silanolgruppen kann die Isomerisierung von Ethylenoxid stark gehemmt werden und dadurch die Ethylenoxidselektivität gesteigert werden.^[43]



Schema 2.3: Isomerisierung von Ethylenoxid zu Acetaldehyd.

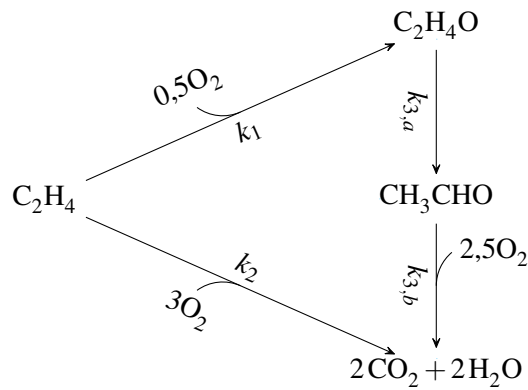
Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) hat mit etwa fünf bis zehn Hydroxylgruppen pro nm^2 eine sehr geringe Anzahl an Hydroxylgruppen an der Oberfläche^[44], was es besonders inert gegenüber Ethylenoxid macht.^[21] Neben einer geringen Oberflächenacidität darf der Katalysatorträger zudem keine Mikroporosität (Porendurchmesser ≤ 2 nm) aufweisen. Grund dafür ist, dass durch Porendiffusion die Kontaktzeit des gebildeten Ethylenoxids am Katalysator erhöht und dadurch dessen weitere Oxidation wahrscheinlicher wird^[45] (vgl. Schema 2.4). Zusätzlich zu der geringen Oberflächenacidität kann Korund mit einer sehr kleinen spezifischen Oberfläche von unter $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ohne Mikro- und Mesoporen hergestellt werden und ist damit ideal geeignet als Träger für den Ethenepoxidierungskatalysator. Dies ist der Grund, weshalb heute Silber auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Standardkatalysator ist, der weltweit großtechnisch eingesetzt wird.

2.2.3 Mechanismus und Kinetik der Direktoxidation von Ethen

Seit der Einführung des technischen Prozesses der Direktoxidation von Ethen zu Ethylenoxid wurden viele Studien zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt. Da bei der Ethylenoxidsynthese als Nebenprodukte fast ausschließlich CO_2 und dessen Koppelprodukt Wasser anfallen, lässt sich diese Reaktion auf ein vergleichsweise einfaches Reaktionsschema ohne eine Vielzahl an Neben- und Folgereaktionen zurückführen. Die Totaloxidation zu CO_2 und Wasser kann entweder direkt vom Ethen ausgehen oder als Folgereaktion von Ethylenoxid. Letztere läuft zunächst über die Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Acetaldehyd ab, bevor die Totaloxidation zu CO_2 folgt. Das Reaktionsschema (siehe Schema 2.4) ist ein sogenanntes Dreiecksschema, wie es für viele Selektivoxidationen typisch ist.

Heute ist generell anerkannt, dass das Verhältnis der Reaktionsraten der Epoxidierung (Reaktion 1) und der Totaloxidation (Reaktion 2) von Ethen durch die Wechselwirkungen von Ethen und Sauerstoff mit der Silberoberfläche bestimmt wird.^[16;46] Der Sauerstoff reagiert dabei nicht nur mit Ethen, sondern beeinflusst zusätzlich die elektronische Struktur des Silberkatalysators

2.2 Herstellung von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethen



Schema 2.4: Dreiecksschema für die Direktoxidation von Ethen.

und damit dessen Wechselwirkung mit den Reaktanten. Reaktion 3, die die Folgereaktion von Ethylenoxid zu CO_2 und Wasser beschreibt, verläuft dabei über Acetaldehyd als Intermediat.^[47] Zwar gibt es Untersuchungen, die zu dem Schluss kommen, dass die Isomerisierung des Ethylenoxids zu Acetaldehyd (Reaktion 3,a) direkt am Silber stattfinden kann^[48], häufig wird jedoch von einer Isomerisierung des Ethylenoxids an Hydroxylgruppen des Katalysatorträgers ausgegangen^[18;30;35]. Das gebildete Acetaldehyd wird anschließend am Silber über den Zwischenschritt der Essigsäurebildung nach Reaktion 3,b in Schema 2.4 totaloxidiert.^[31] Da die Totaloxidation von Acetaldehyd an Silber im Vergleich zur Epoxidierung von Ethen sehr schnell ist^[41;49], werden als Nebenprodukte bei der technischen Ethylenoxidsynthese fast ausschließlich CO_2 und Wasser gefunden, während Acetaldehyd nur in Spuren nachgewiesen werden kann.

Die Folgereaktion von Ethylenoxid zu CO_2 und Wasser ist kinetisch gehindert^[50], wobei die Isomerisierung zu Acetaldehyd der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Kinetik der Folgereaktion von Ethylenoxid ist damit nur von dem Partialdruck p_{EO} des Ethylenoxids abhängig und kann somit durch Gleichung 2.1 beschrieben werden:

$$r_3 \approx r_{3,a} = k_{3,a} \cdot p_{EO} \quad (2.1)$$

Da die Ethenepoxidierung in der Regel bei geringen Umsatzgraden durchgeführt wird, wodurch der Ethylenoxidpartialdruck im Reaktionsgemisch niedrig ist, wird die Folgereaktion bei kinetischen Betrachtungen häufig vernachlässigt.^[32;50-54] Dadurch wird das in Schema 2.4 gezeigte Dreiecksschema zu zwei Parallelreaktionen vereinfacht, nämlich zu der Epoxidierung (Reaktion 1) und zu der Totaloxidation von Ethen (Reaktion 2). Die Aktivierungsenergien liegen für die Epoxidierung bei unter 100 kJ mol^{-1} (96 kJ mol^{-1} ^[32], 90 kJ mol^{-1} ^[49]) und für die Totaloxidation 17 kJ mol^{-1} ^[32] bzw. 31 kJ mol^{-1} ^[32] darüber. Es sind jedoch auch Aktivierungsenergien zwischen 45 kJ mol^{-1} und 63 kJ mol^{-1} für die Selektivoxidation und zwischen 58 kJ mol^{-1} 76 kJ mol^{-1} für die Totaloxidation beschrieben.^[26;55] Trotz der großen Diskrepanz der Untersuchungen untereinander, weist die Epoxidierung jeweils die geringere der beiden Aktivierungsenergien auf.

Die beiden Parallelreaktionen sind in einer Vielzahl von Untersuchungen durch zahlreiche kinetische Modelle beschrieben worden. Dazu zählen unter vielen weiteren die kinetischen Beschreibungen der Autoren KLUGHERZ und HARRIOTT^[56], BORMAN und WESTERTERP^[51] und LAFARGA et al.^[52]. KLUGHERZ und HARRIOTT^[56] beschrieben ihre kinetischen Daten auf Basis eines LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus nach folgenden Gleichungen:

$$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{Ethen}}}{(1 + K_{\text{Ethen}} p_{\text{Ethen}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{Produkt}} p_{\text{Prdukt}})^2 + (1 + \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}})^2} \cdot p_{\text{O}_2}^2, \quad (2.2)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{\text{Ethen}}}{(1 + K_{\text{Ethen}} p_{\text{Ethen}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{Produkt}} p_{\text{Prdukt}})^2 + (1 + \sqrt{K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2}})^2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1,5}. \quad (2.3)$$

BORMAN und WESTERTERP^[51] verwendeten ebenfalls einen kinetischen Ausdruck basierend auf einem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus der Form:

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{Ethen}} p_{\text{Ethen}}}{(1 + K_{\text{Ethen}} p_{\text{Ethen}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EO}} p_{\text{EO}})^2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1,17}, \quad (2.4)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{Ethen}} p_{\text{Ethen}}}{(1 + K_{\text{Ethen}} p_{\text{Ethen}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EO}} p_{\text{EO}})^2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,97}. \quad (2.5)$$

Der ebenfalls mechanistisch abgeleitete, aber stark vereinfachte generische Ansatz von LAFARGA et al.^[52] lautet:

$$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{Ethen}}}{(1 + K_{\text{Ethen}})^2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,58}, \quad (2.6)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_{\text{Ethen}}}{(1 + K_{\text{Ethen}})^2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,30}. \quad (2.7)$$

Der Vergleich der Kinetiken zeigt deutlich, dass die Anpassung kinetischer Daten der Oxidation von Ethen auf unterschiedliche Weisen erfolgen kann. Auffällig ist dabei jedoch, dass bei den obigen Beispielen die Reaktionsgeschwindigkeit der Selektivoxidation r_1 sensitiver auf den Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) reagiert als die Totaloxidation, was durch den jeweils größeren Exponenten bedingt ist. Das bedeutet, dass bei einer Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks die Reaktionsgeschwindigkeit der Selektivoxidation stärker zunimmt als die der Totaloxidation und es dadurch zu einer Zunahme der Ethylenoxidselektivität kommt.^[55] Für eine Selektivoxidation ist dies ein eher untypischer Zusammenhang, der auf die elektronische Struktur des Katalysators und damit auf die katalytisch aktiven Spezies zurückzuführen ist. Allerdings sind aus der Literatur auch kinetische Anpassungen bekannt, die für Selektiv- und Totaloxidation keine Unterschiede in der Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck beschreiben.^[20;53;57] Erklärt werden kann diese Diskrepanz durch stark unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und die Verwendung von Silberkatalysatoren mit unterschiedlichem Silbergehalt und Promotierungen.

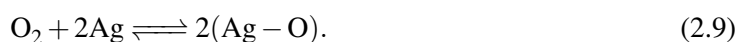
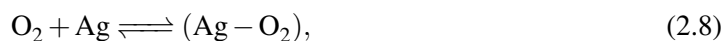
2.2 Herstellung von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethen

In den Gleichungen 2.2 bis 2.7 besitzt der Exponent des Ethenpartialdrucks den Wert Eins. Dadurch zeigen sowohl die Selektivoxidation als auch die Totaloxidation von Ethen die gleiche Abhängigkeit gegenüber dem Ethenpartialdruck. JANKOWIAK und BARTEAU^[25] konnten jedoch durch gezielte Variation des Ethenpartialdrucks in ihren Untersuchungen zeigen, dass sich ein höherer Ethenpartialdruck positiv auf die Selektivoxidation (Exponent=0.19) und negativ auf die Totaloxidation auswirkt (Exponent=-0.15). Bedingt, durch den negativen Exponenten inhibiert Ethen folglich die eigene Totaloxidation zu CO₂ und Wasser mit steigendem Ethenpartialdruck.^[25;26]

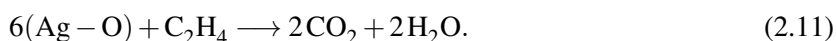
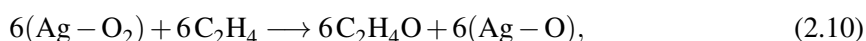
Neben dem Einfluss der Konzentrationen der Edukte auf die Kinetiken der Oxidation von Ethen wurde auch der Einfluss der Konzentrationen der Reaktionsprodukte auf die Kinetiken der beiden Reaktionen mehrfach untersucht. Allerdings liegen die Beobachtungen und Schlussfolgerungen der unterschiedlichen Autoren in den jeweiligen Untersuchungen teilweise weit auseinander. Dies ist einerseits auf stark unterschiedliche Reaktionsbedingungen und andererseits auf die Verwendung verschiedener Silberkatalysatoren mit unterschiedlicher Promotierung zurückzuführen. So konnten STOUKIDES und PAVLOU^[58] zeigen, dass Ethylenoxid im Reaktionsfeed die Selektivoxidation von Ethen leicht inhibiert und führten dies auf die Konkurrenzadsorption von Ethylenoxid mit Ethen am Silberkatalysator zurück. Sie beobachteten des Weiteren eine geringfügige Steigerung bezüglich der Selektivität von CO₂^[58], was möglicherweise durch die Folgereaktion des Ethylenoxids bedingt war. Die Autoren METCALF und HARRIOTT^[57] sowie BORMAN und WESTERTERP^[51] konnten in ihren Untersuchungen ebenfalls die Inhibierung der Selektivoxidation beobachten. In den Untersuchungen berichten sie allerdings zusätzlich von einer schwachen Inhibierung der Totaloxidation des Ethens.

Ist bei der Oxidation von Ethen CO₂ im Reaktionsfeed, führt dies zu einem verminderten Ethenumsatzgrad. Dabei wird die Totaloxidation stärker inhibiert als die Epoxidierung.^[51;57;59] Bei Wasser im Reaktionsfeed gibt es in der Literatur unterschiedliche Beobachtungen. Einerseits gibt es Untersuchungen, bei denen die Konzentration von Wasser systematisch variiert wurde und dabei kein Einfluss auf den Ethenumsatzgrad oder die Selektivitäten zu Ethylenoxid und CO₂ beobachtet werden konnte.^[51;60] Andererseits konnte in anderen Untersuchungen gezeigt werden, dass sich Wasser im Reaktionsfeed deutlich auf die Kinetik auswirkt. Dabei wird häufig von einer Inhibierung berichtet, bei der die Bildung von Ethylenoxid und CO₂ gleichermaßen betroffen ist.^[56;57;59] Allerdings haben auch Untersuchungen gezeigt, dass Wasser auf die Totaloxidation sogar eine beschleunigende Wirkung hat.^[61] Die unterschiedlichen Beobachtungen könnten durch die Verwendung bzw. das Fehlen von Promotoren auf den untersuchten Silberkatalysatoren zu erklären sein, welche in den zuvor zitierten Arbeiten stark variieren oder nur unzureichend beschrieben sind. Aus der Diskrepanz der Beobachtungen folgt in den Arbeiten eine unterschiedliche Anpassung der Kinetiken an die jeweiligen Daten. In den meisten Fällen wird von einem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus ausgegangen, wobei Wasser als Reaktionsprodukt der Totaloxidation nur selten in den kinetischen Beschreibungen berücksichtigt wird, wie dies in den Gleichungen 2.4 und 2.5 der Fall ist.^[51;52;56;57;59]

In den 1970er Jahren wurde von KILTY und SACHTLER^[62] ein Reaktionsmechanismus für die Ethenepoxidierung vorgeschlagen, bei dem die Bildung des Reaktionsprodukts, Ethylenoxid oder CO₂, ausschließlich über die Oberflächensauerstoffspezies erfolgt. Da molekularer Sauerstoff an einer Silberoberfläche (Ag) sowohl dissoziativ (Gleichung 2.9) als auch molekular (Gleichung 2.8) adsorbiert, wurden folgende Annahmen getroffen:



Die Autoren nahmen weiterhin an, dass nur der molekular adsorbierte Sauerstoff mit einem Ethenmolekül Ethylenoxid bildet, wobei pro gebildetem Molekül Ethylenoxid ein atomar adsorbierter Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche zurückbleibt (vgl. Gleichung 2.10). Der atomar adsorbierte Sauerstoff, der durch die dissoziative Adsorption von molekularem Sauerstoff (vgl. Gleichung 2.9) oder durch die Reaktion von Ethen mit molekular adsorbiertem Sauerstoff entsteht (vgl. Gleichung 2.10), führt dann zur Totaloxidation von Ethen (vgl. Gleichung 2.11). Dies ist in folgenden Gleichungen zusammengefasst:



Die Gleichungen 2.10 und 2.11 beschreiben dabei den günstigsten Fall bezüglich der Ethylenoxidbildung. So wird die Annahme getroffen, dass der Sauerstoff ausschließlich atomar (nach Gleichung 2.8) und nicht dissoziativ nach Gleichung 2.9 adsorbiert. Dadurch können nach Gleichung 2.10 sechs Ethenmoleküle mit molekular adsorbiertem Sauerstoff zu Ethylenoxid umgesetzt werden, wodurch ebenfalls sechs atomar adsorbierte Sauerstoffatome gebildet werden. Letztere setzen daraufhin nach Gleichung 2.11 ein siebtes Ethenmolekül zu CO₂ und Wasser um. Dies wurde als die 6/7-Regel bekannt und beschränkt folglich die maximale Selektivität zu Ethylenoxid auf 85,7 % bezogen auf Ethen. Bezogen auf den eingesetzten Sauerstoff liegt die Ethylenoxidselektivität nur bei 50 %.

Industriell werden heute jedoch Selektivitäten von über 90 % (bezogen auf Ethen) erreicht^[9], was der 6/7-Regel widerspricht. Daher wird inzwischen von einem Reaktionsmechanismus ausgegangen, der von der Reaktion des Ethens mit atomar adsorbiertem Sauerstoff ausgeht.^[31;46] DFT-Rechnungen legen nahe, dass der Mechanismus der Oxidation von Ethen über einen Oxometallazyklus (OMC) abläuft.^[63–65] Experimentell wurde der OMC das erste Mal von LINIC und BARTEAU bei der Kontaktierung von Ethylenoxid mit einer Silberoberfläche beobachtet. Dabei wurde bei –23 °C unter Ringöffnung des Ethylenoxids ein stabiles Oberflächenintermediat nachgewiesen, welches sich bei Temperaturen von über 27 °C wieder zu Ethylenoxid zersetzte.^[66] Der OMC, wie er von LINIC und BARTEAU vorgeschlagen wurde^[66], ist in Abbildung 2.4 ver-

2.2 Herstellung von Ethylenoxid durch Direktoxidation von Ethen

anschaulicht. Allerdings ist dies nur eine von vielen Möglichkeiten für die Struktur eines Oxometallazyklus an einer Silberoberfläche. So können das Sauerstoffatom und das Kohlenstoffatom an unterschiedlichen Silberatomen koordiniert sein oder der Sauerstoff koordiniert über mehrere Silberatome gleichzeitig. Für eine detailliertere Betrachtung der Intermediate und möglicher Übergangszustände sei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen.^[67;68]

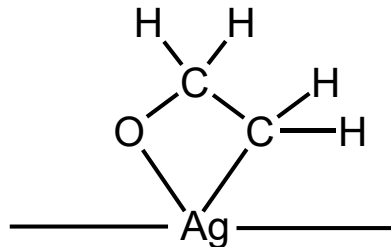


Abbildung 2.4: Darstellung eines Oxometallazyklus, dem angenommenen Intermediat bei der Selektivoxidation von Ethen an einer Silberoberfläche nach LINIC und BARTEAU^[66].

Der aus Ethen und Sauerstoff intermediär gebildete OMC kann einerseits zum gewünschten Ethylenoxid weiter reagieren, andererseits kann daraus ebenfalls das thermodynamisch stabilere Acetaldehyd gebildet werden.^[68] Letzteres wird am Silberkatalysator, wie bereits erwähnt, weitestgehend zu CO_2 umgesetzt. Seit den 1970er Jahren wird daher die Sauerstoffspezies intensiv untersucht, die selektiv Ethylenoxid bildet.^[46] Dabei existieren nicht nur die von KILTY und SACHTLER diskutierten Spezies des molekular und atomar adsorbierten Sauerstoffs, sondern vielmehr eine Vielzahl unterschiedlicher Sauerstoffspezies am Silberkatalysator. Diese unterscheiden sich durch ihre Koordination am Katalysator, ihre Polarisierung und damit in der Tendenz zur Selektiv- und Totaloxidation. Bestimmender Faktor für die Selektivitäten der beiden Konkurrenzprodukte CO_2 und Ethylenoxid ist der Ladungszustand des atomar adsorbierten Sauerstoffs, mit welchem das Ethen reagiert. Allgemein wird davon ausgegangen, dass elektrophile, atomar adsorbierte Sauerstoffspezies die Bildung von Ethylenoxid begünstigen und nukleophile Sauerstoffspezies für die Totaloxidation verantwortlich sind.^[31;46] Der Ladungszustand des atomaren Oberflächensauerstoffs kann unterschiedlich beeinflusst werden.

Eine Möglichkeit den Ladungszustand zu beeinflussen, ist der sogenannte Subsurface-Sauerstoff, der sich bei Temperaturen über 150°C durch die Diffusion von atomar adsorbiertem Sauerstoff auf der Silberoberfläche in den Silberkatalysator hinein bildet. Dieser Subsurface-Sauerstoff bleibt bei Temperaturen bis 450°C direkt unter der Oberfläche und diffundiert dabei weder in das Silberpartikel hinein, noch desorbiert er.^[69] Subsurface-Sauerstoff im Silberkatalysator zieht durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs Elektronendichte von den Silberatomen ab, wodurch diese elektrophiler werden. Das dadurch elektrophilere Silber stellt den unterschiedlichen Sauerstoffspezies auf der Oberfläche weniger Elektronendichte zur Verfügung, weshalb diese

ebenfalls elektrophiler sind als ohne vorhandenen Subsurface-Sauerstoff. Eine weitere Möglichkeit den Ladungszustand des adsorbierten Sauerstoffs und damit die Selektivität des Katalysators zu beeinflussen, ist die Verwendung von Promotoren im Silberkatalysator und die Zugabe von Moderatoren in den Reaktionsfeed. Die in Kapitel 2.2.2 bereits erwähnten chlorhaltigen Moderatoren führen zur Einlagerung von Chloratomen in den Silberkatalysator, die analog zum Subsurface-Sauerstoff die Elektronendichte des Silbers erniedrigen.^[2;16;32;70;71]

Obwohl die Epoxidierung von Ethen inzwischen mit beinahe jeder verfügbaren Oberflächencharakterisierungsmethode untersucht wurde, ist die für die Selektivoxidation verantwortliche elektrophile Sauerstoffspezies noch immer nicht identifiziert. Zwar konnte bereits in den 1990er Jahren mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) das Signal einer Sauerstoffspezies bei 530,5 eV identifiziert^[72-74] sowie nachgewiesen werden, dass diese Spezies an der Ethylenoxidbildung beteiligt^[75] ist.^[76] Die Struktur dieser Spezies blieb jedoch bis vor kurzem ungeklärt. Aktuelle Veröffentlichungen legen nahe, dass bei den Methoden zur Synthese dieser elektrophilen Sauerstoffspezies Schwefelverunreinigungen an der Silberoberfläche zu Sulfat oxidiert werden, und dass das XPS-Signal bei 530,5 eV ebendieser Sulfatspezies zugeordnet werden kann.^[77] Da Schwefel ubiquitär ist, sind Verunreinigungen des Silberkatalysators zum einen bei der Synthese möglich und können zum anderen über den Reaktionsfeed im ppb-Bereich eingebracht werden. DFT-Rechnungen lassen Rückschlüsse darauf zu, dass an eine Silberoberfläche koordinierte Sulfatspezies selektiv Ethylenoxid produzieren könnten. Das dabei entstehende an die Silberoberfläche koordinierte SO_3 könnte durch Sauerstoff erneut zur aktiven SO_4 -Spezies umgesetzt werden.^[7;77]

2.3 Ethanol als Rohstoff für Ethen

Politisch wie gesellschaftlich findet in Deutschland seit einigen Jahren ein Umdenken statt, das weg von fossilen Rohstoffen und Energieträgern hin zu mehr Nachhaltigkeit und inzwischen vor allem auch Klimaneutralität führt. Durch die einerseits gewachsene Nachfrage nach klimaneutralen Produkten und andererseits durch das Ansteigen von sozialem wie politischem Druck ist auch die Chemieindustrie bestrebt sich mit Klimaneutralität auseinanderzusetzen. Ein Wandel hin zu mehr Nachhaltigkeit in der Chemie kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Steigerung der Effizienz von bereits bestehenden Prozessen und wird seit den 1990er Jahren erfolgreich praktiziert.^[78] Dadurch können beispielsweise unerwünschte Nebenprodukte und Abfälle verringert werden oder der Energieverbrauch von Prozessen kann reduziert werden. So konnte beispielsweise die BASF zwischen 1990 und 2018 ihre Treibhausgasemissionen um 49 % reduzieren, bei einer gleichzeitigen Steigerung der produzierten Produktmenge um 97 % im selben Zeitraum.^[79] Als Konsequenz wird zwar schonender mit fossilen Rohstoffen umgegangen und so der Ausstoß an klimaschädlichen Treibhausgasen verringert, klimaneutral werden Prozesse dadurch jedoch in der Regel aber nicht. Um Klimaneutralität zu erreichen, müssen fossile Rohstoffe durch nachwachsende substituiert und damit eine Rohstoffwende eingeleitet werden. Dafür ist

die Chemieindustrie am Beginn der Wertschöpfungskette der Rohstoffverwertung ideal geeignet. Ausgangspunkt für eine Rohstoffwende können nur Plattformchemikalien sein, die einerseits in großen Mengen zugänglich sind und andererseits als Ausgangspunkt für eine ganze Bandbreite an Chemikalien dienen können. Um fossile Rohstoffe vollständig durch erneuerbare zu ersetzen, werden, aufgrund des enormen Rohstoffbedarfs der chemischen Industrie, verschiedene Technologien gleichzeitig notwendig sein.^[80]

Ethanol ist eine solche Plattformchemikalie, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann. Dafür gibt es unterschiedliche Ansätze. Bio-Ethanol kann aus zucker- und stärkehaltigen Rohstoffen wie Zuckerrohr, Mais oder Getreide oder aus lignocellulosehaltigen Rohstoffen wie beispielsweise Stroh gewonnen werden.^[81] Während man im ersten Fall von Bio-Ethanol der ersten Generation spricht, wird lignocellulosebasiertes Ethanol als Bio-Ethanol der zweiten Generation bezeichnet. Der Vorteil von Bio-Ethanol der zweiten Generation gegenüber dem der ersten ist, dass keine separaten Agrarflächen benötigt werden und dadurch keine Konkurrenz mit der Lebensmittelproduktion entsteht.^[82;83] Ebenfalls von großem Interesse ist elektrochemisch synthetisiertes Ethanol aus CO₂.^[84–87] Dabei handelt es sich um eine Technologie, die zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch Gegenstand der Forschung ist.

Die Eignung von Ethanol als bio-basierte Plattformchemikalie liegt dabei nicht nur in dessen hoher Verfügbarkeit und in der möglichen Unabhängigkeit von der Lebensmittelproduktion, sondern auch im Zugang zu einer breiten Facette an Grundchemikalien, die aus Ethanol hergestellt werden können. Eine dieser Grundchemikalien ist Ethylenoxid. Bei sowohl Ethanol als auch Ethylenoxid handelt es sich um einfache organische Moleküle. Formal muss Ethanol nur ein Wasserstoffmolekül entfernt werden, um die Summenformel von Ethylenoxid zu erhalten. Dies legt eine besonders effiziente Direktsynthese von Ethylenoxid aus Ethanol nahe.

Indirekt kann Ethylenoxid aus Ethanol über den Zwischenschritt der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen hergestellt werden, wobei das Ethen anschließend nach dem klassischen Epoxidierungsprozess (vgl. Kapitel 2.2) umgesetzt wird. Mit der Synthese von Ethen aus bio-basiertem Ethanol lässt sich auch eine der bedeutendsten Grundchemikalien^[88] herstellen. Im folgenden Kapitel soll auf diese Reaktion näher eingegangen werden.

2.4 Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen

Ethen, der einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff, ist ein planares Molekül und besitzt die chemische Summenformel C₂H₄. Mit 140 Mt a⁻¹ ist es eine der bedeutendsten Grundchemikalien.^[88] Haupteinsatzgebiete von Ethen sind die direkte Polymerisation zu Polyethylen (PE), die Chlorierung zu 1,2-Dichlorethan, welches zur Herstellung von Vinylchlorid und Ethylendiamin verwendet wird, die Umsetzung zu Ethylenoxid sowie die Synthese von Styrol durch die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Benzol mit anschließender Dehydrierung des Ethylbenzols.^[89] Ein Überblick

über einige der bedeutendsten Einsatzgebiete von Ethen sind in Abbildung 2.5 gezeigt. Es ist erkennbar, dass Ethen als solches den Endkunden nicht direkt erreicht, sondern als Grundchemikalie für eine große Bandbreite an Chemikalien dient.

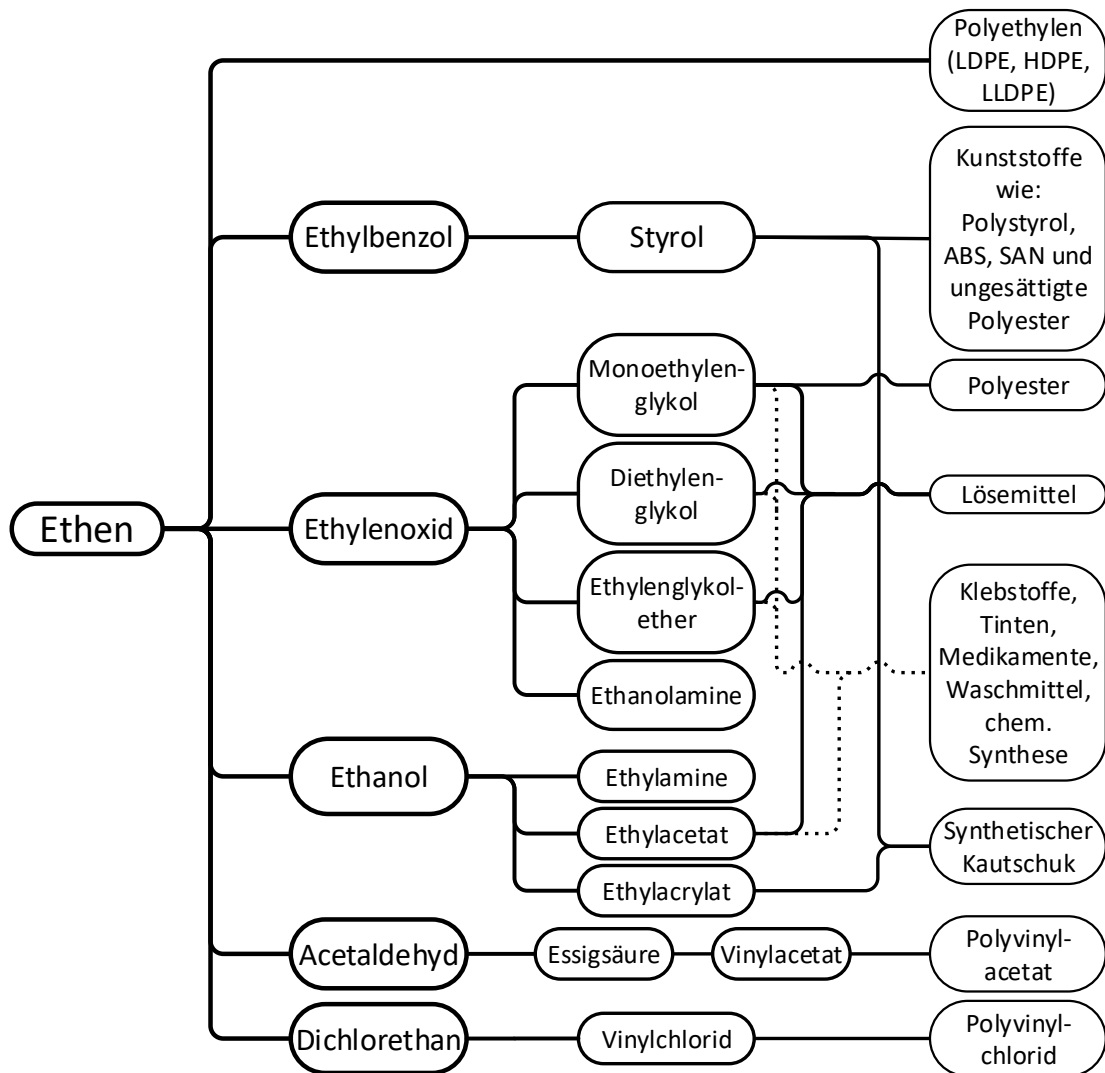


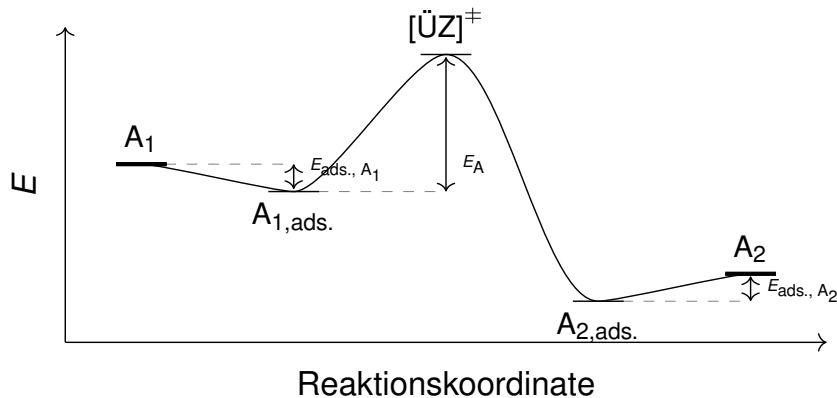
Abbildung 2.5: Überblick über die Verwendung von Ethen als Grundchemikalie.

Etwa 99 % des Ethens werden auf Basis fossiler Rohstoffe hergestellt.^[90] Der Hauptteil wird durch sogenanntes Steamcracking von Naphtha, Ethan, Propan und Flüssiggas (LPG) gewonnen.^[89] Alternativ kann Ethen aus Methanol durch den Methanol-To-Olefins (MTO) Prozess^[91;92] oder über die Dehydratisierung von Ethanol hergestellt werden.^[80;93] Dabei können sowohl Methanol als auch Ethanol bio-basiert hergestellt werden. Als Ausgangsstoffe zur Synthese von bio-basiertem Ethen findet in der Industrie jedoch nur Bio-Ethanol Verwendung, da die Ethanoldehydratisierung verglichen mit dem MTO-Prozess den technisch einfacheren und ökonomisch attraktiveren Prozess darstellt.

Bei der Herstellung von Bio-Ethanol wird zwischen zwei Generationen der Technologie unterschieden. Bio-Ethanolanlagen der ersten Generation basieren auf der mikrobiellen Umsetzung von Zucker oder Stärke. Dieser Prozess steht damit in direkter Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion. In Anlagen der zweiten Generation wird Ethanol aus lignozellulosehaltigen Rohstoffen, wie beispielsweise Stroh oder Holz, gewonnen.^[82;89] Durch die Verwendung von Agrarreststoffen entsteht keine Konkurrenzsituation wie bei Anlagen der ersten Generation.

2.4.1 Mechanismus der Dehydratisierung von Ethanol

Wie bei jeder heterogen katalysierten Reaktion weist die Ethanoldehydratisierung die typischen Reaktionsschritte auf. Dazu gehören die in Schema 2.5 dargestellten Schritte. Zu Beginn muss das Substrat (A_1) an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Das adsorbierte Substrat ($A_{1,ads.}$) ist energetisch immer tiefer liegend als das freie Substrat. Durch das Aufbringen der Aktivierungsenergie (E_A) wird der Übergangszustand der Reaktion ($[ÜZ]^\ddagger$) erreicht, aus welchem sich das adsorbierte Produkt ($A_{2,ads.}$) bildet. Das Produkt der Reaktion von A_1 zu A_2 wird durch Desorption von der Katalysatoroberfläche frei. Die energetische Lage der in Schema 2.5 gezeigten adsorbierten Spezies spiegeln die Wechselwirkungen des Edukts und des Produkts mit der Katalysatoroberfläche wider.

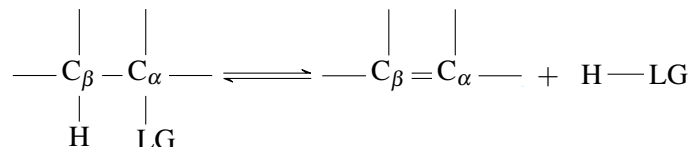


Schema 2.5: Allgemeines Energieprofil einer chemischen Reaktion A_1 zu A_2 über die adsorbierten Zustände (ads.) und den Übergangszustand ($[ÜZ]^\ddagger$) der Reaktion.

2.4.1.1 Eliminierungsreaktionen

Der Mechanismus von heterogen katalysierten Eliminierungsreaktionen zur Bildung von Alkenen gehört zu den am besten verstandenen Reaktionsmechanismen der heterogenen Katalyse. Dies ist dadurch bedingt, dass der Mechanismus starke Ähnlichkeit dem der homogen katalysierten Eliminierung aufweist.^[94;95] Für Eliminierungsreaktionen gilt immer das in Schema 2.6 gezeigte allgemeine Reaktionsschema. Durch eine Abspaltung einer Abgangsgruppe (LG) vom

α -Kohlenstoffatom und die Abspaltung eines Protons vom β -Kohlenstoffatom entsteht eine $C_{\alpha}=C_{\beta}$ Doppelbindung. Die Art und Struktur der Abgangsgruppe kann dabei sehr variabel sein. Neben Halogenen, Hydroxylgruppen, Alkoxygruppen sowie Aminogruppen sind viele weitere Abgangsgruppen möglich.



Schema 2.6: Allgemeine Darstellung einer Eliminierungsreaktion. LG steht dabei für die Abgangsgruppe.

Die Bindungsspaltungen erfolgen sowohl bei der Abgangsgruppe als auch bei dem β -Wasserstoffatom heterolytisch. Die nukleophile Abgangsgruppe koordiniert an eine Säure, während das Proton über eine Base koordiniert wird. Beim Verlauf der Reaktion werden zwei grundlegende Mechanismen unterschieden. Der unimolekulare Mechanismus ist einer der beiden Reaktionsmechanismen. Bei diesem erfolgen die Bindungsspaltungen der Abgangsgruppe und des Protons nacheinander. Dieser Mechanismus wird als E1-Mechanismus bezeichnet. Dabei steht *E* für Eliminierung und der Index gibt die Molekularität der Reaktion an. Dem E1-Mechanismus steht der E2-Mechanismus gegenüber, bei dem die Bindungsspaltung konzertiert abläuft. Da bei einer gleichzeitigen Bindungsspaltung die Abgangsgruppe an eine Säure und das β -Wasserstoffatom an eine Base koordiniert sein muss, handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion. Die Reaktionen werden sowohl von Brønstedtsäuren und -basen als auch von Lewisäuren und -basen katalysiert.^[95]

Bei der unimolekularen Reaktion können wiederum zwei Reaktionswege unterschieden werden. Einerseits existiert der als E1 bezeichnete Reaktionsmechanismus, bei dem zuerst die Abgangsgruppe eliminiert wird und anschließend das Proton abgespalten wird, was zu einer intermediären Bildung eines Carbokations führt. Dieser Reaktionsmechanismus wird durch einen stark sauren Katalysator begünstigt. Andererseits kann die Abgangsgruppe auch konsekutiv nach der Eliminierung des Protons durch eine Base abgespalten werden. Dieser als E1cB bezeichnete Reaktionsmechanismus wird durch den Einsatz von basischen Katalysatoren bevorzugt. Dabei erfolgt nach der Abstraktion des Protons vom β -Kohlenstoff intermediär die Bildung eines Carbanions. Tatsächlich handelt es sich in der Realität eher um einen fließenden Übergang zwischen den beiden Grenzfällen E1 und E1cB. Durch stark polarisierte Bindungen beim E2-Mechanismen kommen mit E2cB und E2cA insgesamt fünf mögliche Eliminierungsmechanismen zusammen. Der jeweils vorliegende Mechanismus ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. So kann durch die Acidität und die Basizität des Katalysators sowie die Bindungsstärken der C_{β} -H und der C_{α} -LG Bindungen und die Reaktionstemperatur Einfluss auf den Reaktionsmechanismus genommen werden. Wird die Reaktion homogen katalysiert, beeinflusst die Wahl des Lösemittels den Reaktionsmechanismus

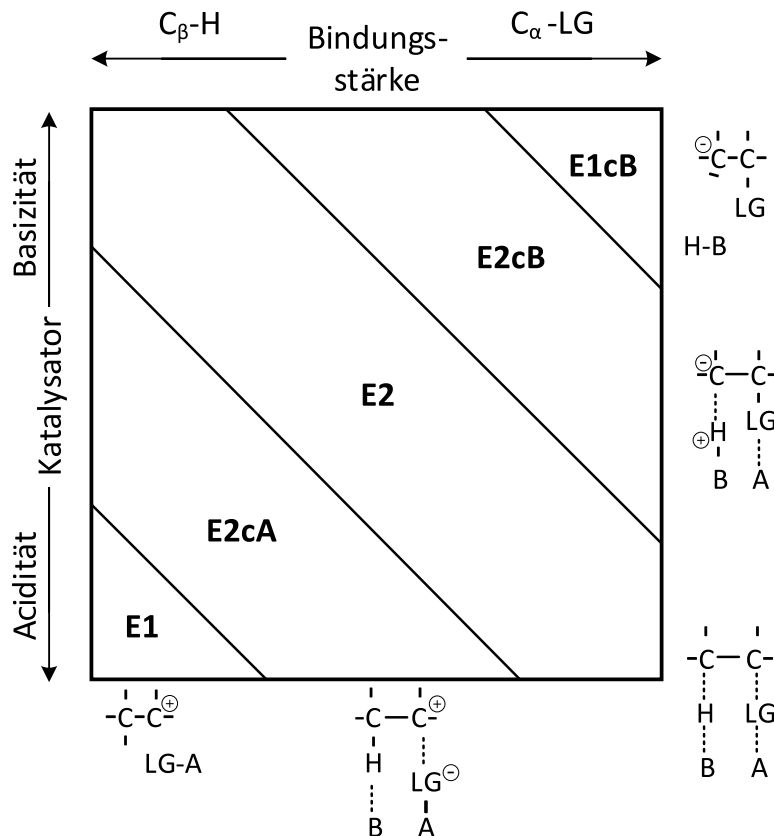
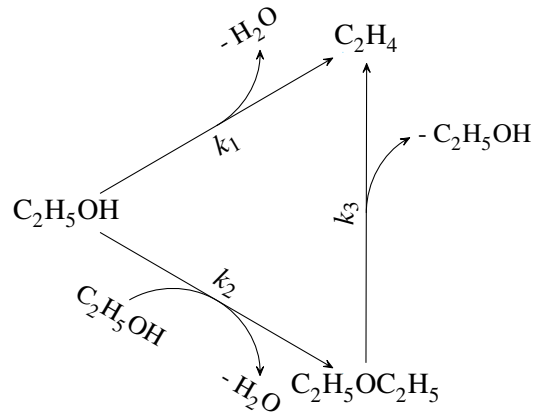


Abbildung 2.6: Dargestellt sind die unterschiedlichen Einflüsse von Katalysatoracidität und Bindungsstärken auf den Eliminierungsmechanismus. Zusätzlich sind zur Verdeutlichung die Intermediate der jeweiligen Mechanismen abgebildet. Abbildung nach KRAUS und KNÖZINGER^[94]. Die Abkürzung LG steht dabei für die Abgangsgruppe, B stellt ein basisches Zentrum dar und A ein acids Zentrum am Katalysator dar.

ebenfalls. In Abbildung 2.6 sind die Einflüsse der Katalysatoracidität und der Bindungsstärken der $C_{\beta}-H$ und der $C_{\alpha}-LG$ Bindungen auf den Eliminierungsmechanismus dargestellt.

2.4.1.2 Bildung von Ethen und Diethylether

Bei der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen handelt es sich um eine Eliminierungsreaktion, bei der Wasser eliminiert wird. Ethen kann dabei durch die direkte Dehydratisierung von Ethanol nach Reaktion 1 (vgl. Schema 2.7) gebildet werden oder durch eine Folgereaktion aus Diethylether (Reaktion 3). Dargestellt ist dies in Schema 2.7. Die bimolekulare Reaktion 2 von Ethanol, bei der Diethylether ($C_2H_5OC_2H_5$) gebildet wird, ist im Gegensatz zu den Eliminierungsreaktionen 1 und 3 eine Substitutionsreaktion. Um hohe Ethenselektivitäten bei der Ethanoldehydratisierung zu erreichen, sind hohe Ethanolumsatzgrade notwendig, da mit steigendem Umsatzgrad die Folgereaktion der Diethyletherbildung begünstigt wird.



Schema 2.7: Dreiecksschema der Ethanoldehydratisierung.

Die Bildung von Ethen aus Ethanol (Reaktion 1) ist eine endotherme Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H_{250^\circ\text{C}} = 47,01 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die direkte Dehydratisierung von Ethanol ist jedoch bei ausreichend hohen Temperaturen entropisch getrieben und damit eine exergonische Reaktion ($\Delta_R G_{250^\circ\text{C}} = -20,84 \text{ kJ mol}^{-1}$). Gleiches gilt auch für Reaktion 3, der Zersetzung von Diethylether zu Ethanol und Ethen, die mit einer freien Reaktionsenthalpie von $\Delta_R G_{250^\circ\text{C}} = -12,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ ebenfalls vollständig entropisch getrieben ist. Reaktion 2, die Dimerisierung von Ethanol zu Diethylether unter Eliminierung von Wasser, ist demgegenüber eine enthalpisch getriebene Reaktion ($\Delta_R H_{250^\circ\text{C}} = -22,07 \text{ kJ mol}^{-1}$), die nur schwach exergonisch ist ($\Delta_R G_{250^\circ\text{C}} = -7,55 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[11] Weil der Entropiebeitrag mit steigender Temperatur zunimmt, werden die Reaktionen 1 und 3, bei denen Ethen entsteht, gegenüber der Bildung von Diethylether nach Reaktion 2 bei höheren Reaktionstemperaturen thermodynamisch begünstigt.

Die direkte Bildung von Ethen aus Ethanol nach Reaktion 1 kann abhängig vom Katalysator gemäß E1-, E1cb-, E2-Mechanismus oder die jeweiligen Zwischenstufen ablaufen. In der Regel werden jedoch saure und amphiphile Katalysatoren für die Ethanoldehydratisierung eingesetzt. Deshalb legen mechanistische Untersuchungen einen E1-^[96;97] oder E2-^[98] Mechanismus nahe. Dabei wird für saure Katalysatoren wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 oder ZrO_2 meist beides, nämlich eine dissoziative und eine nicht-dissoziative Adsorption von Ethanol an der Katalysatoroberfläche beschrieben.^[99;100] DFT-Rechnungen legen nahe, dass Ethanol bevorzugt mit dem Sauerstoffatom an ein Lewisäurezentrum koordiniert.^[96;98] Abhängig vom Katalysator findet anschließend die C–O-Bindungsspaltung statt, wodurch nach einem E1-Mechanismus ein Carbokation gebildet und anschließend ein Proton am β -Kohlenstoffatom eliminiert wird. Alternativ koordiniert das Substrat sowohl über ein Sauerstoff- als auch über einem Wasserstoffatom des β -Kohlenstoffatoms an den Katalysator. Die Koordination des Sauerstoffatoms, kann dabei an ein Brønsted- oder Lewisäurezentrum erfolgen. Bei simultaner Koordination eines Wasserstoffatoms des β -Kohlenstoffatoms an ein Brønstedbasezentrum des Katalysators läuft die Reaktion nach einem E2-Mechanismus ab.

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Ethenbildung aus Ethanol wird in der Literatur die C–H Bindungsspaltung am β -Kohlenstoffatom angegeben. Dies legen Isotopenmarkierungsexperimente nahe, die zudem die Wasserdesorption von der Katalysatoroberfläche als geschwindigkeitsbestimmend ausschließen.^[97;101;102] Diese Experimente konnten weiterhin ausschließen, dass die Bindungsspaltung zwischen dem Sauerstoff- und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese Erkenntnisse gelten auch für die Bildung von Diethylether. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass bei der Dimerisierung des Ethanols der Bindungsbruch der C–O Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Bildung von Diethylether nicht um eine Eliminierungsreaktion, sondern um eine Substitutionsreaktion, die bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (unter 200 °C) thermodynamisch bevorzugt ist.^[11] In der Literatur ist bekannt, dass die Ethanol-dimerisierung auch an weniger starken Säurezentren katalysiert wird als die Dehydratisierung zu Ethen.^[103] Der Mechanismus läuft über eine an der Oberfläche koordinierte Ethoxyspezies mit einem molekular adsorbierten Ethanolmolekül ab.^[95]

2.4.1.3 Betrachtung möglicher Folgereaktionen und Katalysatordeaktivierung

Wird Ethen aus Ethanol an sauren Zentren gebildet, besteht die Möglichkeit, dass das Ethen Folgereaktionen eingeht. Dies ist auf mehrere Arten möglich. Dabei erfolgt zunächst eine Oligomerisierung des Ethens gefolgt von Isomerisierungs-, Crack- und Hydridtransferreaktionen. Aktiviert durch die sauren Zentren des Katalysators oder durch Carbokationen an der Katalysatoroberfläche reagieren Ethenmoleküle und bilden so Di- und Trimere sowie höhere Oligomere. Durch die Oligomerisierung entstehen ausschließlich unverzweigte Alkene mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen. Diese können jedoch einerseits durch Isomerisierungsreaktionen zu verzweigten Kohlenwasserstoffen und andererseits durch Crackreaktionen zu Alkenen mit ungerader Anzahl an Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Durch Hydridtransferreaktionen können zudem auch Alkane entstehen.

Die oben genannten Möglichkeiten für Folgereaktionen des Ethens werden an sauren Katalysatoren durch einen sogenannten *Hydrocarbon Pool* (dt.: Kohlenwasserstoffpool) katalysiert. Dabei liegen an der Katalysatoroberfläche unterschiedliche Kohlenwasserstoffe vor, unter denen sich auch Carbokationen befinden. Letztere werden durch die Protonierung eines Alkens wie Ethen an einem Brønstedsäurezentrum des Katalysators gebildet. Durch den *Hydrocarbon Pool* an der Katalysatoroberfläche kommt es über die Reaktionsdauer in der Regel zu Kohlenstoffablagerungen und Koksbildung, was ein häufiger Desaktivierungsgrund für Katalysatoren darstellt. Die Chemie des *Hydrocarbon Pools* ist industriell von höchstem Interesse, da einige der größten Prozesse darauf beruhen, wie beispielsweise das FCC-Verfahren (*fluid catalytic cracking*) oder die Isomerisierung und Alkylierung von Kohlenwasserstoffen. Aufgrund der hohen industriellen Bedeutung des *Hydrocarbon Pools* ist dieser in der Fachliteratur bereits intensiv untersucht worden. Die Reaktionsmechanismen für Crack-, Isomerisierungs- und Hydridtransferreaktionen sind dabei inzwischen

recht gut verstanden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine mechanistische Betrachtung der Folgereaktionen verzichtet und auf die einschlägige Literatur verwiesen.^[104]

2.4.2 Katalysatoren für die Ethanoldehydratisierung

Wie bereits in Kapitel 2.4.1 dargelegt wurde, handelt es sich bei der Dehydratisierung von Ethanol um eine Eliminierungsreaktion, die je nach Katalysator gemäß E1-, E1cb-, E2-Mechanismus oder den jeweiligen Zwischenstufen ablaufen kann. Der Reaktionsmechanismus ist abhängig davon, ob ein basischer, saurer oder amphiphiler Katalysator eingesetzt wird. Von technischer Bedeutung für die Ethanoldehydratisierung sind jedoch hauptsächlich saure Katalysatoren. Im Folgenden wird nur auf die Ethanoldehydratisierung an Feststoffkatalysatoren eingegangen.

2.4.2.1 γ -Aluminiumoxid

Für die Dehydratisierung von Alkoholen an Feststoffkatalysatoren gehört γ -Al₂O₃ zu den am besten untersuchten Systemen. Hierbei sind besonders die Arbeiten von HELMUT KNÖZINGER hervorzuheben, der in zahlreichen Untersuchungen zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Alkoholen und γ -Al₂O₃ beigetragen hat.^[95;105–108] γ -Al₂O₃ weist als saurer Katalysator nicht nur Brønstedsäurezentren auf, sondern auch Lewissäurezentren.^[40] DEWILDE et al.^[97] konnten durch den Co-Feed von Wasser und Pyridin für die Dehydratisierung von Ethanol zeigen, dass die Bildung von Ethen und Diethylether zwar an sauren Zentren, jedoch an unterschiedlichen aktiven Zentren abläuft. Dies wurde bereits aus kinetischen Messungen gefolgert.^[103]

Die Brønstedsäurezentren von γ -Al₂O₃ sind dabei Hydroxylgruppen an der Katalysatoroberfläche, die durch die irreversible Adsorption von Wasser entstehen. Die Oberflächenkonzentration der Hydroxylgruppen ist dabei umgekehrt proportional zur Ausheiz- bzw. Dehydratisierungstemperatur des γ -Al₂O₃.^[106] Durch die Wassereliminierung von der γ -Al₂O₃-Oberfläche entstehen Lewissäurezentren^[109], die selektiv durch organische Basen, wie Pyridin, vergiftet werden können.^[106]

Werden Alkohole auf die Oberfläche von γ -Al₂O₃ gegeben, kommt es durch eine Konkurrenzadsorption mit den Hydroxylgruppen zur Verdrängung von Wasser.^[107] Bei der Dehydratisierung von Ethanol an γ -Al₂O₃ ist aus der Literatur bekannt, dass die Bildung von Ethen bei bestimmten Reaktionstemperaturen beginnt. Unterhalb einer Katalysatorbetttemperatur von etwa 240 °C wird Diethylether als Hauptprodukt gebildet, welches sich erst oberhalb der 240 °C an γ -Al₂O₃ zu Ethen und Ethanol zersetzt.^[106] Des Weiteren ist bekannt, dass Acetaldehyd durch die Dehydrierung von Ethanol an γ -Al₂O₃ gebildet werden kann. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff wird direkt mit dem Hauptprodukt Ethen zu Ethan umgesetzt, wodurch die Ethenausbeute weiter sinkt.^[105;110]

2.4.2.2 Mikroporöse Alumosilikate und Silikoalumophosphate

Zeolithe sind poröse Alumosilikate mit einer definierten und einheitlichen Porenstruktur, die aus eckenverknüpften SiO_4^- - und AlO_4^- -Tetraedern aufgebaut ist. Durch das Aluminium im Gitter entstehen negative Ladungen, die durch Kationen A^{n+} ausgeglichen werden. Die allgemeine Summenformel von Zeolithen ist gegeben als: $A_{y/n}^{n+}[(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}_2)_y]^{y-} \cdot z\text{H}_2\text{O}$.^[111]

Dabei ist z die Anzahl an Wassermolekülen in der Struktur. x und y entsprechen jeweils der Anzahl der Silizium- bzw. Aluminium-Tetraeder in der Struktur des Zeolithen. Aus den SiO_4^- - und AlO_4^- -Tetraedern können eine Vielzahl unterschiedlicher dreidimensionaler Strukturen aufgebaut werden, so sind bis heute 248 Strukturen von der Internationalen Zeolith-Vereinigung (IZA) anerkannt.^[112]

Die Strukturen der Zeolithe unterscheiden sich durch den Aufbau und die Art der Poren. Diese können aus 8-, 10- und 12-gliedrigen Ringen aufgebaut werden, wodurch Porendurchmesser zwischen 0,2 nm und 1 nm entstehen. Durch die Verknüpfung der unterschiedlich großen Ringe lassen sich mehrdimensionale Kanäle und Käfigstrukturen ausbilden. Diese wiederum können ebenfalls unterschiedlich verknüpft sein, wodurch ein-, zwei- und dreidimensionale Mikroporen in den Feststoffen entstehen. Durch die mikroporösen Strukturen weisen Zeolithe vergleichsweise hohe Oberflächen von $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf. Alle Zeolithe folgen in ihren Strukturen der LÖWENSTEIN-Regel, die besagt, dass keine zwei AlO_4^- -Tetraeder direkt miteinander verknüpft sein können. Daraus folgt für das molare Verhältnis von Silizium zu Aluminium in der Zeolithstruktur: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 1$.^[113] Es wird zwischen Zeolithen mit einem niedrigen (< 5), einem mittleren ($5 - 10$), und einem hohen (> 10) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis unterschieden.^[111;114]

Die zum Ladungsausgleich im Zeolith vorliegenden Kationen können bestimmte Funktionalitäten für die Anwendung als Katalysator besitzen. Säurezentren sind dabei die häufigste Funktionalität in Zeolithen, weshalb letztere auch als *feste Säuren* bezeichnet werden. Die Säurezentren können als Lewis- oder Brønstedsäurezentren in Zeolithen vorliegen. Lewissäurezentren entstehen durch das Vorliegen von einfach positiven oder multivalenten Kationen im Zeolith. Zusätzlich können sie durch das Vorhandensein von Aluminiumoxid außerhalb des Zeolithgerüsts gebildet werden, das auch als *Extra-Gerüst Aluminium* bezeichnet wird. Starke Brønstedsäurezentren liegen zum einen dort vor, wo Protonen als Kationen zum Ladungsausgleich im Zeolith dienen oder sie entstehen zum anderen durch die Dissoziation von Wasser an Lewissäurezentren des Zeolithen durch Dehydratisierung. Letztere Möglichkeit ist als HIRSCHLER-PLANCK-Mechanismus bekannt, der bei bi- und trivalenten Kationen auftreten kann.^[115] Das Verhältnis von Radius und Ladung des Kations bestimmt, inwieweit dieses das Wasser polarisiert und dadurch dissoziiert.

Bei sauren Katalysatoren ist neben der Stärke der Säurezentren, die von einer Vielzahl an Faktoren abhängen kann, die Säurezentrendichte ein wichtiger Parameter. Die Säurezentrendichte gibt die Anzahl der Säurezentren eines Katalysators massen- oder oberflächenbezogen an. Bei Zeolithen ist die Anzahl an Säurezentren direkt abhängig von der Menge an Aluminium im Gerüst-

gitter und damit vom $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bestimmt allerdings nicht nur die Säurezentrendichte über die Anzahl der Kationenplätze, sondern beeinflusst dazu auch die Stärke der Säurezentren. Es gilt: je höher das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis und damit je höher die Säurezentrendichte, desto geringer ist die Stärke der Säurezentren.

Zeolithe besitzen ein breites Anwendungsspektrum. Dazu gehören der Einsatz als Ionentauscher, wie beispielsweise bei der Wasserenthärtung, als Adsorptiv zur Gasauftrennung und als Molekularsieb. In der chemischen Industrie zählen Zeolithe außerdem zu den bedeutendsten Katalysatoren. Beispielsweise sind in der Petrochemie die aciden Eigenschaften der Zeolithe für Crack- und Isomerisierungsreaktionen von essenzieller Bedeutung.^[114]

Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen der Zeolithe sind diese auch in ihren katalytischen Eigenschaften sehr verschieden. So führen Variationen der Porendurchmesser und der Tortuositäten der dreidimensionalen Porenstrukturen zu unterschiedlich großen Diffusionskoeffizienten der Reaktanten in den verschiedenen Zeolithen. Da die äußere Oberfläche nur einen geringen Anteil an der Gesamtoberfläche von Zeolithen ausmacht, befindet sich ein Großteil der katalytisch aktiven Zentren in den Poren. Durch den Porendurchmesser wird deren Zugänglichkeit für Reaktanten in Abhängigkeit von deren Größe beschränkt. Dadurch können aus einem Gemisch von Reaktanten nur jene in den Poren umgesetzt werden, die auch in diese hineinpassen. In diesem Fall spricht man von Edukt- oder Reaktantenselektivität (engl.: *reactant-selectivity*).

Allerdings ist nicht nur die Diffusion der Reaktanten aufgrund der Porenstruktur limitiert, sondern auch die der Produkte. Werden Reaktanten in den Poren zu Produkten umgesetzt, die nicht oder nur sehr langsam durch die Porenstruktur des Zeolithen diffundieren können, werden diese weiter umgesetzt. Entweder, bis Produkte gebildet werden, die aus den Poren hinausdiffundieren können, oder bis die Reaktanten zu Kohlenstoffablagerungen umgesetzt werden, die in den Poren zurückbleiben. In diesem Fall spricht man von Produktselektivität (engl.: *product-selectivity*). Zusätzlich können auch sterisch anspruchsvolle Übergangszustände unterdrückt werden (Übergangszustandsselektivität (engl.: *transition-state-selectivity*)). Diese Fälle werden unter dem Begriff der Formselektivität (engl.: *shape-selectivity*) zusammengefasst.^[116;117]

MADEIRA et al.^[118] haben die Umsetzung von Ethanol an drei unterschiedlichen Zeolithtypen untersucht. Einem Zeolith Y, der zur Gruppe der Faujasite (IZA-Code: FAU) gehört und eine dreidimensionale Käfigstruktur aus Sodalit-Käfigen besitzt, die über 12-Ring Öffnungen miteinander verbunden sind. Des Weiteren untersuchten sie die Ethanolumsetzung an einem Zeolith beta und an einem ZSM-5. Der Zeolith beta (IZA-Code: *BEA) besitzt eine 3D-Porenstruktur aus 12-Ringen. Der ZSM-5, der zur Gruppe der Pentasile (IZA-Code: MFI) gehört, weist eine dreidimensionale Porenstruktur aus 10-Ringen auf. Die Autoren konnten beobachten, dass die am ZSM-5 gebildeten Produkte eine geringere Anzahl an Kohlenstoffatomen aufwiesen und die Menge der Produkte mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen höher war als bei den größerporigen Zeolithen. Durch die geringere Porengröße wurden am ZSM-5 bevorzugt kleinere Produkte mit geringerer Anzahl an Kohlenstoffatomen gebildet. Die beobachteten Produkte mit einer ungeraden

Anzahl an Kohlenstoffatomen ist durch ein sekundäres Cracken am ZSM-5 bedingt, was bei den anderen Zeolithen nicht in der gleichen Größenordnung stattfand. Dies ist ebenfalls der Grund, weshalb der ZSM-5 über 16 Stunden Vollumsatz erreichte, während der Umsatzgrad an Zeolith Y und Zeolith beta bereits nach 4 Stunden unter 90 % zurückging. Bedingt war dies durch Kohlenstoffablagerungen in den Poren der Zeolithe, wodurch diese Poren verschlossen wurden und die Katalysatoren desaktivierten.^[118]

Weitere Beispiele für Formselektivität sind die Umsetzung von Ethen zu Propen und höheren Olefinen im ETP-Prozess (Ethylene-to-Propylene) und die Umsetzung von Methanol zu Olefinen im MTO-Prozess (Methanol-to-Olefins). So konnte für den ETP-Prozess an einem als Katalysator verwendeten ZSM-5 eine signifikant höhere Selektivität bezüglich höherer Olefine beobachtet werden^[119] als dies für einen SAPO-34 der Fall war.^[120] Ebenso verhält es sich bei dem MTO-Prozess, bei dem deutlich höhere Selektivitäten bezüglich höherer Kohlenstoffverbindungen für den ZSM-5 als für den SAPO-34 beobachtet wurden.^[91;121] Der SAPO-34 ist ein Silikoalumphosphat mit einer Chabazit (CHA) Struktur. Diese zeichnet sich durch eine dreidimensionale Käfigstruktur aus, bei der die Chabazitkäfige durch 8-Ring Öffnungen miteinander verbunden sind. Der Durchmesser der Porenöffnungen des SAPO-34 ist damit kleiner als beim ZSM-5, wodurch die oben diskutierten Selektivitäten zu kürzerkettigen Produkten erklärt werden können. Sowohl ZSM-5 als auch SAPO-34 sind bekannte Katalysatoren für die Dehydratisierung von Ethanol. An beiden Katalysatoren wurden hohe Ethenselektivitäten erreicht und die jeweiligen Reaktionsmechanismen wurden bereits eingehend in der Literatur untersucht.^[122;123]

2.4.2.3 Heteropolysäuren

Heteropolysäuren sind Polyoxoverbindungen von Metallen mit einem eingeschlossenen Zentralatom. Die bekannteste und am weitesten verbreitete Struktur von Heteropolysäuren ist die Kegginstruktur mit der Summenformel $A_nM_{12}XO_{40}$. Exemplarisch dargestellt ist diese Struktur in Abbildung 2.7 für die Wolframatokieselsäure (STA). X ist das Zentralion der Kegginstruktur, das je nach Art die Höhe der negativen Ladung der Kegginanionen bestimmt. Mögliche zentrale Kationen sind dabei Bor (5-fach negatives Kegginanion), Silizium und Germanium (4-fach negativ) oder Phosphor und Arsen (3-fach negativ). Als Metalle M sind besonders Molybdän, Wolfram und Vanadium von Bedeutung, wobei Heteropolysäuren auch mit einer Vielzahl anderer Metalle sowie bimetallisch^[124] aufgebaut sein können. Die negativen Ladungen der Kegginanionen werden durch die Kationen A ausgeglichen. Dienen Protonen als Kationen zum Ladungsausgleich, werden Brønstedsäurezentren erhalten. Der Ladungsausgleich der Kegginanionen kann aber auch durch andere Kationen wie beispielsweise von Alkali- oder Erdalkalimetallen erreicht werden.

Sowohl das Zentralatom als auch die Metallatome in der Peripherie des Kegginanions haben einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der betrachteten Heteropolysäure. Werden die Redox-eigenschaften von Heteropolysäuren betrachtet, hängen diese entscheidend von den jeweiligen Metallatomen der Peripherie ab. So nimmt die Reduzierbarkeit von Wolfram über Molybdän zu

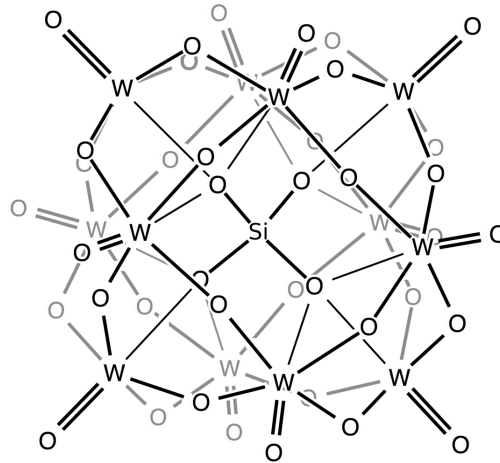
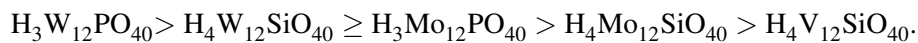


Abbildung 2.7: Struktur eines Kegginanions exemplarisch dargestellt für Wolframatokieselsäure ($W_{12}SiO_{40}^{4-}$). Entnommen und abgeändert nach KLEMPERER^[125].

Vanadium sehr stark zu.^[126;127] Umgekehrt verhält es sich bei der thermischen Stabilität und der Säurestärke der Heteropolysäuren.^[128] Für das Zentralatom gilt: je höher dessen Ladung, desto niedriger die Säurestärke der Heteropolysäure. Daraus folgt für die Stärke der Heteropolysäuren sowie deren thermische Stabilität die Reihenfolge:



Die Säurestärke und die Säurezentrendichte wurde in diversen wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit unterschiedlichen Methoden bestimmt und verglichen. Dazu zählen die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von Ammoniak und Pyridin, Indikatormessungen mit Hammett-Indikatoren sowie kalorimetrische Messungen der Ammoniakadsorption.^[126] Letztere eignen sich dabei besonders, um die Stärke der Säurezentren unterschiedlicher Katalysatoren zu vergleichen. So konnten NH_3 -Adsorptionseenthalpien für $H_4W_{12}SiO_{40}$ von -185 kJ mol^{-1} ^[129], für einen H-ZSM-5 von -150 kJ mol^{-1} ^[130] und für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von -140 kJ mol^{-1} ^[130] ermittelt werden. Wobei die Säurezentrenstärke mit zunehmendem Betrag der Adsorptionseenthalpie des Ammoniaks steigt. Damit gehören die Heteropolysäuren zu den sehr starken Säuren und werden in der Literatur abhängig von der angewandten Analysemethode auch zu den Supersäuren gezählt.^[131;132] Eine Besonderheit gegenüber anderen festen Säuren ist, dass Kegginanionen nur Brønstedsäurezentren aufweisen^[133], wenn deren negative Ladung ausschließlich durch Protonen kompensiert wird, wohingegen beispielsweise Zeolithe und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der Regel auch eine geringe Anzahl an Lewisäurezentren besitzen.^[40]

Ein weiterer Unterschied zwischen Heteropolysäuren und anderen Feststoffkatalysatoren ist die Katalyse über eine Pseudoflüssigphase. Dabei ist nicht nur die Oberfläche des Feststoffkatalysators aktiv, wie dies sonst bei heterogen katalysierten Reaktionen der Fall ist, sondern die Bulkphase des Katalysators kann ebenfalls Reaktanten umsetzen. Dies ist möglich für kleine polare Moleküle wie

Alkohole oder Amine, die in die Sekundärstruktur zwischen den einzelnen Kegginanionen absorbiert werden können. Abhängig von Heteropolysäure und Reaktant kann gegenüber der Adsorption an einer Oberfläche die 10- bis 100-fache Menge an Molekülen absorbiert werden.^[134–136] Mit dem Zugang zur Bulkphase stehen kleinen polaren Molekülen eine viel größere Anzahl aktiver Zentren zur Verfügung als unpolaren oder sterisch anspruchsvollen Reaktanten. Diese können nur wie bei den meisten heterogen katalysierten Reaktionen an der Oberfläche adsorbiert und umgesetzt werden. Dargestellt ist dieser Sachverhalt in Abbildung 2.8 anhand der Literaturdaten von KAMIYA et al.^[137]. In ihren Messungen untersuchten sie die adsorbierten Mengen von Ammoniak und Benzonitril in Abhängigkeit des Beladungsgrades von Wolframatokieselsäure (STA) auf SiO₂. Während die TPD Messungen mit Ammoniak sehr präzise der Anzahl an Säurezentren, berechnet aus der eingewogenen Menge an STA entsprach, konnte für die Adsorption des Benzonitrils ein Maximum bei einem Beladungsgrad von etwa 40 gew % STA beobachtet werden. Die Autoren führen dies auf einen Rückgang der äußeren Oberfläche der geträgerten Heteropolysäure zurück, sodass dem Sondenmolekül mit dem unpolaren Phenylrest trotz steigender Gesamtanzahl an Säurezentren ab einem Beladungsgrad von 40 gew.% STA weniger Säurezentren zugänglich sind.^[137]

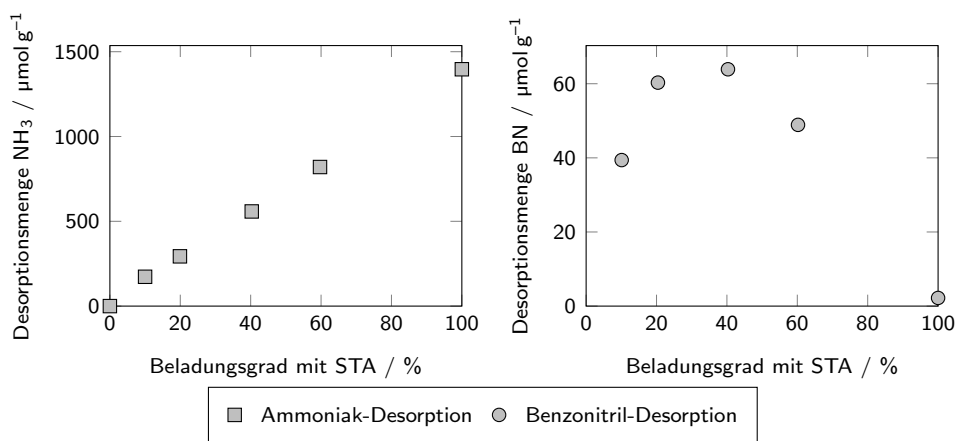


Abbildung 2.8: Bestimmung der Säurezentrendichte mit Ammoniak- und Benzonitril-desorption an Wolframatokieselsäure unterschiedlichen Beladungsgrades auf SiO₂. Daten nach KAMIYA et al.^[137].

Werden die Protonen, welche die negative Ladung der Kegginanionen ausgleichen, ganz oder teilweise durch andere Kationen ersetzt, kann dies die Eigenschaften der Heteropolysäure signifikant verändern. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Heteropolysäuren, die ausschließlich Cäsium- oder Ammoniumionen als Gegenkationen besitzen, die Katalyse nicht in einer Pseudoflüssigphase stattfindet.^[135;136] Zusätzlich ist bekannt, dass große Kationen wie NH₄⁺ und Cs⁺ bei sehr hohen Austauschgraden zu einer mikroporösen Struktur der Heteropolysäuren führen können.^[133;138;139] Dabei wird durch den Austausch mit Cäsiumionen die Oberflächenacidität der Heteropolysäure stark reduziert.^[140;141]

2.4.2.4 Sulfatiertes Zirkoniumdioxid

Die Verwendung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid in Dehydratisierungsreaktionen ist in der Wissenschaft zwar bekannt^[142–144], findet jedoch keine große Aufmerksamkeit. Die verbreitetste Anwendung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid ist die Isomerisierung leichter Alkane.^[145] Sulfatiertes Zirkoniumdioxid kann Alkane selbst bei Raumtemperatur isomerisieren.^[146;147] Die hohe katalytische Aktivität für die Alkanisomerisierung wird durch die hohe Säurestärke der Katalysatoren erklärt. Daher wird sulfatiertes Zirkoniumdioxid abhängig von der Untersuchungsmethode auch zu den Supersäuren gezählt. Eine Einordnung ist deshalb so schwer, weil Dichte, Stärke sowie die Art der Säurezentren von Material zu Material stark variieren können. Die wichtigsten Einflussparameter sind dabei:

- die Kristallphase des Zirkoniumdioxids,
- die Menge an Sulfat auf dem Zirkoniumdioxid,
- die Menge an Wasser auf dem Katalysator,
- die Kalzinertemperatur des Katalysators.

Typischerweise wird der Zirkoniumdioxidträger als Präkursor gefällt und anschließend mit Schwefelsäure imprägniert und kalziniert. Dabei setzt sich die monokline α -Phase des Zirkoniumdioxids bei Temperaturen ab 1100 °C in die tetragonale β -Phase und bei Temperaturen oberhalb von 2300 °C in die kubische γ -Phase um.^[148] MIRANDA M. et al.^[149] konnten durch die Synthese von phasenreinem monoklinem und tetragonalem Zirkoniumdioxid zeigen, dass dieses bereits Säurezentren besitzt. Durch die Sulfatierung der phasenreinen Zirkoniumdioxide und anschließender Charakterisierung mittels Pyridin-IR (infra-rot) Spektroskopie wurde die Säurezentrendichte von phasenreinem monoklinem und phasenreinem tetragonalen sulfatierten Zirkoniumdioxid bestimmt. Während der monokline Katalysator hauptsächlich Lewissäurezentren ($51 \mu\text{mol g}^{-1}$, Brønstedsäurezentren: $5 \mu\text{mol g}^{-1}$) aufweist, konnte für den tetragonalen Katalysator das Gegenteil beobachtet werden (Lewissäurezentren: $11 \mu\text{mol g}^{-1}$, Brønstedsäurezentren: $23 \mu\text{mol g}^{-1}$). Dabei konnte mittels Hammett-Indikatoren³ keine Superacidität nachgewiesen werden.^[149] KATADA et al.^[150] führen die Bildung von supersauren Zentren auf die Ausbildung einer Submonolage des Sulfats auf der Trägeroberfläche zurück. Bei einem Belegungsgrad von $\approx 0,5 \text{ SO}_4/\text{nm}^2$ fanden die Autoren superacide Zentren mit einem Hammett-Faktor von -19. Bei einem Belegungsgrad von bis zu $2 \text{ SO}_4/\text{nm}^2$ konnte nur noch ein Hammett-Faktor von -12 durch Ammoniakadsorption ermittelt werden, was dem Wert von Schwefelsäure entspricht.^[150]

³Die Hammett Aciditätsfunktion stellt eine Erweiterung der üblichen pH-Skala nach Sørensen dar. Da diese nur für verdünnte wässrige Lösungen der Säuren geeignet ist und damit durch den nivellierenden Effekt des Wassers beschränkt ist. Durch die Verwendung schwächerer Basen als Wasser, den Hammett-Indikatoren, konnte der pH-Bereich weit ins Negative erweitert werden. Der Hammett-Faktor H_0 gibt dabei die Stärke einer Säure an. Je negativer dieser Wert, desto stärker die Säure. Dabei gelten alle Säuren als Supersäuren, die einen kleineren Hammett-Faktor als Schwefelsäure besitzen.

KATADA et al. konnten zudem beobachten, dass Wasser die superaciden Zentren des Katalysators maskiert. Dabei konnte die Zunahme von Brønstedtsäurezentren mit der Acidität von Schwefelsäure beobachtet werden. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit NMR-Messungen, bei denen ein optimales Verhältnis von Wasser zu Sulfat von Zwei zur Maximierung der Säurenzentrendichte gefunden wurde.^[151] Dies entspricht der Protonierung von Sulfat zu Schwefelsäure.

2.4.3 Großtechnische Ethanoldehydratisierung

Industrielle Anwendung findet die Ethanoldehydratisierung besonders in Brasilien und den USA, da dort große Mengen an Zuckerrohr bzw. Mais vorhanden sind. Besonders hervorzuheben sind dabei die Prozesse der Firmen AXENS, CHEMATUR, BRASKEM und BRITISH PETROLEUM (BP). BP kann mit dem auf Heteropolysäuren basierenden HUMMINGBIRD-Prozess^[152;153] Selektivitäten von über 99 % bei vergleichsweise milden Reaktionstemperaturen (≤ 270 °C) erreichen. Die Firma BRASKEM betreibt seit 2010 eine Anlage zur Dehydratisierung von Ethanol in Brasilien^[154] mit einer Jahreskapazität von 200 000 t. Aus dem produzierten grünen Ethen stellt BRASKEM grünes Polyethylen her.^[155] Über den eingesetzten Katalysator finden sich keine Veröffentlichungen.

Der von AXENS, TOTAL und IFPEN entwickelte Prozess zur Dehydratisierung von Bio-Ethanol der ersten und zweiten Generation, bei dem Ethen in Polymerqualität hergestellt werden kann, hat den Markennamen ATOL. Bei den eingesetzten Katalysatoren handelt es sich um eine Kombination aus sauren Ionenaustauscherharzen in der Ethanolvorbehandlung und ZSM-5-Zeolithen in einem nachfolgenden adiabatischen Reaktor.^[156]

CHEMATUR verwenden einen auf Al_2O_3 - MgO/SiO_2 basierenden SYNDOL-Katalysator^[157] der Firma SCIENTIFIC DESIGN. Nach eigenen Angaben kann damit bei einem Umsatzgrad von 99 % eine Ethenselektivität von über 96 % erreicht werden. Die am häufigsten auftretenden Nebenprodukte sind Butene mit einer Selektivität von bis zu 2,4 %.^[158] In Zusammenarbeit mit CHEMATUR haben MOHSENZADEH et al. unter anderem die Aufreinigungsschritte des Produktgasstroms untersucht.^[159] So ist die Entfernung von CO_2 und Wasser notwendig, um Ethen in Polymerqualität zu erhalten. Letzteres geschieht über eine Adsorption an einem Molsieb. Um die als Nebenprodukte entstandenen Butene sowie beispielsweise Ethan und Methan abzutrennen, muss zusätzlich eine kostenintensive Tieftemperaturdestillation nachgeschaltet werden, die bei -28 °C durchgeführt wird.

In Abbildung 2.9 ist ein vereinfachtes Fließbild einer typischen Ethanoldehydratisierungsanlage gezeigt. Es ist erkennbar, dass vor dem Reaktor ein Ethanolverdampfer geschaltet ist. Die Reaktionstemperaturen der Ethanoldehydratisierung sind stark abhängig von dem eingesetzten Katalysator. Für einen auf Al_2O_3 basierenden Katalysator, wie beispielsweise dem SYNDOL-Katalysator im Prozess von CHEMATUR werden Reaktionstemperaturen von etwa 400 °C angewandt. Downstream vom Reaktor folgt die Produktaufreinigung. Wie in Abbildung 2.9 ersichtlich, umfasst die

Aufreinigung der Produkte mehrere aufeinanderfolgende Prozessschritte. Zur Entfernung von CO_2 und Wasser sowie unerwünschter Nebenprodukte, wie höhere Alkene und Alkane sowie leichtere Produkte wie Methan, muss der Produktgasstrom zunächst von etwa $400\text{ }^\circ\text{C}$ auf etwa $15\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und anschließend auf 27 bar komprimiert werden. Durch eine Aminwäsche wird CO_2 entfernt und anschließend Wasser über eine Molsiebtrocknung vom Produktgasstrom separiert. Bevor das gewünschte Ethen in Polymerisationsqualität erhalten wird, wird eine Tieftemperaturdestillation bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

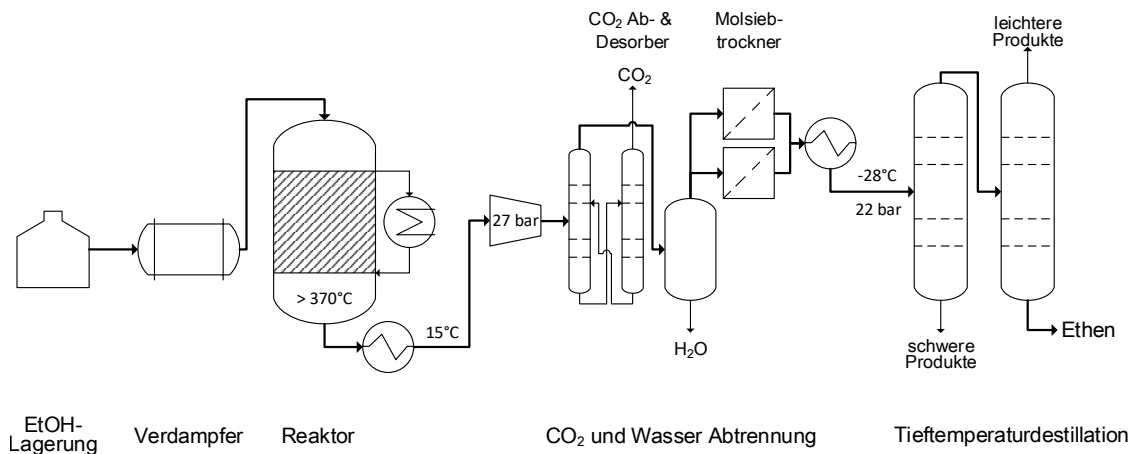


Abbildung 2.9: Vereinfachtes Fließbild einer typischen Ethanoldehydratisierungsanlage mit nachgeschalteter Produktaufreinigung. Nach MOHSENZADEH et al.^[159] und JERNBERG et al.^[83].

Es ist ersichtlich, dass der energetisch aufwendigste Teil der industriellen Synthese von Ethen aus Ethanol nicht die Reaktion an sich ist, sondern die Aufreinigung des Produkts Ethen. So ist beispielsweise eine regelmäßige Regeneration der Molsiebtrockner notwendig, wenn diese kein weiteres Wasser mehr aufnehmen können. Dazu wird das Molsieb in einem energieintensiven Prozess bei erhöhter Temperatur ausgeheizt, wodurch das adsorbierte Wasser desorbiert. Um die Wasserabtrennung kontinuierlich betreiben zu können, sind aus diesem Grund parallel geschaltete Molsiebtrockner notwendig, bei denen mindestens einer das Wasser aus dem Produktgasstrom entfernt, während ein weiterer regeneriert wird.

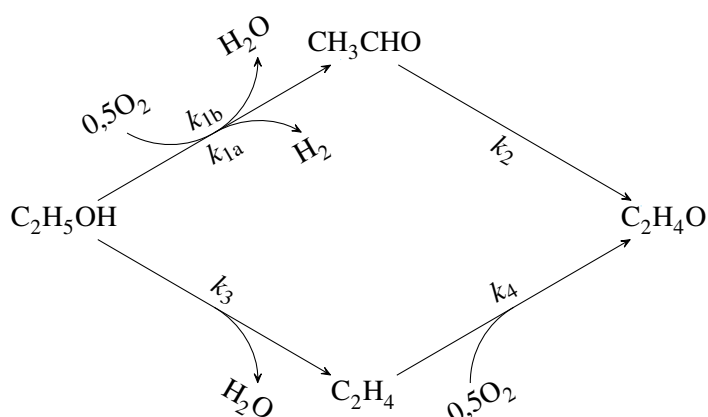
2.5 Syntheserouten zu Ethylenoxid ausgehend von Ethanol

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, gewinnt die Nachhaltigkeit und die Klimaneutralität von chemischen Prozessen eine immer größere Bedeutung. Die fossilen Rohstoffe sind endlich und führen bei ihrer Nutzung zu einem Nettoanstieg des Treibhausgases CO_2 in der Atmosphäre. Daher werden zunehmend Anstrengungen unternommen fossile Rohstoffe durch nachwachsende zu substituieren und so einen Rohstoffwandel in der chemischen Industrie einzuleiten. Bio-Ethanol

2.5 Syntheserouten zu Ethylenoxid ausgehend von Ethanol

ist ein solcher nachwachsender und CO_2 -neutraler Rohstoff, aus dem als Plattformchemikalie eine ganze Bandbreite an erdölbasierten Chemikalien hergestellt werden könnte, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben ist.

Die Synthese von Bio-Ethanol basierendem Ethylenoxid, als vollständig bio-basierte Grundchemikalie, ist in der Literatur bereits mehrfach ausgeführt. Prinzipiell werden zwei Syntheserouten für diese Reaktion beschrieben, die in Schema 2.8 dargestellt sind. Zum einen die Route über Reaktion 1 zu Acetaldehyd, gefolgt von einer Isomerisierung (Reaktion 2) zum gewünschten Produkt. Zum anderen ist die Syntheseroute über Ethen beschrieben, welches durch eine Dehydratisierung (Reaktion 3) gebildet wird. Das Ethen kann anschließend durch eine Epoxidierung (Reaktion 4) zu Ethylenoxid umgesetzt werden. In den folgenden Unterkapiteln soll auf die unterschiedlichen Reaktionen eingegangen werden.



Schema 2.8: Reaktionsschema der in der Literatur beschriebenen Reaktionswege zur Umsetzung von Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zu Ethylenoxid $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Die Reaktionswege verlaufen dabei über Acetaldehyd CH_3CHO oder über Ethen C_2H_4 als Zwischenprodukte.

2.5.1 Zweistufenprozess über Ethen

Zur Ethylenoxidsynthese auf Basis von Ethanol ist bis zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nur ein industrieller Prozess technisch etabliert. Dieser beruht auf einem Zweistufenprozess^[160] und wurde von der Firma SCIENTIFIC DESIGN entwickelt. Bei diesem Prozess wird Ethanol in einem ersten Schritt zu Ethen dehydratisiert (entspricht Reaktion 3 in Schema 2.8). Zur Dehydratisierung wird der auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/SiO}_2$ basierende SYNDOL-Katalysator eingesetzt.^[88;159] Das Ethen wird nach der Reaktion aufwendig aufgereinigt und gelagert, wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben. Anschließend wird das Ethen analog zu dem in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Epoxidierungsprozess, an einem Silberkatalysator zu Ethylenoxid umgesetzt (entspricht Reaktion 4 in Schema 2.8). Der Zweistufenprozess stellt damit eine Kombination von zwei bereits industriell etablierten Prozessen dar und weist somit auch die Nachteile der beiden einzelnen Prozesse

auf. Dazu zählen die energieintensive Produktaufreinigung der Ethanoldehydratisierung und, dass bei der Ethylenoxidsynthese hohe Selektivitäten nur bei geringen Umsatzgraden erreicht werden können.

Durch den Zweistufenprozess für die Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid wurde eine nachwachsende, grüne Rohstoffbasis für die Produktion einer wichtigen Grundchemikalie geschaffen. Auf Basis dieses Prozesses wird Bio-Ethylenoxid hergestellt, welches anschließend unter anderem von Firmen wie COCA-COLA, HEINZ und FORD als grünes Ethylenglykol in Polyethylen-terephthalat (PET) eingesetzt wird. Das PET, was dadurch zu etwa 30 gew.% aus nachwachsendem Rohstoff besteht, findet Anwendung in Getränkeflaschen, Lebensmittelverpackung und auch als Gewebe für Autositze.

2.5.2 Synthese von Acetaldehyd aus Ethanol

Die Synthese von Acetaldehyd auf Basis von Ethanol ist die älteste Methode, um Acetaldehyd im Labormaßstab herzustellen. Hierbei gibt es zwei unterschiedliche Syntheserouten, wie in Schema 2.8 durch die Reaktionen 1a und 1b verdeutlicht ist. Zum einen kann Ethanol nach Reaktion 1a dehydriert werden, wobei als weiteres Reaktionsprodukt neben Acetaldehyd Wasserstoff entsteht. Als Katalysatoren für diese Reaktion sind Platin, Kupfer sowie die Oxide von Zink, Nickel und Cobalt beschrieben.^[161] Diese Reaktion war zu Beginn des 20. Jahrhunderts gegenüber der Oxidationsroute (Reaktion 1b) präferiert. Da die Katalysatoren für die Dehydrierung allerdings häufig regeneriert werden müssen, wurde ab ca. 1940 die oxidative Dehydrierung bevorzugt. Dabei wird das Ethanol mit Sauerstoff oder Luft an Silber- oder Kupferkatalysatoren zu Acetaldehyd oxidiert. Als Koppelprodukt dieser Reaktion entsteht mit Wasser zwar kein Wertprodukt wie Wasserstoff, allerdings liefert die Reaktion mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$ die Möglichkeit einen Teil der Prozessenergie zurückzugewinnen.^[161]

Im VEBA-Chemie-Prozess wird Ethanol mit Luft gemischt und bei 500 °C bis 650 °C über einen Silberkatalysator geleitet. Die Ausbeuten von Acetaldehyd liegen dabei zwischen 97 % und 99 %. Heute wird Acetaldehyd fast ausschließlich über den WACKER-HÖCHST-Prozess aus Ethen hergestellt. Als Katalysator für diese Reaktion wird eine wässrige Lösung aus PdCl_2 und CuCl_2 eingesetzt.

In den 1950er Jahren, vor der Entwicklung des WACKER-HÖCHST-Prozesses, wurde von der HÖCHST AG zudem ein Verfahren patentiert, um Acetaldehyd durch Isomerisierung aus Ethylenoxid an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu gewinnen.^[162] Triebkraft für diese Reaktion war die deutlich höhere thermodynamische Stabilität des Acetaldehyds, das durch die Ringöffnung aus Ethylenoxid erhalten wurde (vgl. Kapitel 2.2.2 Schema 2.3). Da Acetaldehyd heute an Bedeutung als Grundchemikalie verloren hat und in vielen Prozessen ersetzt wurde, ist Ethylenoxid das deutlich wertvollere Produkt, weshalb dieser Prozess nicht mehr eingesetzt wird.

2.5.3 Synthese von Ethylenoxid aus Acetaldehyd

Zur Isomerisierung von Acetaldehyd zu Ethylenoxid ist zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nur eine Veröffentlichung bekannt. CHANG und KO untersuchten die Umsetzung von Acetaldehyd an X-Zeolithen bei 400 °C unter Sauerstoffausschluss bei Umsatzgraden von 25 % bis 30 %. Als Hauptprodukte wurden Kondensationsprodukte des Acetaldehyds wie das Aldolkondensationsprodukt Crotonaldehyd sowie Heterozyklen, wie Hydrofurane, und kurzkettige Aliphaten, wie Propen und 2-Pentene, gefunden. Als Nebenprodukt mit Selektivitäten von bis zu 11,1 % wurde allerdings auch Ethylenoxid beobachtet, welches nach Meinung der Autoren durch Isomerisierung an den sauren Zentren der Zeolithe aus Acetaldehyd gebildet wird.^[163] Damit entspricht die Reaktion der Rückreaktion der in Schema 2.3 dargestellten, thermodynamisch günstigen Isomerisierung von Ethylenoxid.

2.5.4 Einstufenprozesse

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, handelt es sich bei der technisch etablierten Synthesemethode von Ethylenoxid aus Ethen um eine Reaktion, die nur bei geringen Umsatzgraden (<10 %) hohe Selektivitäten von Ethylenoxid erreicht. Daher sind die katalytischen Ergebnisse von LIPPITS von besonderem Interesse. Die Autoren beobachteten die höchsten Ethylenoxidselektivitäten bei der Umsetzung von Ethanol an geträgerten Münzmetallen. Sie konnten Selektivitäten von bis zu 100 % für Goldkatalysatoren^[165] und Kupferkatalysatoren^[166] bei gleichzeitigem Vollumsatz von Ethanol beobachten. Ethylenoxid konnte ebenfalls beobachtet werden, wenn die Reaktion unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wurde. Daraus folgerten die Autoren, dass eine Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid und Wasserstoff vorliegen muss.^[164]



Schema 2.9: Reaktion von Ethanol zu Ethylenoxid und Wasserstoff.

Die Autoren konnten des Weiteren zeigen, dass die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von Sauerstoff desaktivierten, weshalb gefolgert wurde, dass Sauerstoff die Verkokung des Katalysators verhindert, aber nicht aktiv an der Reaktion teilnimmt. Folglich wurde der Reaktion die Reaktionsgleichung 2.9 zugeschrieben, was den Reaktionen 1a und 2 in Schema 2.8 entspricht.

Die Ergebnisse von LIPPITS und NIEUWENHUYS wurden durch die Arbeitsgruppe um BARTEAU *et al.*, die bereits als erste den Oxometallazyklus der Ethenepoxidierung nachweisen konnten, versucht nachzustellen. Allerdings konnte bei diesen Untersuchungen kein Ethylenoxid nachgewiesen werden. Die Autoren gehen von einer Produktverwechslung durch LIPPITS und NIEUWENHUYS aus.^[167]

Ebenfalls basierend auf den Ergebnissen von LIPPITS und NIEUWENHUYS wurde eine Dissertation an der Universität Lille (Frankreich) angefertigt.^[168] Dabei wurden die Experimente, die LIPPITS und NIEUWENHUYS in Temperaturrampen durchführten, unter stationären Bedingungen nachgestellt. Als Katalysatoren wurden in dieser Arbeit ebenfalls Kupfer, Silber und Goldkatalysatoren verwendet, die auf unterschiedlichen Trägern aufgebracht waren. Zwar konnten die höchsten Selektivitäten von 100 % nicht reproduziert werden, aber der beste Katalysator, Kupfer geträgert auf Titandioxid (TiO_2), erreichte jedoch Ethylenoxidselektivitäten von über 60 %.

Obwohl LIPPITS in Abwesenheit von Sauerstoff die Ethylenoxidbildung beobachten konnten, war dies unter den stationären Bedingungen von LOMATE nicht der Fall. Begründet wurde dies durch eine mögliche Katalysatordesaktivierung. LOMATE konnte durch systematische Variation des Sauerstoffgehalts im Reaktionsfeed zeigen, dass der Umsatzgrad und die Selektivität des Selektivoxidaionsprodukts Ethylenoxid umso höher sind, desto mehr Sauerstoff im Reaktionsfeed vorhanden ist. Bei konstantem Sauerstoffgehalt konnte durch Variation der Temperatur gezeigt werden, dass die Ethylenoxidselektivität umso höher ist, je höher der Ethanolumsatzgrad ist.^[168] Beide Beobachtungen, nämlich dass die Ethylenoxidselektivität sowohl mit zunehmendem Sauerstoffgehalt als auch mit zunehmendem Umsatzgrad steigt, sind für eine Selektivoxidation, der die Bildung von Ethylenoxid zugrunde liegt, außergewöhnlich. Besonders der direkte Vergleich der Ergebnisse von LOMATE mit der Direktoxidation von Ethen an Silber, bei der entgegengesetzte Trends beobachtet werden, macht deutlich, dass es sich um einen gänzlich anderen Reaktionsmechanismus handeln muss.

Dass Ethylenoxid aus Ethanol in einem Einstufenprozess nicht unbedingt über Acetaldehyd gebildet werden muss, zeigt die Veröffentlichung von MARTINS und MOTA^[169]. In der ausschließlich in portugiesisch veröffentlichten Arbeit, konnten die Autoren durch Verwendung eines bifunktionellen Katalysators Ethanol zu Ethen dehydratisieren (entspricht Reaktion 3 in Schema 2.8) und anschließend am selben Katalysator epoxidieren (Reaktion 4). Die Brasilianer verwendeten als Katalysatoren mit Kupfer und Silber ausgetauschte beta-Zeolithe. Die beobachteten Hauptprodukte der Reaktion waren die Dehydratisierungsprodukte Ethen und Diethylether. Mit geringen Selektivitäten von 2 % (Ag-beta) und 9 % (Cu-beta) wurde Ethylenoxid als Nebenprodukt beobachtet.^[169]

Motivation und Aufgabenstellung

In der westlichen Welt findet seit einigen Jahren ein politisches und gesellschaftliches Umdenken statt. Worte wie *Nachhaltigkeit*, *Klimaneutralität* und *ökologischer Fußabdruck* sind aus öffentlichen Diskursen kaum mehr wegzudenken. Als Folge fordern Verbraucher zunehmend *nachhaltigere* und *grünere* Alternativen zu den auf fossilen Rohstoffen basierten Produkten. Darauf reagieren sowohl die Wirtschaft als auch die Politik. Vonseiten der Politik werden beispielsweise Gesetze erlassen, durch die der Ausstoß von Treibhausgasen wie CO₂ und Methan reguliert und vor allem verringert werden soll. Gleichzeitig werden Forschungsmittel bereitgestellt, um neue, *grünere* Technologien zu erforschen. Möglichkeiten den ökologischen Fußabdruck zu verkleinern sind beispielsweise die Verwendung regenerativer Energien, Recycling und die Substitution von fossilen Rohstoffen durch nachwachsende. In der chemischen Industrie wird seit Jahrzehnten durch Optimierung bestehender Prozesse deren Energie- und Rohstoffeffizienz erhöht und damit deren ökologischer Fußabdruck verkleinert. Außerdem wird versucht durch neue Technologien nachwachsende Rohstoffe zur Herstellung von Plattformchemikalien zu erschließen. Dadurch wird ein Rohstoffwandel von fossilen zu nachwachsenden Rohstoffen eingeleitet.

Ethanol ist als eine solche Plattformchemikalie gut geeignet, da es durch Fermentation von zucker-, stärke- und lignocellulosehaltigen Rohstoffen vergleichsweise einfach und in großen Mengen zugänglich ist. Des Weiteren kann aus Ethanol eine Bandbreite an Grundchemikalien, wie zum Beispiel Ethylenoxid hergestellt werden. So gibt es den technischen Prozess von SCIENTIFIC DESIGN, in welchem Ethanol zu Ethylenoxid umgesetzt wird (vgl. Kapitel 2.5.1). Dieser beruht auf zwei bereits technisch etablierten Verfahren, nämlich der Ethanoldehydratisierung und der anschließenden Ethenepoxidierung. Durch eine energieintensive Aufreinigung des Ethens (vgl. Schema 2.9) wird der ökologische Fußabdruck des Gesamtprozesses der Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid jedoch wieder deutlich verschlechtert.

Wie in Kapitel 2.5 dargelegt, sind in der Literatur allerdings Alternativen zu diesem Prozess beschrieben. Diese beruhen nur auf einer einstufigen, direkten Synthese, wodurch die energieintensive Aufreinigung des Ethens wegfällt. Diese Direktsynthesen von Ethylenoxid aus Ethanol

stellen aufgrund ihrer hohen Ethylenoxidselektivität bei gleichzeitig hohem Ethanolumsatzgrad eine, vor allem auch wirtschaftlich besonders attraktive Syntheseroute dar.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol ohne die Aufreinigung möglicher Zwischenprodukte. Dabei soll die industrielle Realisierbarkeit eines solchen Prozesses immer im Fokus stehen. Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Direktsynthesen von Ethylenoxid aus Ethanol bilden dabei den Ausgangspunkt dieser Arbeit. Durch die Reproduktion und die Bewertung dieser Syntheserouten soll ein besseres Verständnis dieser Direktsynthesen erreicht werden. Die Direktsynthesen von Ethylenoxid sollen dabei mit den technisch etablierten Syntheserouten verglichen werden. Vor dem Hintergrund einer bio-basierten und grünen Synthese sind die Effizienzen der Prozesse von besonderem Interesse. Durch reaktionstechnische Untersuchungen und eine Katalysatoroptimierung soll zudem der erfolgversprechendste Prozess weiter optimiert werden. Grundlage dafür soll ein tiefergehendes Verständnis der Reaktion und des Reaktionsmechanismus liefern.

4.1 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Alle Chemikalien wurden, sofern nicht im Verwendungszweck explizit beschrieben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien und Gase sowie deren Bezugsquelle und Reinheit.

Chemikalienname	Bezugsquelle	Reinheit
2-Penten (cis/trans)	Fluorochem Ltd.	≥95 %
2,3-Dimethyl-2-buten	Aldrich Chemie	98 %
12-Wolframatokieselsäure Hydrat	Sigma-Aldrich	≥99 %
Acetaldehyd	Sigma-Aldrich	99 %
Ammoniaklösung (aq. 25 %)	Merck KGaA	p.a.
Ammoniumnitrat	Merck KGaA	p.a.
Cäsiumhydroxidlösung (aq. 50 %)	Sigma-Aldrich	99 %
Diethylether	Sigma-Aldrich	≥99,7 %
Ethanol	Sigma-Aldrich	99,95 %
Ethen	Westfalen	99,95 %
Ethylenoxid in N ₂	Linde AG	20 %
Ethylendiamin	Sigma-Aldrich	≥99 %
Kupfer(II)nitrat-Trihydrat	Sigma-Aldrich	≥99,8 %
Kupfer(II)sulfat-Pentahydrat	Riedel-de Haën AG	≥99,8 %
Oxalsäure Dihydrat	Alfa Aesar	99,5 - 102,5 %
Propen in N ₂	Westfalen	10 %
Schwefelsäure (0,5M)	Sigma-Aldrich	Reag. Ph Eur, USP
Silber(I)oxid	Sigma-Aldrich	≥99 %
Zirkonium(IV)oxinitrat hydrat	Sigma-Aldrich	99 %
sunliquid®-Bio-Ethanol	Clariant	98,7 %

4.2 Katalysatorsynthese

4.2.1 Katalysatoren für die Direktsynthese von Ethylenoxid aus Ethanol oder Acetaldehyd

In diesem Kapitel sind die Synthesen und Vorbehandlungen der Katalysatoren zur Reproduktion der Ethylenoxid-Direktsynthese aus Ethanol und Acetaldehyd beschrieben. Für die Reproduktion der Untersuchungen von CHANG und KO^[163] wurde ein Na-X-Zeolith (STREM CHEMICALS, INC., LOT-Nummer: 14247S, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1,28$) eingesetzt. Um eventuell vorhandene organische Rückstände zu entfernen, wurde der Zeolith bei 500 °C für 5 h unter synthetischer Luft (40 Lh⁻¹) mit einer Aufheizrate von 1 °C min⁻¹ in einem Muffelofen kalziniert. Für den Ionenaustausch zur Synthese eines H₃Na-X-Zeolithen wurde der Na-X Zeolithe mit Ammoniumnitrat ausgetauscht. Dazu wurde 1 g des Zeoliths in 50 mL einer 0,01 M wässrigen Ammoniumnitratlösung bei Raumtemperatur suspendiert, über Nacht gerührt, abfiltriert und anschließend nitratfrei ($\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde über Nacht bei 100 °C getrocknet. Anschließend wurde der Katalysator mit einer Heizrate von 1 °C min⁻¹ auf 500 °C erhitzt und für 5 h in synthetischer Luft kalziniert.

Zur Reproduktion der Untersuchungen von MARTINS und MOTA^[169] wurde ein H-beta-Zeolith (ZEOCat PB Beta, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 11,6$) eingesetzt. Dieser wurde mit einer wässrigen 1 M Kupfer(II)-nitrat-Lösung bei Raumtemperatur suspendiert, über Nacht gerührt, abfiltriert und anschließend nitratfrei (Nitratkonzentration in der Waschlösung $\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde über Nacht bei 100 °C getrocknet und anschließend in einem Muffelofen unter synthetischer Luft kalziniert. Die Heizrate betrug 1 °C min⁻¹ mit einer Haltezeit von 5 h bei 500 °C. Für den Einsatz in der Versuchsanlage wurde das erhaltene Katalysatorpulver gepresst und als Siebfraktion mit einer Korngröße von 200 µm bis 315 µm verwendet.

Zur Reproduktion der Untersuchungen von LIPPITS und NIEUWENHUYS^[165], LOMATE^[168] und SILBAUGH et al.^[167] wurden entsprechend mit Kupfer(II)nitrat-Trihydrat imprägniert und aufgefällte γ -Aluminiumoxid- und Titandioxidkatalysatoren hergestellt. Dazu wurden nach den jeweiligen Vorschriften der Kupferpräkursor in demineralisiertem Wasser gelöst und unter Rühren der zugehörige Katalysatorträger als Feststoff zugegeben. Zur Reproduktion der Arbeiten von LIPPITS und NIEUWENHUYS^[165] und SILBAUGH et al.^[167] wurde dementsprechend als Katalysatorträger ein Anatas (TiO₂) eingesetzt und zur Nachstellung der Untersuchungen von LOMATE^[168] ein γ -Al₂O₃. Die Suspension wurde für weitere 4 h gerührt und der Träger so imprägniert, bevor das Wasser bei vermindertem Druck in einem Rotationsverdampfer entfernt wurde und so der Kupferpräkursor auf den Träger aufgefällt wurde. Daraufhin wurden die Katalysatoren in einem Muffelofen bei 120 °C für 5 h unter synthetischer Luft (40 Lh⁻¹) getrocknet und anschließend bei mit einer Aufheizrate von 1 °C min⁻¹ bei 400 °C kalziniert. Die Synthesen der Kupferkatalysatoren wurden weitestgehend von Frau Friederes im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt.

4.2.2 Katalysatoren für die Epoxidierung von Ethen

Die Herstellung der auf Silber basierenden Epoxidierungskatalysatoren beruht auf einer Patentanmeldung von SCIENTIFIC DESIGN^[170]. Dazu wurde ein α - Al_2O_3 , welches ebenfalls von der Firma SCIENTIFIC DESIGN stammt, als Siebfraktion von 200 μm bis 315 μm zunächst mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 150 °C über Nacht im Muffelofen getrocknet. Für das *incipient-wetness* Verfahren wurde eine Imprägnierlösung nach folgender Vorschrift hergestellt: Ein Äquivalent Silber(I)oxid wurde in demineralisiertem Wasser (13,5 g pro Gramm Silber(I)oxid) bei Raumtemperatur suspendiert. Nach langsamer Zugabe von einem Äquivalent Oxalsäure und anschließendem Rühren für 15 min, wurde der braune Rückstand abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in einem Kolben vorgelegt und in einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurden zu dem Feststoff langsam, unter ständigem Rühren, zwei Äquivalente einer 72 %ige Ethylendiaminlösung zugetropft und für weitere 2 h gerührt. Dabei wurde darauf geachtet, dass bei der Zugabe von Ethylendiamin die Lösungstemperatur 30 °C nicht überstieg. Abschließend wurde die Lösung über einen Blaubandfilter filtriert und unter Lichtausschluss gelagert.

Zur Imprägnierung des Trägers wurde die zuvor hergestellte Lösung mit einer Spritze aufgenommen und über eine 0,4 mm dicke Kanüle auf den frisch getrockneten Träger bis zu einem Gewichtsverhältnis von 185:400 von Lösung zu Feststoff gegeben. Letzterer wurde dabei permanent mit einem Spatel von Hand durchmischt. Der erhaltene leicht bräunliche Feststoff wurde anschließend unter Stickstoff bei 100 °C für 4 h getrocknet, daraufhin unter synthetischer Luft in 1 h auf 400 °C geheizt und anschließend für 30 min kalziniert. Um die finale Silberbeladung von 16 gew.% zu erhalten, wurde der Imprägnier- und der Kalzinierschritt einmal wiederholt.

4.2.3 Katalysatoren für die Dehydratisierung von Ethanol

4.2.3.1 Zeolithe und Silikoalumophosphate

In dieser Arbeit wurde mit den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Zeolithen gearbeitet. Die kommerziellen Katalysatoren wurden dabei vor ihrer Verwendung in einem Muffelofen bei 500 °C unter synthetischer Luft für 4 h mit einer Heizrampe von 1 °C min⁻¹ kalziniert. Der in dieser Arbeit verwendete SAPO-34 wurde von Herrn Prof. Hunger in seiner unkalzinierten, mit Templat stabilisierter Form erhalten. Um diesen in die H-Form zu überführen und das Templat zu entfernen, wurde er nach einer in der Literatur beschriebenen Vorschrift^[171] behandelt. Dazu wurde der SAPO-34 zunächst unter trockenem Stickstoff in einem Muffelofen auf 120 °C erhitzt und für 4 h ausgeheizt. Anschließend wurde mit einer Heizrate von 1 °C min⁻¹ auf 600 °C aufgeheizt und bei Erreichen der Temperatur das durchströmende Gas von Stickstoff auf synthetische Luft gewechselt. Die katalytischen Untersuchungen der ZSM-5-Zeolithe zur Ethanoldehydratisierung erfolgte im Rahmen einer Masterarbeit, durchgeführt von Frau Beurer.

Tabelle 4.2: Verwendete H-ZSM-5-Zeolithe und deren Bezugsquelle. Die in Klammern angegebenen Zahlen geben das jeweilige $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis an.

Material	Bezugsquelle
H-ZSM-5 (30)	CU CHEMIE UETIKON AG
H-ZSM-5 (45)	CU CHEMIE UETIKON AG
H-ZSM-5 (95)	CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
H-ZSM-5 (205)	CU CHEMIE UETIKON AG

4.2.3.2 Wolframatokieselsäure geträgert auf SiO_2

Die Wolframatokieselsäure (STA) wurde mittels *incipient-wetness* Imprägnierung auf Aerosil 200V geträgert. Da das Trägermaterial Aerosil 200V jedoch unporös ist, wurde dieses zuvor mit einem Pressdruck von 200 kN für 1 h gepresst, anschließend zerstoßen und gesiebt. Die erhaltene Siebfraction von 200 μm bis 315 μm Durchmesser, die über Mesoporen zwischen den Primärpartikeln verfügt, wurde als Träger für die Imprägnierung eingesetzt.

Die Imprägnierlösung wurde hergestellt, indem 5,756 g STA in 10 g demineralisiertem Wasser gelöst wurden. Vor der Imprägnierung wurde der Katalysatorträger für mindestens 16 h bei 120 °C in einem Muffelofen ausgeheizt. Die Imprägnierung erfolgte je nach Beladungsgrad mit unterschiedlichen Mengen an Imprägnierlösung, die unter ständigem Rühren über eine 0,4 mm dicke Kanüle auf den Katalysatorträger getropft wurde. Anschließend wurde der imprägnierte Träger analog zur Vorbehandlung getrocknet. Bei Beladungsgraden über 20 gew.% wurde mehrfach imprägniert, wobei der Katalysator zwischen den einzelnen Imprägnierschritten jeweils getrocknet wurde. Die katalytischen Untersuchungen der STA zur Ethanoldehydratisierung erfolgten im Rahmen zweier Masterarbeiten, durchgeführt von den Herren Bier und Öttinger.

Zur Modifizierung der geträgerten STA-Katalysatoren mit Cäsiumionen wurden diese mit unterschiedlichen Mengen an Cäsiumhydroxidlösung imprägniert. Die Imprägnierung erfolgte wie bei der Synthese der STA-Katalysatoren nach der *incipient-wetness* Methode. Dazu wurde der bei 120 °C getrocknete Katalysator mit 0,75 g einer 50 %igen Cäsiumhydroxidlösung, die mit weiteren 10 g Wasser verdünnt war, unter ständigem Rühren imprägniert. Anschließend wurde der Katalysator erneut bei 120 °C über Nacht getrocknet.

4.2.3.3 Sulfatiertes Zirkoniumdioxid

Die Synthese von sulfatiertem Zirkoniumdioxid erfolgte nach der folgenden Vorschrift, die der Literatur^[172] entlehnt ist. Dazu wurde zu einer 15 %igen wässrigen Zirkonium(IV)oxynitrat-Hexahydratlösung unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur eine 10 %ige Ammoniaklösung zuge tropft, bis ein pH-Wert von 9-10 erreicht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und nitratfrei ($\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde in einem Muffelofen für 16 h unter synthetischer Luft bei 110 °C getrocknet.

Zur Modifizierung mit Sulfat wurde das erhaltene Hydroxid mit 2 mL $0,5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ pro Gramm Feststoff über Nacht bei 80°C ohne Rückfluss gerührt, sodass das Wasser evaporierte. Das erhaltene weiße Pulver wurde erneut in einem Muffelofen für 3 h bei 110°C getrocknet, mit einer Rampe von 1°C min^{-1} auf 500°C geheizt und für 3 h unter synthetischer Luft kalziniert. Die katalytischen Untersuchungen des sulfatierten Zirkoniumdioxids zur Ethanoldehydratisierung erfolgte im Rahmen einer Masterarbeit, durchgeführt von Herrn Öttinger.

4.3 Charakterisierungsmethoden

4.3.1 Chemische Analyse

Zur Analyse der elementaren Zusammensetzung der Katalysatoren und Katalysatorträger wurde die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma genutzt. Die Analysen wurden sowohl an einem Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES der Firma VARIAN als auch an einem Avio 200 Optical Emission Spectrometer der Firma PERKINELMER durch Frau Fingerle durchgeführt. Die Proben wurden zuvor chemisch und thermisch aufgeschlossen.

4.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Strukturanalyse der in dieser Arbeit verwendeten Feststoffkatalysatoren wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) verwendet. Dazu wurde ein axS-D8-ADVANCE Röntgendiffraktometer der Firma BRUCKER verwendet. Mit einer $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $1,5406 \text{ \AA}$, einem Strom von 30 mA und einer Beschleunigungsspannung von 35 kV, wurde die Beugung der Röntgenstrahlung an den Pulverproben winkelabhängig gemessen. Der gemessene Winkelbereich (2θ) lag zwischen 5° und 60° .

4.3.3 Stickstoffphysisorption

Zur Bestimmung der spezifischen Katalysatoroberflächen wurden Stickstoffphysisorptionsmessungen nach der BET-Methode (Brunner, Emmet und Teller) durchgeführt. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Heuchel, Frau Häussermann und Frau Beurer durchgeführt. Dazu wurden die Katalysatorproben zunächst unter vermindertem Druck ($\leq 0,02 \text{ mbar}$) bei 250°C für 16 h ausgeheizt. Die anschließende Stickstoffadsorption erfolgte bei -196°C . Verwendet wurde ein Autosorb 3B von QUANTACHROME INSTRUMENTS.

4.3.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die ^1H -MAS-NMR Untersuchungen wurden an einem BRUKER Avance III 400 WB Spektrometer bei Resonanzfrequenzen von 400,1 MHz mit einer Rotationsfrequenz von 8 kHz in 4 mm Rotoren durchgeführt. ^1H -MAS-NMR Spektren wurden nach einer Single-Puls Anregung von $\pi/2$ mit einer Wiederholungszeit von 20 s erhalten. Quantitative ^1H -MAS-NMR Messungen wurden unter

Verwendung von einem 35H,65Na-Y-Zeolith (Dekationisierungsgrad von 35 %) als externem Intensitätsstandard durchgeführt. Zur Signaltrennung und Bestimmung der relativen Signalintensitäten wurden ^1H -MAS-NMR Differenzspektren der untersuchten unbeladenen und ammoniakbeladenen Proben verwendet. Für die Berechnung der Anzahl von NH_4^+ an ehemaligen Brønsted-säurezentren und von NH_3 , das an Lewisäurezentren koordiniert wurde, wurden die integralen Intensitäten der entsprechenden ^1H -MAS-NMR Signale durch vier bzw. drei geteilt.

Vor der Beladung der untersuchten Katalysatoren mit Sondenmolekülen wurden sie durch Evakuierung ($p < 10^{-5}$ bar) bei 250°C dehydratisiert. Die Ammoniakbeladung der dehydratisierten Katalysatoren wurde in einer Vakuumapparatur durch Adsorption von 100 mbar Ammoniak bei 25°C für 10 min durchgeführt, gefolgt von einer Evakuierung ($p < 10^{-5}$ bar) bei 180°C für 2 h. Die Probenmessungen wurden von Herrn Prof. Hunger durchgeführt.

4.3.5 Elektronenmikroskopie

Um die Größe der Primärpartikel der verwendeten Katalysatoren zu untersuchen, wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs Mikroskop 44, der Firma CAM SCAN aufgenommen. Die Pulverproben wurden dazu auf einen Probenträger aufgebracht und bei einer Anregungsspannung von 15 kV untersucht. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Mack und Frau Häussermann durchgeführt.

Für Aufnahmen mit einer höheren Auflösung wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet. Zur Probenvorbereitung wurden die Katalysatoren in Isopropanol suspendiert, auf Kupfergrids aufgebracht, getrocknet und anschließend im Hochvakuum des TEM vermessen. Das verwendete Modell FED CM200 des Herstellers PHILIPPS war zudem mit einem Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) von EDAX ausgestattet. Die TEM und TEM-EDX Messungen wurden durchgeführt von Herrn Rößner und Herrn Hildebrand.

4.3.6 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak

Die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak wurde an einem Autosorb iQ der Firma QUANTACHROME INSTRUMENTS durchgeführt. Dazu wurde der zu untersuchende Katalysator in einer Probenzelle zunächst unter inerter Atmosphäre bei 250°C ausgeheizt. Anschließend wurde die Katalysatorprobe zunächst 1 h bei 120°C mit Ammoniak und daraufhin für 1 h mit Helium durchströmt, um überschüssiges und ausschließlich physisorbiertes Ammoniak auszutragen. Anschließend wurden mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) veränderte Gaszusammensetzungen in dem aus der Probenzelle ausströmendem Gas detektiert, während die Zelle von 120°C auf 850°C mit 5°C min^{-1} aufgeheizt wurde. Die Endtemperatur wurde für 30 min gehalten, bevor die Probe abgekühlt wurde.

4.3.7 Temperaturprogrammierte Reduktion

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) wurde an einem Autosorb iQ der Firma QUANTACHROME INSTRUMENTS durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator in einer Probenzelle zunächst unter inerter Atmosphäre bei 250 °C ausgeheizt und auf 40 °C abgekühlt. Anschließend wurde die Katalysatorprobe mit 5 Vol.%, 10 Vol.% oder 15 Vol.% H₂ in N₂ durchströmt und mit 5 °Cmin⁻¹ auf 850 °C aufgeheizt. Der H₂-Verbrauch durch die Reduktion des Katalysators in der Probenzelle wurde mittels WLD detektiert.

4.4 Katalytische Messungen

4.4.1 Beschreibung der Strömungsapparaturen

Die katalytischen Untersuchungen der verschiedenen Katalysatoren fanden in den Versuchsanlagen 1 und 2 statt, deren Fließbilder in Abbildung A.1 bzw. in Abbildung 4.1 gezeigt sind. Die Anlagen sind sehr ähnlich konzipiert und unterscheiden sich hauptsächlich darin, dass an Versuchsanlage 2 zwei Reaktoren hintereinander betrieben werden können, wohingegen in Versuchsanlage 1 nur ein Reaktor verbaut ist. Zusätzlich ist Anlage 2 auch für Drücke bis 3,5 bar ausgelegt und verfügt daher über ein Druckhalteventil nach den Reaktoren, wohingegen Anlage 1 nur bei Umgebungsdruck betrieben werden kann.

Das folgende gilt für beide Versuchsanlagen. Die Apparaturen lassen sich für den einfacheren Überblick in unterschiedliche Bereiche bzw. Zonen einteilen. Der Reaktionsfeed wird am Eingang der Anlage (links) zusammengestellt. Die Hauptgase, die in dieser Arbeit für den Feed verwendet wurden, sind synthetische Luft, Ethen und Stickstoff. Feedzusammensetzungen konnten durch die Steuerung von Massendurchflussreglern (MFC) variiert werden. Der Ethanolpartialdruck wurde durch einen Sättiger eingestellt, der durch einen Kryostaten beheiz- und kühlbar war. Aus Gründen des Explosionsschutzes konnte der Sättiger nur mit Stickstoff und nicht mit synthetischer Luft durchströmt werden.

Die Reaktionszone befindet sich in der Mitte der Anlagen mit den Reaktoren, die jeweils im Bypass betrieben werden können. Eingesetzt wurden, wenn nicht explizit anders angegeben, in dieser Arbeit Katalysatorschüttungen mit einer Korngröße zwischen 200 µm und 315 µm. Diese wurden in die Reaktoren gegeben, die einen Durchmesser von 6 mm in Anlage 1 und 8 mm in Anlage 2 besitzen. Die Katalysatoren wurden dabei jeweils auf eine Fritte gegeben und ein Thermoelement zur Aufzeichnung der Katalysatorbetttemperatur im ersten Drittel der Katalysatorschüttung platziert. Eingestellt wurde die Temperatur des Katalysatorbetts durch die Regelung der Manteltemperatur des Reaktors. In Anlage 1 geschah dies durch einen Röhrenofen, in welchen der Reaktor platziert wurde. Die Beheizung der Reaktoren in Anlage 2 erfolgte durch Heizpatronen in passgenau angefertigten Aluminiumblöcken, die an den Reaktor angepresst wurden. Die Katalysatorschüttungen wurden ausnahmslos vertikal von oben nach unten durchströmt.

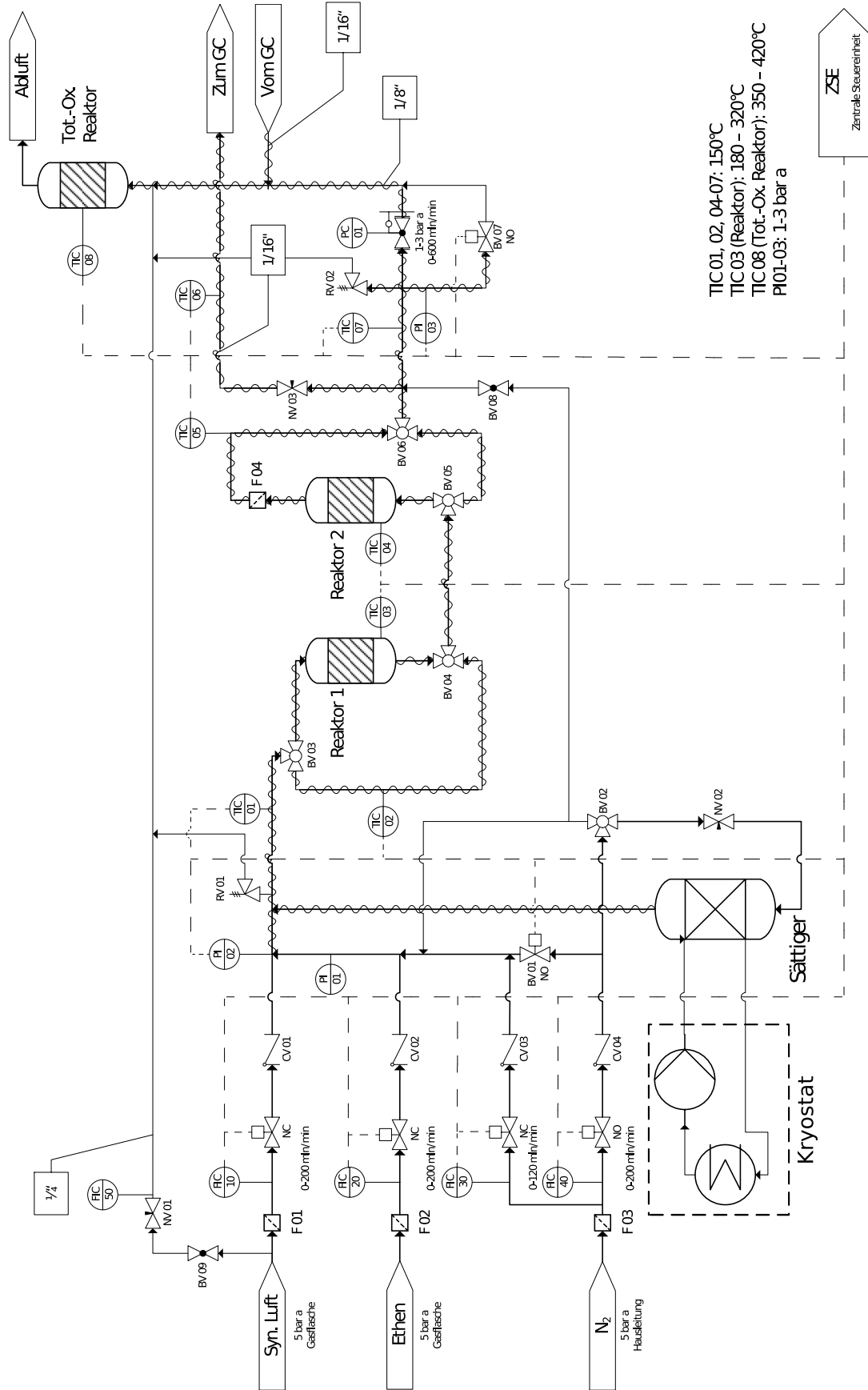


Abbildung 4.1: Fließbild der Versuchsanlage 2.

Nach der Reaktionszone wurde der Produktgasstrom durch einen Gaschromatographen (GC), der in Anlage 1 um einem Massenspektrometer (MS) erweitert war, geleitet. Die Gaschromatographen ermöglichten eine Analyse der Reaktionsfeedzusammensetzung, wenn der Reaktor im Bypass betrieben wurde, sowie die Quantifizierung der Reaktionsprodukte. Durch das Massenspektrometer war zudem eine zweifelsfreie Identifizierung von Reaktanten und Produkten möglich, wodurch beispielsweise Produktverwechslungen ausgeschlossen werden konnten. GC Messungen konnten in einem zeitlichen Abstand von etwa 40 min aufgenommen werden. In Kapitel 4.4.3 wird detaillierter auf die Messungen und die verwendete Analytik eingegangen.

Da das Produkt Ethylenoxid toxisch ist, wurde jeweils eine katalytische Nachverbrennung in den beiden Versuchsanlagen installiert, bevor das Abgas abgesaugt wurde. Durch die Umsetzung an einem Totaloxidationskatalysator bei Temperaturen von circa 350 °C in einem Überschuss synthetischer Luft wurde das Gefährdungspotential der Anlagen erheblich gesenkt. Weitere Sicherheitsvorkehrungen der beiden Versuchsanlagen sind Notabschaltungen bei einem Erhitzen eines der untersuchten Katalysatorbetten in der Reaktionszone der Anlage auf Temperaturen über 450 °C sowie Überstromventile. Letztere entspannen den Überdruck in den Versuchsanlagen in die katalytische Nachverbrennung, wenn der Betriebsdruck der Anlagen 2 bar absolut übersteigt.

4.4.2 Durchführung katalytischer Messungen

Vor dem Start der katalytischen Messungen wurde die Schüttdichte des jeweiligen Katalysators bestimmt. Dazu wurden unterschiedliche Volumina der Katalysatorschüttungen wiederholt in einem Messzylinder ausgewogen. Dadurch konnte über die in den Reaktor eingewogene Katalysatormasse dessen Volumen nach Gleichung 4.8 berechnet werden. Mit Hilfe des Katalysatorvolumens konnte über den Gesamtvolumenstrom \dot{V}_{ges} , die für das jeweilige Experiment gewünschte Raumgeschwindigkeit (*GHSV*) des Reaktionsfeeds nach Gleichung 4.7 eingestellt werden. Die Volumenströme der einzelnen Komponenten konnten durch MFCs geregelt werden. Eine Ausnahme bildete dabei das Ethanol, welches über einen Sättiger zugeführt wurde. Durch die Variation der Sättigertemperatur über einen Kryostaten konnte der Ethanoldampfdruck nach der ANTOINE-Gleichung gezielt eingestellt werden:

$$\frac{P_{\text{EtOH}}}{\text{mmHg}} = 10^{A - \frac{B}{C+T/^\circ\text{C}}}. \quad (4.1)$$

Die ANTOINE-Parameter $A=8,20417$, $B=1642,89$ und $C=230,3$ ^[173] sind empirische Parameter¹.

Nach der Einwaage des Katalysators in den Reaktor wurde letzterer in die Versuchsanlage eingesetzt, mit Stickstoff gespült und auf Reaktionstemperatur geheizt. Während des Aufheizens im Bypass wurde der Reaktionsfeed eingestellt und analysiert. Bevor vom Bypass des Reaktors auf Reaktion geschaltet wurde, wurden mindestens drei Messungen mit konstanter Feedzusammensetzung im Bypass abgewartet. Auf Grundlage der Bypassmessungen wurden anschließend Um-

¹Gültigkeit der Parameter im Temperaturbereich von -57°C bis 80°C ^[173]

satzgrade und Selektivitäten nach Gleichungen 4.3 bzw. 4.4 berechnet. Druck und Temperatur des Katalysatorbetts sowie des Reaktormantels wurden während der katalytischen Messungen aufgezeichnet. Wurde eine Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, wurden diese Temperaturen in randomisierter Reihenfolge mit einem Wiederholungspunkt angefahren. Jede Reaktionstemperatur wurde dabei für mindestens fünf aufeinanderfolgende GC Messungen konstant gehalten. Nach der Beendigung einer Reaktion, wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült und abgekühlt. Anschließend wurden die Katalysatoren in der Regel mittels XRD untersucht, um eventuelle strukturelle Veränderungen aufzeigen zu können. Konnten solche Veränderungen beobachtet werden, sind diese bei den entsprechenden Experimenten diskutiert.

4.4.3 Analyse von Reaktionsströmen mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Zur Analyse der Reaktionsfeedzusammensetzung und der Produktzusammensetzung wurden an beiden Versuchsanlagen Gaschromatographen von AGILENT vom Typ 7890B verwendet. Die Permanentgase wozu O_2 , N_2 , CO_2 , CO und Methan zählen wurden über einen WLD analysiert. Zur Trennung der Permanentgase wurde eine Säulenschaltung aus einer gepackten Molsiebsäule (5A, 1,5 m, Durchmesser 1 mm) und zwei gepackten Plot-Q (je 1,5 m, Durchmesser 1 mm) verwendet. Organische Verbindungen wurden über einen Flammionisationsdetektor (FID) analysiert. Dazu wurden die Verbindungen über eine RT-U-Bond Säule mit einer Länge von 30 m, einem Säulennendurchmesser von 0,53 mm und einer Filmdicke der stationären Phase von 20 μm getrennt. An dem Gaschromatographen der Versuchsanlage 1 wurde zudem ein Massenspektrometer des Typs 5977B verwendet. Der massenselektive Detektor (MSD) war parallel zum FID verbaut, wodurch eine eindeutige Identifizierung von Reaktionsprodukten möglich war. Zur Trennung der Gase wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

$$40\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{4\text{min}} 40\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}} 160\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{14\text{min}} 160\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Die Dauer zwischen zwei GC-Messungen betrug zwischen 37 min und 40 min. In Abbildung A.2 sind beispielhaft charakteristische Chromatogramme für die jeweiligen Detektoren dargestellt. Für die Berechnung der Reaktantenkonzentrationen c_i wurde die Signalfäche der jeweiligen Reaktanten in den Gaschromatogrammen nach folgender Formel berechnet:

$$c_i = m_i^{-1} \cdot \text{Signal}_i. \quad (4.2)$$

Die Kalibrierfaktoren m der Reaktanten sind in Tabelle A.2 angegeben.

4.4.4 Datenextraktion zur Reproduktion der Literatur

Zur Reproduktion von Literaturdaten und zur Einordnung eigener Ergebnisse in den Stand des Wissens wurden Daten aus Literaturstellen extrahiert. Waren die Daten nicht als Zahlenwerte angegeben sondern ausschließlich graphisch dargestellt, wurden diese mittels einer Software ausgelesen. Die Datenextraktion erfolgte mit der Software *WebPlotDigitizer*². Die Literaturstellen, aus der die Daten extrahiert wurden, sind zu den jeweiligen Darstellungen in dieser Arbeit angegeben und als solche kenntlich gemacht.

4.5 Definition relevanter Größen

4.5.1 Umsatzgrade, Selektivitäten und Ausbeuten

Die bei den katalytischen Messungen ermittelten Größen wie Selektivitäten (S), Umsatzgrade (X) und Ausbeuten (Y) wurden auf Basis der gemessenen Reaktionsfeed- (Bypassmessungen) und Produktzusammensetzungen berechnet. Grundlage dafür war die Kalibration der jeweiligen Edukt- und Produktsignale an den Detektoren der Gaschromatographen. Der Umsatzgrad wurde gemäß folgender Gleichung bestimmt:

$$X_j = \frac{\text{Vol.}\%_{j,\text{Ein}} - \text{Vol.}\%_{j,\text{Aus}}}{\text{Vol.}\%_{j,\text{Ein}}} \quad (4.3)$$

Die Volumenanteile des Edukts j im Reaktionsfeed ($\text{Vol.}\%_{j,\text{Ein}}$) wurden durch Bypassmessungen vor dem Start der Reaktion bestimmt. Während der darauffolgenden Reaktionsmessungen wurde nicht umgesetztes Edukt ($\text{Vol.}\%_{j,\text{Aus}}$) im Produktgasstrom detektiert. Die Differenz aus im Reaktionsfeed befindlichen Edukt und nicht umgesetztem Edukt bei den Reaktionsmessungen liefert die umgesetzte Menge an Edukt. Der Quotient von umgesetztem Edukt zu eingesetztem Edukt im Feed ergibt dem Umsatzgrad X_j .

Die Produktselektivitäten wurden mit den tatsächlich im Produktgasstrom gefundenen Mengen des jeweiligen Produkts i berechnet und sind nicht als Produktverteilung angegeben (100% Methode). Dazu wurde die Differenz aus im Produktgasstrom befindlichem Produkt ($\text{Vol.}\%_{i,\text{Aus}}$) und eventuell bereits im Reaktionsfeed enthaltenem Produkt ($\text{Vol.}\%_{i,\text{Ein}}$) gebildet. In den meisten Fällen betrug $\text{Vol.}\%_{i,\text{Ein}}$ jedoch Null. Durch die Bildung des Quotienten mit der umgesetzten Menge des Edukts j und der Multiplikation mit dem Betrag des Quotienten der stöchiometrischen Koeffizienten ν der jeweiligen Reaktion wird nach Gleichung 4.4 die Selektivität S_i berechnet

$$S_i = \frac{\text{Vol.}\%_{i,\text{Aus}} - \text{Vol.}\%_{i,\text{Ein}}}{\text{Vol.}\%_{j,\text{Ein}} \cdot X_j} \cdot \left| \frac{\nu_j}{\nu_i} \right| \quad (4.4)$$

²<https://automeris.io/WebPlotDigitizer/>

Die Ausbeute Y_i der Produkte wurden nach Gleichung 4.5 bestimmt

$$Y_i = S_i \cdot X_j. \quad (4.5)$$

4.5.2 Bilanzierung der Reaktionen

Die Bilanzierung der Reaktionen erfolgte über zwei Methoden. Zum einen wurde die Kohlenstoff- oder C-Bilanz nach Gleichung 4.6 gebildet. Zum anderen wurde die Summe der Selektivitäten bestimmt. Die C-Bilanz wurde durch den Quotienten aus dem Stoffmengenstrom \dot{n} von Kohlenstoff im Produktgasstrom zum Reaktionsfeed gebildet

$$\text{C-Bilanz} = \frac{\dot{n}_{\text{C,Aus}}}{\dot{n}_{\text{C,Ein}}} = 1 - X + X \cdot \sum_i S_i \quad (4.6)$$

und betrug für alle Messungen, falls nicht explizit ein anderer Wert angegeben ist, $100 \pm 6 \%$. Die Summe der Selektivitäten setzt sich nur aus den Selektivitäten der Produkte zusammen und bezieht sich dabei nur auf das umgesetzte Edukt. Bei Vollumsatz des Edukts stimmen rechnerisch die Werte der C-Bilanz und der Summe der Selektivitäten überein. Bei Umsatzgraden kleiner 100% ist die Summe der Selektivitäten jedoch sehr viel sensitiver als die C-Bilanz. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente betrug die Summe der Selektivitäten, falls nicht anders angegeben, $95 \pm 12 \%$.

4.5.3 Raumgeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Raumgeschwindigkeit (*GHSV*) des Reaktionsfeeds wurde Gleichung 4.7 angewandt

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{\text{ges}}}{V_{\text{Kat}}} \cdot \frac{T_{\text{Reaktion}}}{T_{\text{MFC}}} \quad (4.7)$$

Dabei sind \dot{V}_{ges} der Gesamtvolumenstrom des Reaktionsfeeds und V_{Kat} das eingesetzte Katalysatorvolumen. Zusätzlich wurde ein Temperaturkorrekturfaktor aus dem Quotienten von Reaktionstemperatur (T_{Reaktion}) und der Temperatur, bei welcher die Massendurchflussregler kalibriert wurden (T_{MFC}) einbezogen. Dadurch ist zu den nachfolgenden Experimenten die *GHSV* immer bei Reaktionsbedingungen angeben.

Zur Bestimmung der Katalysatorvolumina im Reaktor wurden von jedem untersuchten Katalysator die Schüttdichten der eingesetzte Siebfraktion bestimmt. Dazu wurden unterschiedliche Volumina in einen Messzylinder eingefüllt und ausgewogen. Die Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}}$ wurde nach Gleichung 4.8 bestimmt

$$\rho_{\text{Schütt}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{Kat}}} \quad (4.8)$$

4.5.4 Weisz-Prater-Kriterium

Zur Berechnung der Weisz-Prater-Kriterien wurde Gleichung 4.9 verwendet

$$\Psi_{\text{EtOH}} = \frac{\left(\frac{d_{\text{Kat}}}{2}\right)^2 \cdot r_{\text{eff}}}{D_{\text{eff,EtOH}} \cdot c_{0,\text{EtOH}}}. \quad (4.9)$$

Dabei ist d_{Kat} der maximale Durchmesser der Katalysatorpartikel, $c_{0,\text{EtOH}}$ die Ethanolkonzentration außerhalb des Katalysatorpartikels, r_{eff} die effektive Reaktionsgeschwindigkeit und $D_{\text{eff,EtOH}}$ die effektive Diffusion von Ethanol in den Poren des Partikels. Die effektive Diffusion von Ethanol im Zeolithen wurde dabei nach Gleichung 4.10 ermittelt

$$D_{\text{eff,EtOH}} = \frac{D_{\text{EtOH}} \cdot \varepsilon}{\tau}, \quad (4.10)$$

wobei D_{EtOH} die Diffusionskoeffizient von Ethanol ist, ε der Porosität und τ der Tortuosität des Katalysators entspricht.

4.5.5 Thermodynamisches Gleichgewicht und Gleichgewichtsumsatz

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion lässt sich in Abhängigkeit von der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ nach folgender Gleichung bestimmen:

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^0}{RT}}. \quad (4.11)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Unter Berücksichtigung des Molenbruchs x_i kann der Gleichgewichtsumsatzgrad $X_{j,GGW}$ durch Umstellen der Gleichung 4.12 für ein Edukt j berechnet werden. Grundlage dafür sind die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, die nach Gleichung 4.11 berechnet werden können. Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes gilt:

$$K_x = K = \prod_{i=1}^n \left(\frac{x_{i,\text{Ein}} + \frac{v_i}{|v_j|} \cdot x_{j,\text{Ein}} \cdot X_{j,GGW}}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{|v_j|} \cdot x_{j,\text{Ein}} \cdot X_{j,GGW}} \right)^{v_i}. \quad (4.12)$$

4.6 Validierung der Strömungsapparaturen

Die Versuchsapparaturen wurden auf unterschiedliche Arten validiert. Dazu zählen die regelmäßige Überprüfung der GC-Kalibration und der MFCs durch einen Volumenstrommesser am Ausgang der Strömungsapparaturen. Die Temperaturen der Sättiger wurden ebenfalls regelmäßig überprüft.

Zur Validierung der Strömungsapparaturen wurden zusätzlich Bilanzierungsexperimente durchgeführt. Dazu wurde ein konstanter Volumenstrom mit einem Ethanolgehalt von 5 Vol.% für 15 h durch die Versuchsanlage geleitet. Nach der GC-Analytik und vor der katalytischen Nachverbrennung wurde eine Kühlfalle zwischengeschaltet. Die Kühlfalle wurde mittels eines Aceton-Trockeneisbades während der gesamten Versuchsdauer unter $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Dadurch konnten die meisten organischen Verbindungen in der Kühlfalle auskondensiert werden. Durch wiegen der Kühlfalle vor und nach der Reaktion konnte die Wiederfindungsrate des eingesetzten Ethanols berechnet werden.

Durchgeführt wurde dieses Bilanzierungsexperiment für Ethanol im Bypass, wobei 93,5 % des zugeführten Ethanols in der Kühlfalle wiedergefunden wurden. Der Fehler von 6,5 % der Ethanolbilanz lässt sich durch ein nicht vollständiges Auskondensieren des Ethanols in der Kühlfalle erklären. So besitzt Ethanol bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen Dampfdruck von 0,07 mbar. Möglich ist zudem, dass der Gasstrom in der Kühlfalle nicht vollständig abgekühlt war. Des Weiteren sind Wägefehler beim Auswiegen der Kühlfalle und leichte Feedschwankungen bei der Dosierung in Betracht zu ziehen. Die Bilanzierungsexperimente sind in Abbildung 4.2 graphisch dargestellt.

Durch eine Oxidation bei $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ an einem Kupferkatalysator (geträgert auf TiO_2) wurde das eingesetzte Ethanol zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten umgesetzt. Die Reaktion wurde dabei mittels GC-MS verfolgt. Bis auf Ethen und CO_2 konnten die Reaktionsprodukte in der Kühlfalle auskondensiert werden. Deren Masse wurde in Abbildung 4.2 zu der Masse der Reaktanten in der Kühlfalle addiert. Der angegebene Fehler ist aus dem Bilanzierungsexperiment im Bypass übernommen. Zusätzlich sind die rein aus der GC-Analytik bestimmten Selektivitäten mit einer Summe von 88,9 % und die C-Bilanz mit 96,6 % angegeben.

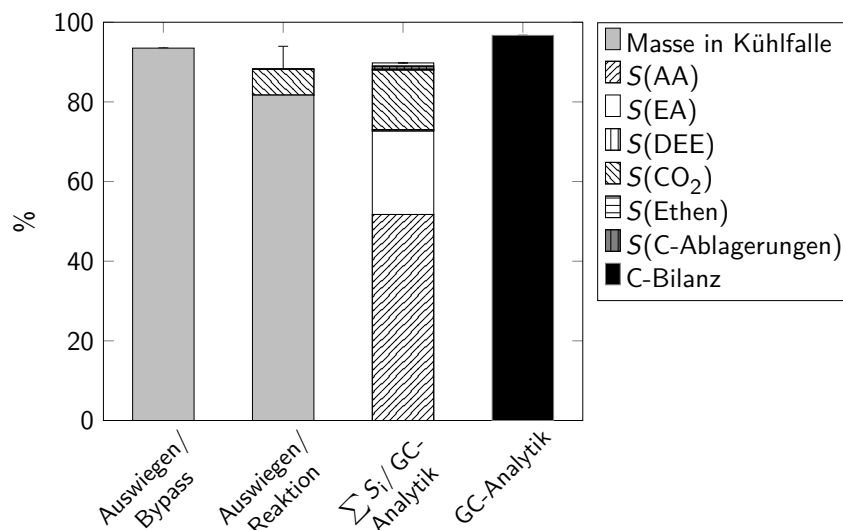


Abbildung 4.2: Bilanzierungsexperimente zur Validierung der Versuchsanlage.

5.1 Reproduktion und Bewertung des Stand des Wissens zur Direktsynthese von Ethylenoxid aus Ethanol und Acetaldehyd

Wie in Kapitel 2.5 dargelegt, gibt es nur wenige Veröffentlichungen in denen die Synthese von Ethylenoxid direkt aus Ethanol oder indirekt aus dessen gut zugänglichen Oxidationsprodukt Acetaldehyd beschrieben wird. Trotz des hohen wirtschaftlichen Interesses an diesen Syntheserouten, gibt es zu diesen nur eine geringe Anzahl an Veröffentlichungen, die zum Teil aber äußerst vielversprechend sind. So verwendet die COCA-COLA COMPANY bereits heute aus Bio-Ethanol synthetisiertes Monoethylenglykol (MEG) zur Produktion von PET-Flaschen. Die dort angewandte Synthese läuft dabei aber über den Zwischenschritt der Dehydratisierung des Bio-Ethanol zu Ethen, bevor letzteres dann nach einer Aufreinigung zu Ethylenoxid und anschließend zum gewünschten MEG umgesetzt wird. Eine Prozessvereinfachung der Ethylenoxidsynthese aus Bio-Ethanol durch einen Einstufen-Prozess würde die kostenintensiven Gasreinigungsschritte des Ethens einsparen.

CHANG und KO^[163] untersuchten die Umsetzung von Acetaldehyd an K-, Na- und H-X-Zeolithen und beobachteten dabei an allen drei Zeolithen dessen Isomerisierung zu Ethylenoxid bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C. Das Nachstellen dieser Ergebnisse erfolgte an einem H-X- und einem Na-X-Zeolith. Bei dem Versuch der Reproduktion der Experimente von CHANG und KO musste festgestellt werden, dass der beschriebene Ionenaustausch des Na-X-Zeoliths über die Ammoniumform zum Na/H-X-Zeolith nicht reproduzierbar war. Nach dem auf den Ionenaustausch folgenden Kalzinierschritt wurde lediglich ein amorphes Alumosilikat erhalten. In der Literatur ist der negative Effekt der zu hohen Ammoniumkonzentration und eines daraus resultierenden zu hohen Na-Austauschgrades auf die Struktur der X-Zeolithe hinlänglich bekannt.^[174;175] Aus diesem Grund wurde die Ausgangsform, der Na-X-Zeolith ($n_{Si}/n_{Al}=1,2$), nur mit einer 0,3 M Ammoniumnitratlösung ausgetauscht und nicht wie in der Vorschrift beschrieben, mit einer 1,0 M Lösung. Der so erhaltene Na/H-X-Zeolith, der anschließend zur Reproduktion eingesetzt wurde, wies einen

Na-Austauschgrad von 46 % auf. Der Natriumaustauschgrad ist dabei definiert als das Verhältnis des von im Ausgangsmaterial ausgetauschten Natriums zum Natriumgehalt des Ausgangsmaterials berechnet nach Gleichung 5.1:

$$\frac{n_{\text{Na, Ausgangsmaterial}} - n_{\text{Na, ausgetauscht}}}{n_{\text{Na, Ausgangsmaterial}}} \quad (5.1)$$

Der beschriebene Ionenaustausch führte zu einer Verringerung der BET-Oberfläche und des Mikroporenvolumens, wie an den Daten in Tabelle 5.1 für das Ausgangsmaterial, den Na-X-Zeolith, bzw. den daraus hergestellten Na/H-X-Zeolith ersichtlich ist.

Tabelle 5.1: BET-Oberflächen und Porenvolumina der Na-X- und Na/H-X-Zeolithe vor und nach einer Stunde Reaktion mit einem Feed von 25 % Acetaldehyd in Stickstoff, einer *GHSV* von 25750 h⁻¹ bei 400 °C.

Zeolith	Na-X		Na/H-X	
	vor Reaktion	nach Reaktion	vor Reaktion	nach Reaktion
$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	625	10	420	35
$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	600	0	317	0
$V_{\text{mikro}} / \text{mL g}^{-1}$	0,23	0	0,12	0

Es wurden außerdem Veränderungen der Verhältnisse der einzelnen Reflexe in den Diffraktogrammen vor und nach dem Ionentausch beobachtet (vgl. Abbildung 5.1). Ändern sich die Verhältnisse einzelner Reflexe eines Diffraktogramms zueinander im Vergleich zu einem anderen Diffraktogramm (z.B. vor und nach einem Ionenaustausch) bedeutet dies eine Veränderung der Kristallinität. Die strukturelle Veränderung, die durch die Röntgenpulverdiffraktogramme nahegelegt wird, wird durch die Abnahme der BET-Oberfläche und den deutlichen Verlust des Porenvolumens bestätigt. Beide Effekte, die Veränderung der Reflexintensitäten und der BET-Oberflächen, wurden ebenfalls von CHANG und KO beschrieben, jedoch ohne Angabe der entsprechenden Werte. Dies erschwert den Vergleich mit den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren.

Sehr viel deutlicher als nach dem Ionentausch ist die Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Reflexe in den Diffraktogrammen (Abbildung 5.1) und die Abnahme der BET-Oberflächen (Tabelle 5.1) der X-Zeolithe nach einer Stunde Reaktion bei 400 °C mit 25 % Acetaldehyd in einem Stickstoffstrom und einer *GHSV* von 25750 h⁻¹. Ein vollständiger Verlust des Porenvolumens kann entweder durch einen Strukturverlust oder durch das Blockieren der Poren bedingt sein. Da ein vollständiger Strukturverlust durch die in Abbildung 5.1 dargestellten Röntgendiffraktogramme ausgeschlossen werden kann, ist folglich von einem Porenverschluss auszugehen. Die Abnahme der Oberfläche bzw. der Verschluss der Poren lässt sich auf die Bildung von Koks an den X-Zeolithen zurückführen. So konnten nach der Reaktion 14,2 gew.% Kohlenstoff auf dem Na-X-Zeolith und 10,1 gew.% Kohlenstoff auf dem Na/H-X-Zeolith mittels CHN-Analyse nachgewiesen werden. In wieweit die bis hier beschriebenen Effekte mit den Ergebnissen von CHANG

und KO übereinstimmen kann nicht nachvollzogen werden, da keine Analyseergebnisse des Katalysators nach der Reaktion beschrieben sind.

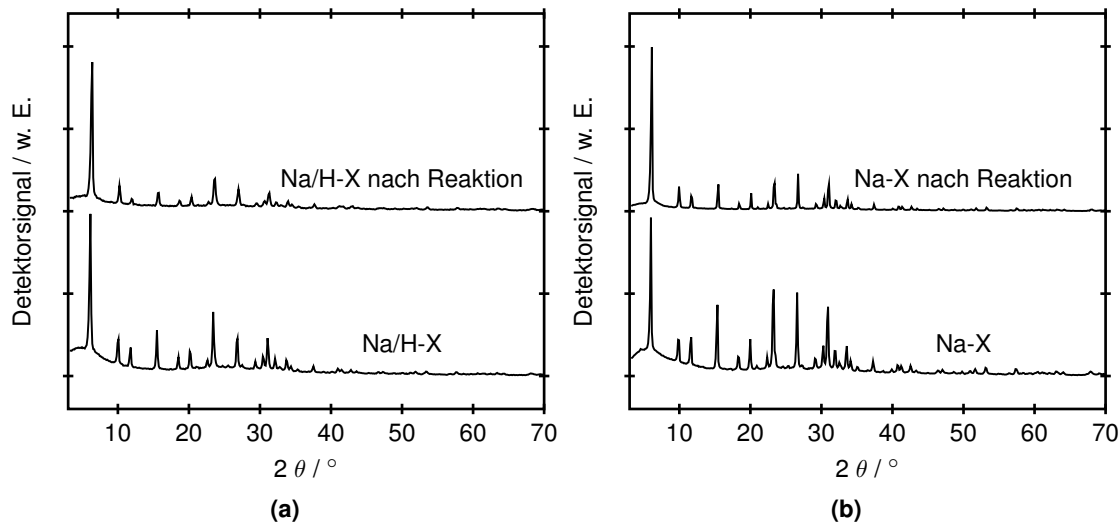


Abbildung 5.1: Röntgenpulverdiffraktogramme der untersuchten X-Zeolithe vor und nach einer Stunde Reaktion bei 400 °C. In (a) ist der Na/H-X- und in (b) der Na-X-Zeolith aufgetragen.

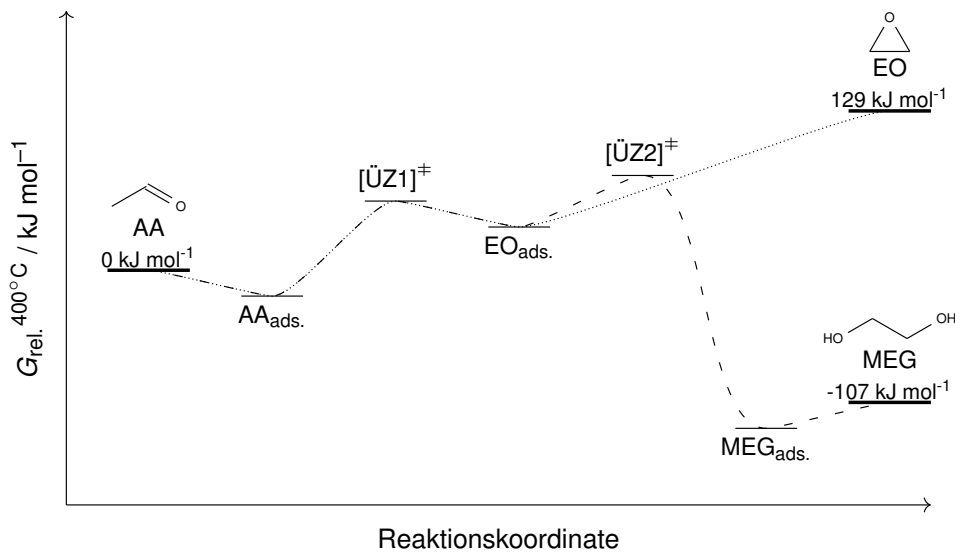
Die Messungen wurden bei vergleichbaren Umsatzgraden von Acetaldehyd (20 % bis 26 %) durchgeführt. Die Reaktionsprodukte, die bei der Reaktion beobachtet werden konnten, entsprachen weitestgehend den in der Veröffentlichung beschriebenen. Diese umfassten Propan, (Hydro-) Furane, Benzol und vor allem das Aldolkondensationsprodukt des als Edukt eingesetzten Acetaldehyds: Crotonaldehyd. Zudem wurden Kohlenstoffmonoxid und Methan mit Selektivitäten von jeweils bis zu 2 % gefunden.

Trotz des Versuchs die angegebenen Reaktionsbedingungen und die Katalysatoren nachzustellen, konnte das von CHANG und KO mit einer Selektivität von bis zu 11,1 % beobachtete Ethylenoxid nicht nachgewiesen werden. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass eine Besonderheit bei der Probenvorbereitung oder der Reaktionsführung aufgrund mangelnder Angaben nicht exakt nachgestellt werden konnte. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die Produktidentifizierung in der nachgestellten Veröffentlichung nicht korrekt war. So ist die von CHANG und KO verwendete GC-Säule, eine PONA (Supelco 0,2 mm x 50 m) laut Hersteller für die Analyse von Mineralölprodukten ausgelegt. Damit ist es naheliegend, dass diese nicht für die Trennung polarer, leicht flüchtiger C_2 -Isomere wie Acetaldehyd und Ethylenoxid geeignet ist. Demnach besteht die Möglichkeit, dass das von CHANG und KO beschriebene Ethylenoxid auf eine Verwechslung mit dem Edukt Acetaldehyd oder einem unbekanntem Nebenprodukt zurückzuführen ist.

Gestützt wird die These der falschen Produktzuordnung im Chromatogramm durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts, das bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C mit einer

Gleichgewichtskonstante von $K = 9,8 \cdot 10^{-11}$ beinahe vollständig auf der Seite des Acetaldehyds liegt.^[11] Dies macht die Bildung signifikanter Mengen Ethylenoxid aus Acetaldehyd unmöglich. Technische Prozesse zur Synthese von Acetaldehyd sind dagegen thermodynamisch möglich und entwickelt worden (vgl. Kapitel 2.5.2). So wird schließlich bei der klassischen Ethylenoxidsynthese nach LEFORT versucht, die Isomerisierung von Ethylenoxid zum thermodynamisch stabileren Acetaldehyd zu verhindern (vgl. Kapitel 2.2.2).

In Schema 5.1 ist die Thermodynamik der Reaktion von Acetaldehyd zu Ethylenoxid verdeutlicht. Eingezeichnet sind die Differenzen der freien Bildungsenthalpien von Ethylenoxid und Monoethylenglykol gegenüber der von Acetaldehyd bei 400 °C. Zudem sind die Elementarschritte der Reaktionen, nämlich die Adsorption, die Oberflächenreaktion und die Desorption der Produkte gezeigt. Die energetische Lage dieser Oberflächenspezies ist allerdings nicht auf Literaturwerte zurückgeführt, sondern soll den allgemeinen Verlauf der Reaktion rein qualitativ beschreiben.



Schema 5.1: Energiediagramm der Reaktion ausgehend von Acetaldehyd zu Ethylenoxid und Monoethylenglykol mit den jeweiligen am Katalysator adsorbierten Spezies (ads.) und den Übergangszuständen ($[\text{ÜZ}]^\ddagger$) der Oberflächenreaktionen.

Das Fehlen einer thermodynamischen Triebkraft führt dazu, dass die Bildung von Ethylenoxid aus Acetaldehyd unter den von CHANG und KO gewählten Bedingungen, mit nennenswerten Selektivitäten, thermodynamisch nicht möglich ist. Das Problem der fehlenden thermodynamischen Triebkraft ließe sich theoretisch umgehen, indem das an der Oberfläche adsorbierte Ethylenoxid zu einem thermodynamisch stabileren Produkt als Acetaldehyd umgesetzt würde. Denkbar wäre dabei beispielsweise die Reaktion mit Wasser zu Monoethylenglykol, welches bei 400 °C eine um 107 kJ mol^{-1} geringere freie Bildungsenthalpie als Acetaldehyd aufweist. Dadurch wäre eine ausreichende thermodynamische Triebkraft für die Reaktion vorhanden und zudem würde ein ge-

wünschtes Folgeprodukt des Ethylenoxids gebildet. Ebenfalls denkbare Reaktanten, um das an der Katalysatoroberfläche adsorbierte Ethylenoxid abzufangen, wären CO_2 oder Ammoniak. Durch Verwendung von Ammoniak würde als Produkt Ethanolamin erhalten, welches ebenfalls ein gewünschtes Folgeprodukt von Ethylenoxid ist.^[5] Technisch wird Ethanolamin aus aufgereinigtem Ethylenoxid mit Ammoniak hergestellt.^[5;176] Durch die Verwendung von CO_2 , um Ethylenoxid am Katalysator abzufangen, könnte die Triebkraft der Reaktion durch die Bildung von Ethylencarbonat erreicht werden, welches mit Wasser zu Monoethylenglykol umgesetzt werden kann. Technisch wird dies mit aufgereinigtem Ethylenoxid durchgeführt, um die Oligomerisierung des Monoethylenglykols zu verhindern. Dieser Prozess ist unter dem Namen OMEGA-Prozess (SHELL INTERNATIONAL B.V.) bekannt.^[177]

Nicht an X-Zeolithen, sondern an kupfermodifizierten beta-Zeolithen beschreiben MARTINS und MOTA in der 2014 erschienenen Veröffentlichung die Bildung von Ethylenoxid ausgehend von Ethanol.^[169] Unter Sauerstoffausschluss wurden dort Selektivitäten von bis zu 9 % Ethylenoxid an den modifizierten beta-Zeolithen beobachtet. Das Nachstellen dieser Arbeit ist durch die geringe Informationstiefe bei der Darstellung der experimentellen Durchführung der Versuche jedoch schwierig. Beispielsweise kann die Konzentration von Ethanol nur grob errechnet werden (etwa 8 % bis 12 %). Dies gilt ebenso für die eingestellten Verweilzeiten sowie für die Reaktionsdauer, nach der die ersten analytischen Messungen durchgeführt wurden. Um den in der Veröffentlichung beschriebenen Umsatzgrad von über 80 % zu erzielen, wurden daher unterschiedliche Verweilzeiten und Reaktionstemperaturen untersucht.

Die Produkte, die bei der Reaktion beobachtet wurden, stehen in guter Übereinstimmung mit denen, die in der entsprechenden Veröffentlichung beschrieben sind. Zum Beispiel wurden als Hauptprodukte Ethen und Diethylether gefunden, die durch die Dehydratisierung von Ethanol an den sauren Zentren des Zeoliths gebildet werden. Als Nebenprodukte wurden Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Propen und Methan beobachtet. Acetaldehyd ist ein Oxidationsprodukt des Ethanols, welches in Sauerstoffabsenz auch durch Dehydrierung von Ethanol an Kupfer-^[161;178] oder Silberkatalysatoren^[161] gebildet werden kann. Das beobachtete Crotonaldehyd ist das Aldolkondensationsprodukt von Acetaldehyd, das säurekatalysiert gebildet wird. Die Produkte Propen und Methan können durch die Oligomerisierung von Ethen an den Säurezentren des eingesetzten Zeoliths mit anschließenden Crack- und Hydridtransferreaktionen dieser Oligomerisierungsprodukte gebildet werden.^[88;119]

Die Kohlenstoffbilanz der nachgestellten Reaktion konnte mit Werten von über 90 % durch die im Gaschromatographen mit gekoppeltem Massenspektrometer (GC-MS) detektierten und oben genannten Komponenten zufriedenstellend geschlossen werden. Der fehlende Rest in der Bilanz, der je nach Messung bis zu 10 % betrug, kann durch Katalysatorverkokung erklärt werden. So wies der als Katalysator eingesetzte Cu-beta-Zeolith nach einer Reaktionszeit von 17 h einen Kohlenstoffgehalt von 11,1 gew.% auf.

Trotz der Variation der Reaktionsbedingungen konnte jedoch kein Ethylenoxid nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund könnte der eingesetzte Katalysator sein. Üblicherweise werden Zeolithe durch einen Ionenaustausch mit den gewünschten Metallionen modifiziert, was reproduzierbar zu sehr definierten Materialien führt. Die von MARTINS und MOTA eingesetzten Katalysatoren wurden durch eine Fällung von Kupfernitrat auf den suspendierten beta-Zeolith hergestellt. Bei dieser Präparationsmethode muss das Kupfernitrat allerdings nicht zwingend auf dem suspendierten beta-Zeolithen abgeschieden werden. Durch homogene Keimbildung kann es ebenfalls in der Lösung ausfallen, weshalb diese Methode schwer zu reproduzieren ist. Entscheidende Angaben für die Reproduktion einer Fällung im Allgemeinen sind unter anderem neben pH-Wert und Rührgeschwindigkeit, die Temperatur sowie die Alterungsdauer der Lösung.^[179] In der nachgestellten Literaturstelle war keiner dieser Parameter angegeben.^[169]

Für das Nachstellen der Arbeiten von LIPPITS und NIEUWENHUYS^[164-166] wurden nach der dort beschriebenen Vorschrift auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgerte Kupferpartikel als Katalysator synthetisiert und in der Reaktion eingesetzt. Für die Reproduktion der Ergebnisse sind wichtige Reaktionsparameter wie Sauerstoff- oder Ethanolkonzentration jedoch weder in den veröffentlichten Artikeln^[165;166] noch in der daraus entstandenen Dissertation^[164] angegeben. Aus diesem Grund wurden die gut dokumentierten Daten der Veröffentlichung von SILBAUGH et al.^[167] verwendet, die ebenfalls versucht haben die Ergebnisse von LIPPITS und NIEUWENHUYS nachzustellen. Während bei den nachgestellten Veröffentlichungen von CHANG und KO^[163] sowie MARTINS und MOTA^[169] die meisten beobachteten Reaktionsprodukte identisch mit den beschriebenen waren, führte das Nachstellen der Arbeiten von LIPPITS und NIEUWENHUYS hier zu größeren Diskre-

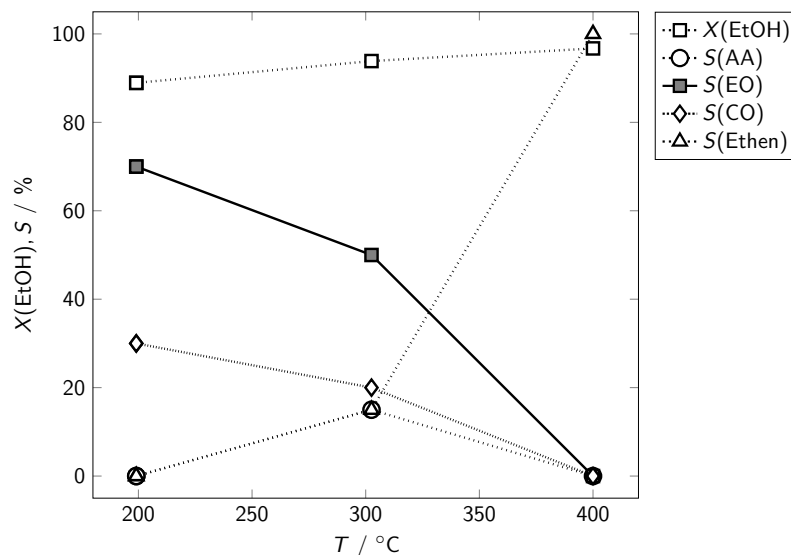


Abbildung 5.2: Darstellung der katalytischen Ergebnisse nach LIPPITS und NIEUWENHUYS für die Umsetzung von Ethanol mit einem 1:1-Verhältnis von Sauerstoff zu Ethanol mit einem Kupferkatalysator.^[166]

panzen. Dies gilt zum einen für die beobachteten Produktselektivitäten, zum anderen aber auch für die Produkte selbst. Während sich die beobachteten Produkte bei LIPPITS und NIEUWENHUYS auf Acetaldehyd (AA), Ethylenoxid (EO), Kohlenmonoxid (CO) und Ethen (vgl. Abbildung 5.2) beschränken, wurde beim Nachstellen zusätzlich Ethylacetat (EA) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) beobachtet, wobei kein Ethylenoxid nachgewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 5.3a). Die hier vorgestellten eigenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen von SILBAUGH et al. (vgl. Abbildung 5.3b), die zudem ähnliche Selektivitäts-Temperaturverläufe beobachteten. Dazu zählt, dass mit steigender Reaktionstemperatur die Selektivität des Acetaldehyds abnimmt, während die Selektivität des Totaloxidationsprodukts CO₂ zunimmt. Des Weiteren wird die Bildung von Ethylacetat beschrieben, dessen Selektivität mit steigender Reaktionstemperatur bis etwa 250 °C zunimmt, um bei Temperaturen oberhalb von 300 °C wieder zu sinken.

Bei allen Experimenten lässt sich erkennen, dass mit steigender Reaktionstemperatur die Selektivität von Ethen zunimmt (vgl. Abbildungen 5.2 bis 5.3b). Dabei beobachten LIPPITS und NIEUWENHUYS bei 400 °C sogar Ethenselektivitäten von 100 %. Sowohl beim eigenen Nachstellen der Versuche (vgl. Abbildung 5.3a), als auch bei den Experimenten von SILBAUGH et al. (vgl. Abbildung 5.3b), konnten lediglich Ethenselektivitäten unter 20 % beobachtet werden. Dass mit steigender Reaktionstemperatur und steigendem Ethanolumsatzgrad immer geringere Mengen an Oxidationsprodukten gebildet werden, wie von LIPPITS und NIEUWENHUYS beschrieben, konnte ebenfalls nicht nachvollzogen werden. Auch in der Veröffentlichung von SILBAUGH et al. ist dies nicht beschrieben.

Diese deutliche Diskrepanz in den beobachteten Produktselektivitäten und vor allem das gänzliche Fehlen von Ethylenoxid, welches von LIPPITS und NIEUWENHUYS sowohl in Absenz und Präsenz von Sauerstoff mit Selektivitäten von 70 % bei einem Ethanolumsatzgrad von 88 % beobachtet wurde, kann nicht ausschließlich durch eine geringfügig abweichende Konzentration an Ethanol in der Gasphase erklärt werden. SILBAUGH et al. haben sich bei der Reproduktion der Ergebnisse von LIPPITS und NIEUWENHUYS nicht nur auf die Kupferkatalysatoren beschränkt, sondern ebenfalls versucht die Ergebnisse der Silber- und Goldkatalysatoren nachzustellen. Auch an diesen Katalysatoren konnten sie kein Ethylenoxid nachweisen. Das Hauptprodukt der Reaktion war Acetaldehyd, wobei zusätzlich geringe Selektivitäten an Ethen, Diethylether, Essigsäure und Ethylacetat beobachtet wurden. Als möglichen Grund für die Diskrepanz zwischen ihren eigenen Ergebnissen und den nachgestellten führen SILBAUGH et al. eine falsche Zuordnung der Reaktionsprodukte aufgrund ungeeigneter Analysemethoden von LIPPITS an.^[167] Da die Ergebnisse dieser Arbeit in guter Übereinstimmung mit denen von SILBAUGH et al. sind, wird auch hier von einer falschen Zuordnung in den Arbeiten von LIPPITS und NIEUWENHUYS ausgegangen.

Die Ergebnisse von LIPPITS und NIEUWENHUYS waren Ausgangspunkt für die Dissertation von LOMATE^[168]. Dabei wurden die Experimente, die LIPPITS und NIEUWENHUYS in Form von Temperaturrampen durchführten, unter stationären Bedingungen nachgestellt. Als Katalysatoren wurden in der Dissertation von LOMATE ebenfalls Kupfer-, Silber- und Goldkatalysatoren

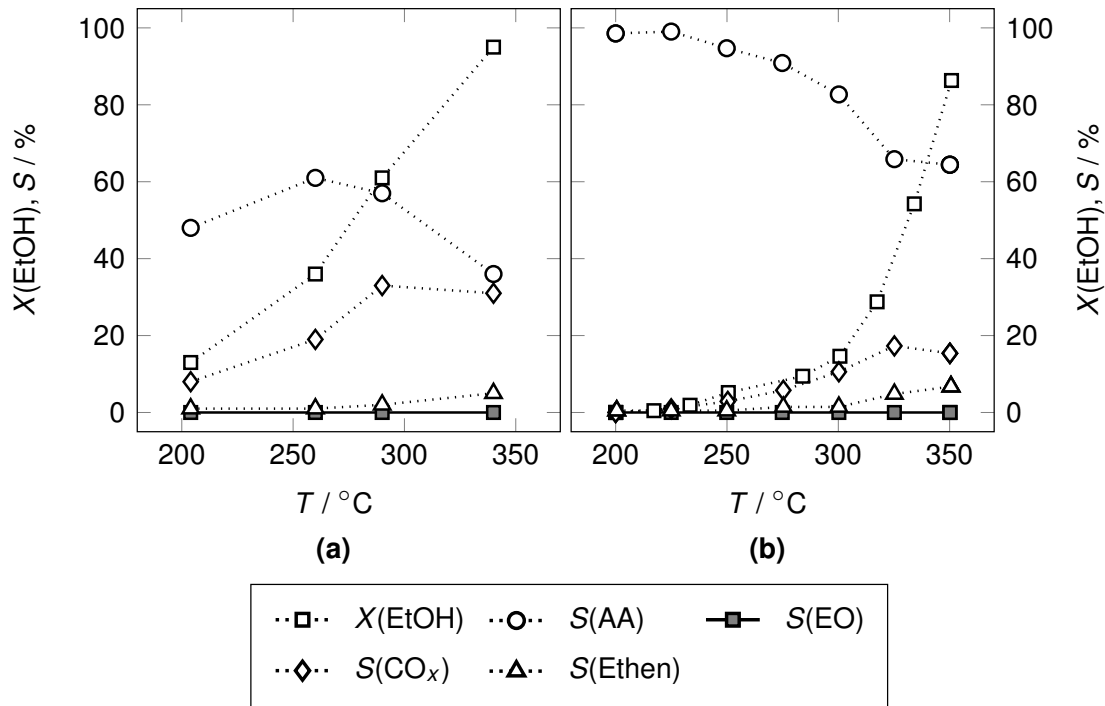


Abbildung 5.3: Dargestellt sind links in a eigene Ergebnisse und rechts in b die Ergebnisse nach SILBAUGH et al. ^[167], welche jeweils die Messungen von LIPPITS und NIEUWENHUYS ^[166] in Abbildung 5.2 nachstellen.

verwendet, die auf unterschiedlichen Trägern aufgebracht waren. Zwar konnten die höchsten Ethylenoxidselektivitäten von 100% ^[166] nicht reproduziert werden, jedoch erreichte der beste Katalysator, 5 gew.% Kupfer geträgert auf Anatas (TiO_2), immerhin eine Ethylenoxidselektivität von über 60%.

In Abbildung 5.4 sind die katalytischen Ergebnisse von LOMATE dargestellt. Als Produkte werden nur die drei Hauptprodukte aufgeführt, die die Kohlenstoffbilanz hinreichend (>95%) schließen. Diese setzen sich zusammen aus Acetaldehyd, Ethylenoxid und CO_2 . In der Abbildung lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur der Umsatzgrad zunimmt und die Selektivität bezüglich des Selektivoxidaionsprodukts Acetaldehyd abnimmt. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den bisher diskutierten Ergebnissen zur Reproduktion der Arbeiten von LIPPITS und NIEUWENHUYS durch SILBAUGH et al. und durch die eigenen Messungen, die in Abbildung 5.3a dargestellt sind. Die beobachtete Abnahme der Selektivität bezüglich Acetaldehyd mit steigender Reaktionstemperatur kann dadurch erklärt werden, dass ausgehend vom primären Oxidationsprodukt Acetaldehyd eine Reihe von Folgeprodukten gebildet werden können. Dazu zählen einerseits die Kondensation zu Aldolen und andererseits vor allem weitere Oxidationsreaktionen zu Essigsäure und schlussendlich zu CO_2 und Wasser. CO_2 wurde von LOMATE ebenfalls beobachtet, wobei dieses mit steigendem Umsatzgrad und steigender Reaktionstemperatur zunimmt, wie es für ein Folgeprodukt zu erwarten ist. Die Selektivität von

5.1 Reproduktion und Bewertung des Stand des Wissens

Ethylenoxid steigt bis zu einer Temperatur von 250 °C bis auf 60 % bei einem Ethanolumsatzgrad von 98 % an und nimmt anschließend bei höheren Umsatzgraden und Reaktionstemperaturen wieder ab.

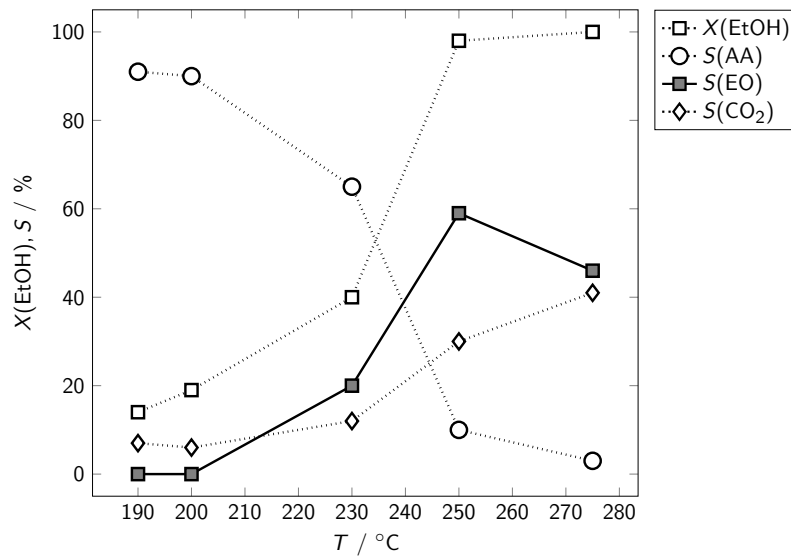


Abbildung 5.4: Umsatzgrade und Selektivitäten der katalytischen Messungen nach LOMATE^[168]. Dargestellt sind der Umsatzgrad von Ethanol (EtOH) sowie die Selektivitäten von Acetaldehyd (AA), Ethylenoxid (EO), und Kohlenstoffdioxid (CO₂) bei einem Sauerstoff-zu-Ethanol-Verhältnis von 2:1.

Verglichen mit dem klassischen Prozess der Ethylenoxidsynthese aus Ethen sind die von LOMATE präsentierten Ergebnisse ebenso attraktiv wie die von LIPPITS und NIEUWENHUYS. So muss der klassische Prozess der Ethylenoxidsynthese bei kleinen Umsatzgraden (unter 10 %)^[2] betrieben werden, um hohe Ethylenoxidselektivitäten zu erzielen. Eine Steigerung des Umsatzgrades im technischen Prozess führt unweigerlich zur Folgereaktion des Ethylenoxids und damit zur Bildung von CO₂ und Wasser. Dass LOMATE einen gänzlich anderen Selektivitäts-Umsatzgrad-Verlauf beobachtet, ist sicherlich nicht einfach erklärbar. Aus ökonomischer Sicht wäre ein solcher Prozess von höchstem Interesse, da durch den Vollumsatz des eingesetzten Ethanols die Kreislaufführung wegfällt und die Raum-Zeit-Ausbeute enorm steigen würde.

In Abbildung 5.5 sind die katalytischen Ergebnisse einer Variation der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsfeed von LOMATE gezeigt. Erkennbar ist, dass mit steigendem Sauerstoff-zu-Ethanol-Verhältnis der Umsatzgrad bei 250 °C von ca. 8 % auf 100 % zunimmt, wohingegen die Selektivität von Acetaldehyd abnimmt. Letzteres deckt sich mit der zuvor gemachten Beobachtung, dass die Acetaldehydselektivität mit steigendem Umsatzgrad sinkt. Ebenfalls lässt sich erkennen, dass sich die Selektivitäten von Ethylenoxid und CO₂ sehr ähnlich verhalten. Je höher das Verhältnis von Sauerstoff zu Ethanol, desto höher sind die Selektivitäten bezüglich Ethylenoxid und CO₂. Für den Selektivitätsverlauf von CO₂ würde man ebendieses Verhalten erwarten, dass

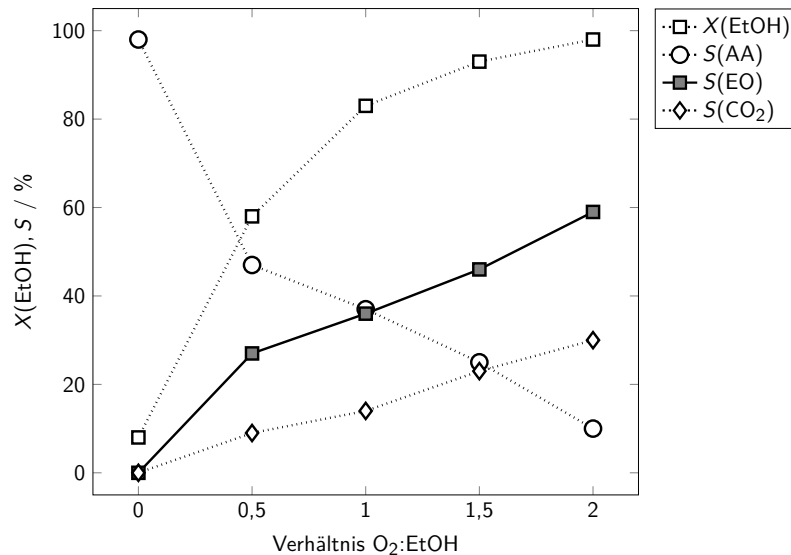


Abbildung 5.5: Umsatzgrade und Selektivitäten der katalytischen Messungen von LOMATE^[168]. Dargestellt sind der Umsatzgrad von Ethanol (EtOH) sowie die Selektivitäten von Acetaldehyd (AA), Ethylenoxid (EO), und Kohlenstoffdioxid (CO₂) gegen das Verhältnis von Sauerstoff zu Ethanol bei konstanten 15 % Ethanol und 250 °C Reaktionstemperatur.

mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck die Totaloxidation zunimmt. Für Ethylenoxid, welches ein Produkt einer Selektivoxidation ist, ist dieses Verhalten absolut untypisch, wie das Verhalten des thermodynamisch deutlich stabileren Isomers Acetaldehyd erkennen lässt.

Zur Reproduktion der Arbeiten von LOMATE wurden ebenfalls Kupferkatalysatoren unterschiedlicher Beladung mittels Imprägnierung und Fällung (vgl. Kapitel 4.2.1) hergestellt. Als Katalysatorträger wurde ein Anatas (TiO₂) mit einer BET-Oberfläche von 30 m² g⁻¹ analog zu LOMATE (TiO₂-P25 mit einer BET-Oberfläche von 52 m² g⁻¹) verwendet. In Abbildung 5.6 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme und die Profile der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) des Katalysators zusammen mit denen des Kupferkatalysators von LOMATE dargestellt. Es sind in beiden Röntgendiffraktogrammen der Katalysatoren die typischen Reflexe für die Anatasmodifikation des Trägers TiO₂ bei 2θ = 25,4° und 37,1° zu erkennen. Zusätzlich ist in dem Röntgendiffraktogramm des Kupferkatalysators von LOMATE ein Reflex der TiO₂-Modifikation Rutil bei 2θ = 28° erkennbar.

In Abbildung 5.6a ist das TPR-Profil eines von LOMATE vermessenen Katalysators mit 5 gew.% Kupfer auf TiO₂ gezeigt. Ebenso ist das Profil des Katalysators, der zur Reproduktion der Arbeiten von LOMATE hergestellt wurde, aufgetragen. Es ist erkennbar, dass die TPR-Profile sehr ähnlich sind. Beide weisen zwei Maxima bei 160 °C und 180 °C auf, wobei letzteres jeweils das absolute Maximum darstellt. Nach KIM et al. verläuft die Reduktion des Cu²⁺-Ions im Kupfer(II)oxid mit Wasserstoff in einem Einstufenprozess zu Cu⁰ ab, ohne dabei Suboxide wie Cu₄O₃

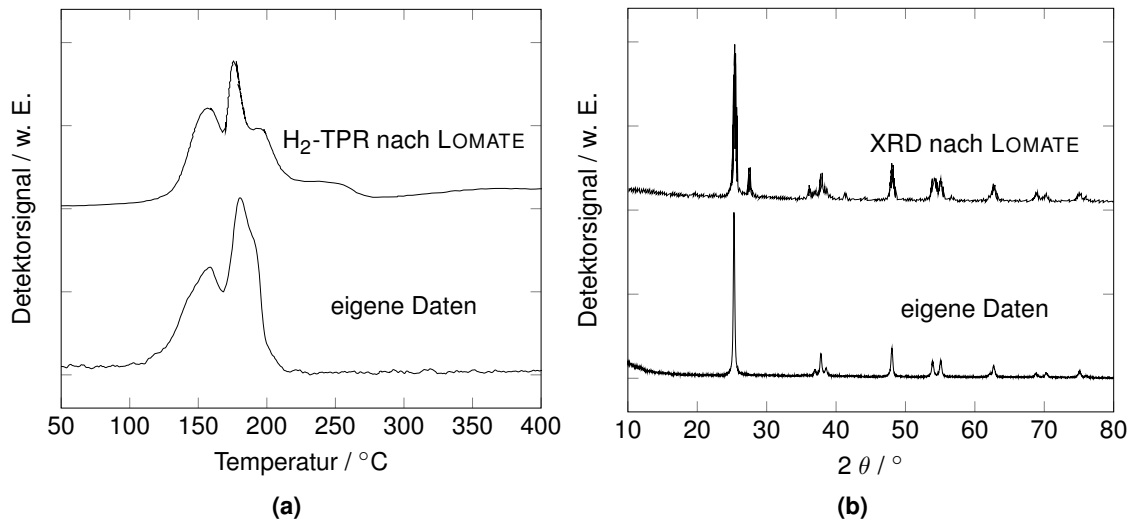


Abbildung 5.6: Dargestellt sind links die temperaturprogrammierten Reduktionen (TPR) eines Kupferkatalysators mit 5 gew.% Beladung auf TiO₂-P25 nach LOMATE^[168] sowie eines eigenen Kupferkatalysators auf Anatas (TiO₂) mit gleicher Beladung. Rechts sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Katalysatoren aufgetragen.

oder Cu₂O zu bilden.^[180;181] Folgerichtig führt LOMATE daher die unterschiedlichen Reduktionsmaxima nicht auf unterschiedliche Kupferspezies zurück, sondern vielmehr auf die Größe der Kupfer(II)oxidpartikel auf dem TiO₂-Träger.

Der Vergleich des in dieser Arbeit gemessenen TPR-Profiles mit dem von LOMATE publizierten lässt den Schluss zu, dass die verwendeten Kupferkatalysatoren ein sehr ähnliches Reduktionsverhalten haben. Daher ist davon auszugehen, dass ähnlich große Kupfer(II)oxidpartikel auf dem Träger vorliegen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme deuten ebenfalls auf eine hohe strukturelle Ähnlichkeit der Katalysatoren hin. Allerdings konnte trotz dieser großen Ähnlichkeit der eingesetzten Katalysatoren und der exakten Nachstellung der Reaktionsbedingungen von LOMATE kein Ethylenoxid gefunden werden. Die eigenen katalytischen Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Analog zu den in Abbildung 5.4 dargestellten Ergebnissen von LOMATE nimmt mit steigender Reaktionstemperatur die Selektivität von Acetaldehyd ab und die von CO₂ zu. Die Kohlenstoffbilanzen dieser Messungen konnten mit $98 \pm 2\%$ geschlossen werden.

Obwohl der in dieser Arbeit verwendete Kupferkatalysator, wie bereits erwähnt, gut mit dem von LOMATE übereinstimmt, konnte jedoch kein Ethylenoxid gefunden werden. Um auszuschließen, dass dies durch einen Fehler bei der Reproduktion der Katalysatorsynthese bedingt wurde, wurde trotz vergleichbarer TPR-Profile und Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Katalysatoren die Katalysatorsynthese in einer Masterarbeit ausführlicher untersucht. In dieser Masterarbeit, angefertigt von Frau Frideres, wurden Kupferkatalysatoren hergestellt und dabei mögliche Einflussfaktoren wie Katalysatorträger, Synthese, Beladung und Art des Kupferpräkursors variiert.

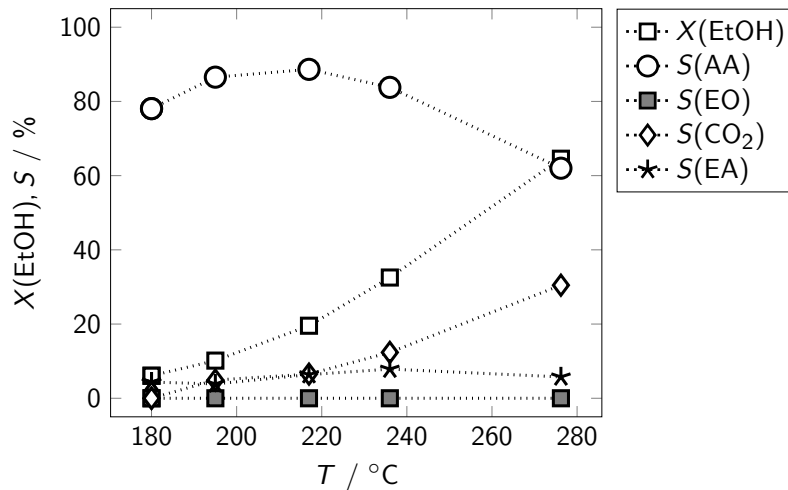


Abbildung 5.7: Umsatzgrade und Selektivitäten der Messungen zur Reproduktion der Arbeiten von LOMATE^[168]. Dargestellt sind der Umsatzgrad von Ethanol (EtOH) sowie die Selektivitäten zu Acetaldehyd (AA), Ethylacetat (EA) und CO₂. Die Reaktion wurde bei einem Sauerstoff-zu-Ethanol-Verhältnis von 1:1 durchgeführt.

Ausgehend von zwei Anatas-Trägern wurden Nassimprägnierungen und Fällungen auf den Katalysatorträger durchgeführt. Als Präkursoren wurden das Nitrat-Trihydrat, das Carbonat und das Sulfat-Pentahydrat von Kupfer(II) verwendet. Die hergestellten Katalysatoren hatten Beladungen von Kupfer mit 5 gew.%, 11 gew.%, 17 gew.% und 23 gew.%. Bei keinem dieser Kupferkatalysatoren konnte unter den von LOMATE angegebenen Bedingungen Ethylenoxid nachgewiesen werden, obwohl die Nachweisgrenze des GC-MS zur Produktgasanalytik bei deutlich unter 50 ppm liegt. Aus diesem Grund muss davon ausgegangen werden, dass bei LOMATE, der bisher als einziger die Ergebnisse von LIPPITS und NIEUWENHUYS reproduzieren konnte, ebenfalls eine falsche Zuordnung der Produkte erfolgte. Der sehr ähnliche Selektivitätsverlauf von Ethylenoxid und CO₂, wie er von LOMATE beispielsweise in Abbildung 5.5 beobachtet wurde, legt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem als Ethylenoxid beschriebenen Produkt um Wasser handeln könnte, welches als Koppelprodukt von CO₂ bei der Totaloxidation entsteht.

Dass Kupfer generell ein geeigneter Katalysator für die Synthese von Ethylenoxid sein könnte, legen mehrere theoretische Studien nahe.^[182;183] Bei diesen Studien wurde jedoch von Ethen als Edukt ausgegangen und nicht wie in den hier diskutierten und nachgestellten Arbeiten von Ethanol oder Acetaldehyd. GREINER et al. konnten dabei sogar experimentell zeigen, dass Ethen an einer Kupferoberfläche zu Ethylenoxid umgesetzt werden kann.^[184] Mittels *in-situ* Photoemissionsspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass am Phasenübergang des Katalysators von Cu₂O zu CuO eine enorm gesteigerte Katalysatoraktivität bezüglich der Ethylenoxidbildung vorliegt.^[185] Für einen technischen Prozess müsste allerdings eben dieser Phasenübergang kontrolliert werden, um stationäre Bedingungen zu erreichen.

Ein deutlicher Unterschied zur industriellen Herstellung von Ethylenoxid ist, dass bei den hier nachgestellten Veröffentlichungen von CHANG und KO^[163], MARTINS und MOTA^[169], LIPPITS^[164] und LOMATE^[168] Katalysatoren oder Katalysatorträger mit großen Oberflächen, sowie Hydroxylgruppen und sauren Zentren verwendet wurden. Gerade dies ist jedoch bei technischen Ethylenoxidkatalysatoren zu vermeiden. Aus diesem Grund handelt es sich bei dem Katalysatorträger des technischen, silberbasierten Ethenepoxidierungskatalysators um ein α -Al₂O₃ mit sehr geringer spezifischer Oberfläche ($<5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und mit möglichst wenig Hydroxylgruppen, da diese das Ethylenoxid zum thermodynamisch stabileren Acetaldehyd isomerisieren.^[2] YONG et al. konnten zudem zeigen, dass Ethylenoxid an den Hydroxylgruppen von γ -Al₂O₃ und TiO₂ entweder zum thermodynamisch stabileren Acetaldehyd isomerisiert oder zu höheren Aliphaten reagiert.^[38] Aber auch Zeolithe, wie sie von CHANG und KO, sowie von MARTINS und MOTA eingesetzt wurden, haben saure Hydroxylgruppen. So werden beispielsweise beim FCC Y-Zeolithe als Brønstedsaure Katalysatoren eingesetzt.^[117] X-Zeolithe, die ebenfalls eine Faujasitstruktur aufweisen, haben zwar durch ihr niedrigeres $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bedingt eine geringere Säurestärke, zählen aber ebenfalls zu den sauren Katalysatoren. Die von MARTINS und MOTA verwendeten Cu-beta-Zeolithe können durch die zweiwertigen Kupferkationen zudem Brønstedsäurezentren nach dem HIRSCHLER-PLANK-Mechanismus ausbilden.^[115]

Durch die Analyse der Literatur, in welcher die Herstellung von Ethylenoxid direkt aus Ethanol^[164–166;168;169] oder Acetaldehyd^[163] beschrieben ist, wird deutlich, dass die verwendeten Katalysatoren die Zersetzung von Ethylenoxid katalysieren. Dies konnte auch experimentell bestätigt werden, indem unter den jeweiligen Prozessbedingungen 5 Vol.% Ethylenoxid anstatt des Ethanols bzw. Acetaldehyds dosiert wurde. Dabei konnte an den Kupfer auf TiO₂ und Kupfer auf γ -Al₂O₃ geträgerten Katalysatoren zur Reproduktion der Arbeiten von LIPPITS und NIEUWENHUYS und LOMATE hauptsächlich die Isomerisierung des Ethylenoxids zu Acetaldehyds beobachtet werden. Zusätzlich wurde ein Teil des eingesetzten Ethylenoxids zu CO₂ oxidiert. Bei Untersuchungen zur Ethylenoxidstabilität an den Zeolithkatalysatoren aus den Arbeiten von CHANG und KO und MARTINS und MOTA fand eine vollständige Umsetzung des Ethylenoxids statt. Die Kohlenstoffbilanzen konnten mit dem nach dem Reaktor installierten online GC-MS allerdings nicht geschlossen werden (Kohlenstoffbilanzen $< 50 \%$). Dies wurde auf eine sehr starke Verkokung des Katalysators zurückgeführt, da das Ethylenoxid in den Poren- und den Käfigstrukturen der untersuchten Zeolithe oligomerisiert wurde.

5.2 Das Dual-Layer-Konzept: ein Prozess zur quasi-direkten Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol

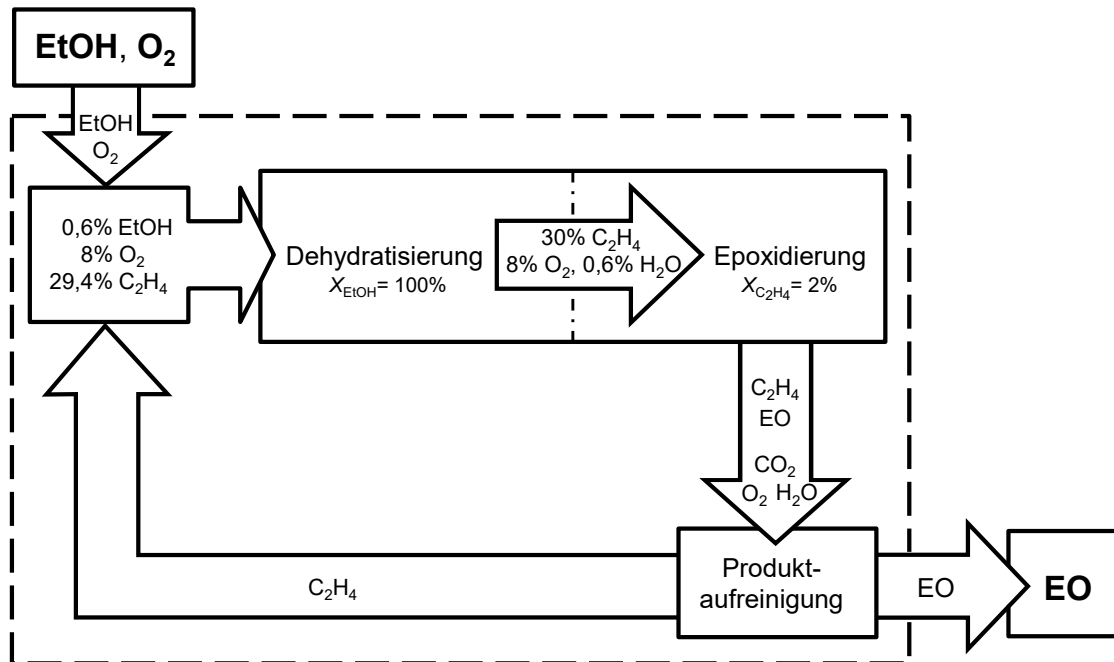
Im Rahmen dieser Arbeit konnte, wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, die Literatur in der die direkte Umsetzung von Ethanol oder Acetaldehyd zu Ethylenoxid beschrieben ist, nicht reproduziert werden. Ziel dieser Arbeit war aber die direkte Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol. Ausgangspunkt

für die weitere Arbeit war daher zunächst der zweistufige Prozess, bei dem Ethanol zuerst dehydratisiert, das so erhaltene Ethen anschließend aufgereinigt und gelagert wird, bevor es auf die herkömmliche, industriell etablierte Art und Weise an einem Silberkatalysator epoxidiert wird. In dem in dieser Arbeit vorgestellten Dual-Layer-Konzept zur Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol ist die Idee beide Reaktionen des Zweistufenprozesses in einem Reaktor an zwei übereinanderliegenden Katalysatorlagen durchzuführen. Im Gegensatz zu der bisher technisch durchgeführten zweistufigen Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol, liegt der offensichtliche Vorteil des Dual-Layer-Konzepts in der direkten Weiterverwendung des Ethens im selben Reaktor, was einer quasi-direkten Ethylenoxidsynthese aus Ethanol entspricht. Dadurch fallen die kostenintensive Reinigung des Ethens von Wasser und möglichen Nebenprodukten sowie die Zwischenlagerung des Ethens weg. Im Vergleich zu der technischen Synthese von Ethylenoxid aus fossilem Ethen, bietet sich neben dem Vorteil der erneuerbaren Ressource Ethanol zudem eine flexiblere Standortwahl der Ethylenoxidanlagen. Während die klassische, fossilbasierte Ethylenoxidsynthese in der Regel im Umfeld von Cracker-Anlagen liegt, da letztere Pipelines mit aufgereinigtem Ethen versorgen, bietet das Dual-Layer-Konzept eine freiere Standortwahl, da kein Ethen, sondern lediglich Ethanol und Sauerstoff zugeführt werden muss. Da es sich bei Ethanol um eine Flüssigkeit handelt, ist der Transport über Wasser, Schiene oder Straße effizienter, als der von gasförmigem Ethen.

Ausgehend von dem zweistufigen Prozess, soll die in dieser Arbeit untersuchte Ethylenoxidsynthese aus Ethanol in einem Prozessschritt ebenfalls eine Kombination aus Ethanoldehydratisierung und Ethenepoxidierung sein. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, handelt es sich bei der Epoxidierung von Ethen um einen Prozess, der seit der Patentierung durch LEFORT^[8] im Jahr 1933 zwar im Detail stark optimiert wurde, im Prinzip jedoch noch der gleiche Prozess ist. Aus diesem Grund soll in der vorliegenden Arbeit nicht die Epoxidierung von Ethen optimiert oder ein neuer Katalysator für diese Reaktion entwickelt werden. Vielmehr soll durch die Verwendung eines üblichen silberbasierten Epoxidierungskatalysators die Machbarkeit eines Einstufenprozesses untersucht werden. Ziel der nachfolgenden Arbeit ist die Entwicklung eines Dehydratisierungskatalysators, der Ethen in der benötigten Reinheit herstellen kann, um Ethylenoxid zu synthetisieren. Dabei sollen Ethylenoxidselektivitäten erreicht werden, die dem Wissensstand für einfache, unpromotierte Silberkatalysatoren entsprechen. Auf Basis einer erfolgreichen Kombination von Dehydratisierung und Epoxidierung sind weitere Katalysatorentwicklungen und Prozessoptimierungen möglich. Denkbar sind etwa homogene Katalysatormischungen des Dehydratisierungs- und des Epoxidierungskatalysators oder die Entwicklung eines bifunktionellen Katalysators, der sowohl Ethanol dehydratisiert, als auch das dabei entstandene Ethen epoxidiert.

Um eine erfolgreiche Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid in nur einem Prozessschritt zu ermöglichen, wurde in dieser Arbeit das in Schema 5.2 dargestellte Konzept eines zweilagigen Katalysatorbetts (Dual-Layer) in einem Reaktor entwickelt. Die Grundidee des Dual-Layer-Konzepts zur Ethanol basierten Ethylenoxidsynthese ist, dass das Ethanol im ersten Katalysatorbett zu Ethen dehydratisiert wird, um anschließend direkt und ohne Aufreinigung des Ethens zu Ethylenoxid

umgesetzt zu werden. Dadurch ergibt sich eine quasi-direkte Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid in einem Reaktor.



Schema 5.2: Konzept für die Umsetzung von Ethanol (EtOH) zu Ethylenoxid (EO) in nur einem Prozessschritt über ein zweilagiges Katalysatorbett (Dual-Layer). In dem Konzept ist vorgesehen, dass Ethanol an einem ersten Katalysatorbett zu Ethen dehydratisiert wird und daraufhin ohne Aufreinigung in einem zweiten Katalysatorbett epoxidiert wird. Nicht umgesetztes Ethen soll im Kreislaufstrom in den Reaktionsfeed zurückgeführt werden.

Da es sich bei der Dehydratisierung von Ethanol und der Epoxidierung von Ethen um zwei gänzlich unterschiedliche Reaktionen handelt, die mit sehr unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt werden, stellt die Reaktionsführung bei der Kombination der Reaktionen eine besondere Herausforderung dar. Ausgehend von der Prämisse, dass sich der zweite Prozessschritt der Ethenepoxidierung an dem technisch etablierten Prozess orientiert, sind durch diesen Prozessschritt bestimmte Bedingungen vorgegeben. So wird die Epoxidierung technisch unter ethenreichen (30,0 Vol.%) und sauerstoffarmen (8,0 Vol.%) Bedingungen durchgeführt. Um hohe Ethylenoxidselektivitäten zu erreichen, wird die Selektivoxidation außerdem bei kleinen Umsatzgraden von unter 10 % (eher bei 2 %) durchgeführt. Für das in dieser Arbeit vorgeschlagene Dual-Layer-Konzept bedeutet dies, dass Ethen im Kreislaufstrom, analog zur technischen Ethylenoxidsynthese, gefahren werden muss und der Reaktionsfeed somit zu einem großen Teil aus zurückgeführtem, zuvor nicht reagiertem Ethen besteht. Daraus folgt für den Dehydratisierungskatalysator, dass dieser neben dem umzusetzenden Ethanol (0,6 Vol.%) sehr viel größeren Mengen des eigentlichen Reaktionsprodukts Ethen (29,4 Vol.%) im Feed ausgesetzt ist. Dabei versteht sich, dass das Ethen

am Dehydratisierungskatalysator jedoch nicht umgesetzt werden darf, da sonst ein Teil des Edukts als Nebenprodukt verloren geht, was die Prozessausbeute senkt. Denkbar ist zudem, dass es durch Folgereaktionen zu Kohlenstoffablagerungen auf den Katalysatoren kommt, was diese desaktivieren kann.

Des Weiteren folgt, dass nur die Menge an Ethanol zugeführt werden muss, die als Ethen am Epoxidierungskatalysator umgesetzt wird. Bei der Ethanoldehydratisierung entsteht neben Ethen das Koppelprodukt Wasser, welches auf den nachgeschalteten Epoxidierungskatalysator trifft. Das Wasser am Epoxidierungskatalysator stellt eine Abweichung vom Reaktionsfeed der technisch etablierten Ethylenoxidsynthese dar. Für eine Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol auf Basis des Dual-Layer-Konzepts ist es folglich essenziell, dass der Silberkatalysator durch das Wasser im Feed nicht negativ beeinflusst wird. Mögliche negative Einflüsse wären beispielsweise das Desaktivieren des Silberkatalysators durch Konkurrenzadsorption oder eine Verringerung der Ethylenoxidselektivität durch die Bildung von Glykolen als Folgereaktion des Ethylenoxids mit Wasser.

Zusätzlich zu dem im Feed vorhandenen Ethen wird die Epoxidierung am Silberkatalysator technisch mit 8,0 Vol.% Sauerstoff durchgeführt. Der beim Dual-Layer-Konzept verwendete Dehydratisierungskatalysator muss folglich redox-inaktiv sein, um Nebenreaktionen zu verhindern und die notwendige Feedzusammensetzung für den Epoxidierungskatalysator zu gewährleisten. Da es sich bei der Dehydratisierung von Ethanol um keine Oxidationsreaktion handelt, wird diese in der Literatur in der Regel mit einem inerten Trägergas durchgeführt. Aus diesem Grund können durch eine alleinige Literaturrecherche keine passenden Dehydratisierungskatalysatoren gefunden werden, weshalb die Untersuchung auf Redoxaktivität möglicher Ethanoldehydratisierungskatalysatoren für das Dual-Layer-Konzept unerlässlich ist.

Um außerdem die Epoxidierung unter den technischen Bedingungen betreiben zu können und um die Aufreinigung der Reaktionsprodukte nicht anpassen zu müssen, sollte im ersten Katalysatorbett des Dual-Layers die Dehydratisierung von Ethanol bei Vollumsatz durchgeführt werden. Auch wenn die Möglichkeit bestünde zu Diethylether umgesetztes Ethanol oder nicht umgesetztes Ethanol in den Kreislaufstrom des Ethens zu integrieren und bei weiteren Durchläufen durch das Dehydratisierungskatalysatorbett zu Ethen umzusetzen, würde dies ebenfalls eine Anpassung der Produktaufreinigung erfordern und ist somit nicht gewünscht. Damit ist neben dem Vollumsatz des Ethanols im ersten Katalysatorbett zusätzlich eine sehr hohe Selektivität bezüglich Ethen erforderlich.

Für eine technische Realisierung des Dual-Layer-Konzepts ist es zudem wünschenswert, dass der Dehydratisierungskatalysator sehr aktiv ist und dadurch bei kurzen Verweilzeiten bzw. hohen Raumzeiten (*GHSV*) der Reaktanten trotzdem die genannten Kriterien erfüllt. Durch eine vergleichsweise einfache Umrüstung bestehender Ethylenoxidsynthesenanlagen, nämlich durch den Austausch geringer Mengen des Silberkatalysators mit einem geeigneten Dehydratisierungskatalysator könnte das Dual-Layer-Konzept realisiert werden. Voraussetzung dafür ist, dass eine geringe Menge an hochaktivem Dehydratisierungskatalysator den erforderlichen Ethanolvollumsatz

erreicht. Des Weiteren ist es für eine technische Anwendung des Dual-Layer-Konzepts erforderlich, dass der Dehydratisierungskatalysator entweder eine ähnliche Standzeit wie der Epoxidierungskatalysator (zwischen 2 bis 5 Jahren^[2]) aufweist, oder regeneriert werden kann.

Für eine erfolgreiche Dual-Layer-Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol wie sie in Abbildung 5.2 dargestellt ist, lassen sich die Anforderungen an Katalysatoren und Reaktionsführung wie folgt zusammenfassen:

- die Ethenepoxidierung darf durch in der Ethanoldehydratisierung gebildetes Wasser nicht negativ beeinflusst werden,
- der Dehydratisierungskatalysator darf keine Redoxaktivität zeigen,
- der Dehydratisierungskatalysator darf kein Ethen aus dem Kreislaufstrom umsetzen,
- der Dehydratisierungskatalysator muss das zugeführte Ethanol vollständig umsetzen,
- der Dehydratisierungskatalysator muss sehr hohe Ethenselektivitäten erreichen,
- der Dehydratisierungskatalysator sollte die obigen Anforderungen bei möglichst hoher *GHSV* erreichen,
- die Standzeit des Dehydratisierungskatalysators sollte der des Epoxidierungskatalysators entsprechen.

5.3 Untersuchungen zur Epoxidierung von Ethen

Da es sich in dieser Arbeit um eine Machbarkeitsstudie des Dual-Layer-Konzepts handelt, bei der die technische Realisierbarkeit im Vordergrund steht, wurden für die Untersuchungen zu Epoxidierung von Ethen prozessnahe Bedingungen gewählt. Dazu wurde in dieser Arbeit ein Silberkatalysator gewählt, der dem Stand des Wissens entspricht. Dieser wurde dann mit einer technischen Feedzusammensetzung (Standard-Epoxidierungsbedingungen) von 30,0 Vol.% Ethen und 8,0 Vol.% Sauerstoff in Stickstoff auf dessen Eignung für ein mögliches Dual-Layer-Konzept untersucht. Ausgangspunkt war dabei die Einordnung des Silberkatalysators in den Stand des Wissens, um dann durch Co-Feed möglicher Nebenprodukte und Reaktanten der Dehydratisierung die Rahmenbedingungen des Dual-Layer-Konzepts präziser formulieren zu können. Es sei an dieser Stelle betont, dass in diesem Unterkapitel nur Versuche mit einer Katalysatorschicht (Single-Layer) des Epoxidierungskatalysators vorgestellt werden.

5.3.1 Einordnung des Silberkatalysators zur Ethenepoxidierung in den Stand des Wissens

Um die Prozessentwicklung auf Basis eines bereits bestehenden Prozesses zu ermöglichen, wurde die Epoxidierung von Ethen als Ausgangspunkt des Dual-Layer-Konzepts, durch den Stand des Wissens validiert. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert, werden industriell deutlich höhere Selektivitäten von über 80 %^[2] als in den meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen erreicht. Grund dafür ist, dass es sich im industriellen Prozess um hoch promotorierte Katalysatoren handelt und zusätzlich eine Vielzahl an Moderatoren dem Feed beigegeben werden. Daher wurden in Abbildung 5.8 nur Literaturstellen ausgewählt, deren Daten auf ähnlichen Reaktionsbedingungen beruhen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. Die jeweiligen Betriebsbedingungen d.h. die Feedzusammensetzungen, Reaktionstemperaturen und verwendeten Katalysatoren sind im Anhang in Tabelle A.1 aufgelistet.

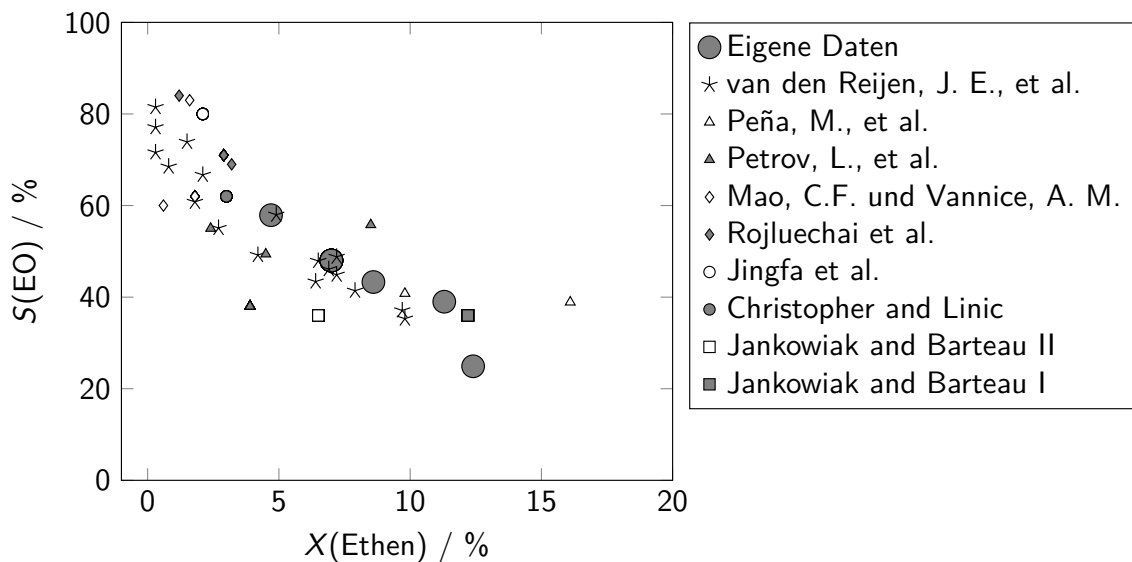


Abbildung 5.8: Einordnung der eigenen Daten der Epoxidierung von Ethen in den Stand des Wissens. Aufgetragen sind neben den eigenen Daten Literaturwerte nach VAN DEN REIJEN et al.^[18]; PEÑA et al.^[19]; PETROV et al.^[20]; MAO und VANNICE^[21]; ROJLUECHAI et al.^[22]; JINGFA et al.^[23]; CHRISTOPHER und LINIC^[24]; JANKOWIAK und BARTEAU^[25] sowie JANKOWIAK und BARTEAU^[26].

Wie in Abbildung 5.8 ersichtlich liegen die selbst gemessenen Ethylenoxidselektivitäten auf der Trajektorie der Literaturdaten. Diese wird im Rahmen dieser Arbeit als „Masterkurve“ bezeichnet. Damit entsprechen die gemessenen Selektivitäten dem, was ohne eine Vielzahl an Promotoren im Silberkatalysator und ohne Moderatoren im Feed möglich ist. Ziel des Dual-Layer-Konzepts zur quasi-direkten Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol ist es, Ethylenoxidselektivitäten auf der „Masterkurve“ zu erreichen.

5.3.2 Co-Feed möglicher Nebenprodukte zur Ethenepoxidierung

5.3.2.1 Co-Feed von Wasser

Bei der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen entsteht Wasser als Koppelprodukt (vgl. Schema 2.7). Da die Dehydratisierung von Ethanol der Epoxidierung des entstehenden Ethens vorgeschaltet sein muss, wie in Schema 5.2 dargestellt ist, ist der Silberkatalysator dem entstehenden Wasserdampf ausgesetzt. Eine Grundvoraussetzung, damit das Dual-Layer-Konzept funktionieren kann, ist folglich, dass das entstehende Wasser den Silberkatalysator nicht inhibiert.

Um dies zu verifizieren, wurde Wasser als Co-Feed über den Sättiger der Versuchsanlage zu der Epoxidierung von Ethen zudosiert. Dabei wurden die gleichen Feedzusammensetzungen wie für die in Abbildung 5.8 dargestellte Reproduktion des Stand des Wissens verwendet. In Abbildung 5.9 ist das Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm für die unterschiedlichen Wasserkonzentrationen im Feed dargestellt. Eine Auswertung mit der Software STATISTIKA ergab, dass es keinen signifikanten Zusammenhang zwischen der Selektivität von Ethenoxid und dem Wassergehalt im Feed gibt. Allerdings gelten diese Messungen nur für eine sehr begrenzte Betriebsdauer von maximal 20 h. Über das Verhalten des Katalysators bei längeren Betriebsdauern können folglich keine Aussagen getroffen werden.

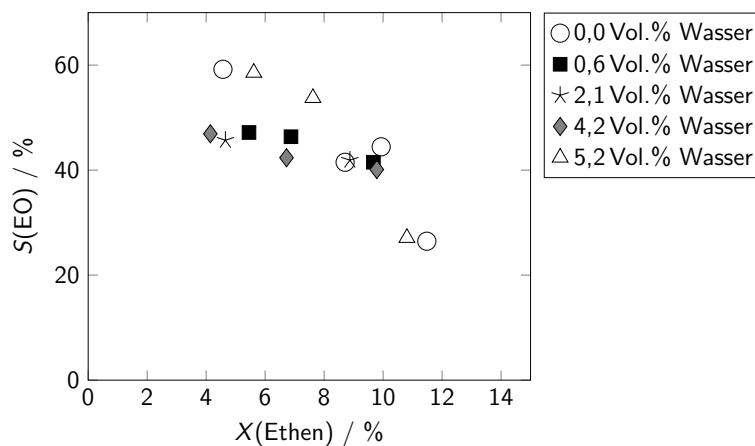


Abbildung 5.9: Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm der Ethenepoxidierung mit unterschiedlichen Volumenprozent an Wasser im Reaktionsfeed.

Die hier gemachte Beobachtung, dass Wasser im Reaktionsfeed keinen signifikanten Einfluss auf die Selektivitäten von Ethenoxid oder CO_2 hat, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BORMAN und WESTERTERP^[51] sowie SCHOUTEN et al.^[59]. Da bei der Epoxidierung von Ethen die Totaloxidation zu CO_2 und Wasser als Nebenreaktion unvermeidbar ist und im industriellen Prozess zusätzlich Wasser aus der Produktaufreinigung mit dem Ethenkreislaufstrom an den Silberkatalysator gelangt, muss der industrielle Silberkatalysator zumindest geringe Mengen an Wasser tolerieren. Dies bestätigt ebenfalls die hier gemachte Beobachtung, dass geringe Mengen

an Wasser im Reaktionsfeed am Silberkatalysator die Ethenepoxidierung nicht negativ beeinflussen. Damit erfüllt der in dieser Arbeit verwendete Silberkatalysator die Bedingung bezüglich der Toleranz gegenüber Wasser im Reaktionsfeed. Die übrigen in Kapitel 5.2 formulierten Bedingungen für das Dual-Layer-Konzept gelten nur für den Dehydratisierungskatalysator. Mit der Erfüllung der einzigen Bedingung, die das Dual-Layer-Konzept an den Silberkatalysator stellt, sollen im Folgenden durch den Co-Feed von Ethanol und Diethylether sowie höherer Olefine die Betriebsbedingungen, die für den Dehydratisierungskatalysator in einem Dual-Layer-Konzept gelten müssen untersucht werden.

5.3.2.2 Co-Feed von Ethanol und Diethylether

Beim Dual-Layer-Konzept soll an einem Dehydratisierungskatalysator Ethanol im Idealfall vollständig zu Ethen umgesetzt werden, um letzteres in der zweiten Katalysatorschicht zu epoxidieren. Der Grund für den Ethanolvolumsatz ist, die darauffolgende Epoxidierung möglichst nahe am klassisch-technischen Prozess zu orientieren. Da sich mit der Standzeit von Katalysatoren in der Regel deren Aktivität, beispielsweise durch zunehmende Verkokung oder zunehmendes Sintern, verändert, ist es essenziell den Einfluss von nicht umgesetztem Ethanol auf den Silberkatalysator zu kennen. Zudem soll der Einfluss von Diethylether auf die Epoxidierung untersucht werden. Grund dafür ist, dass die Selektivität von Ethen bzw. Diethylether bei der Dehydratisierung von Ethanol stark umsatzgradabhängig ist (siehe Kapitel 5.4). Dies bedeutet, dass bei sinkendem Ethanolumsatzgrad im Dehydratisierungskatalysatorbett nicht nur Ethanol, sondern auch Diethylether an den Silberkatalysator gelangen kann.

Die Co-Feedexperimente wurden, wenn nicht explizit anders angegeben, in Form von Pulsexperimenten durchgeführt, bei denen zuerst die Standard-Epoxidierungsbedingungen mit 30,0 Vol.% Ethen und 8,0 Vol.% O₂ am Reaktoreingang vorlagen. Nachdem unter diesen Bedingungen Ethylenoxid nachgewiesen wurde, wurde durch den Sättiger 0,6 Vol.% Ethanol bzw. 3 Vol.% Diethylether dem Reaktionsfeed beigemischt. Mit diesem Reaktionsfeed wurden unter ansonsten gleichen Bedingungen einige Messungen in einem Zeitraum zwischen 1 h und 3 h aufgenommen, bevor der Co-Feed wieder abgestellt und erneut Messwerte unter Standard-Epoxidierungsbedingungen aufgenommen wurden.

In Abbildung 5.10 sind die Umsatzgrade und Selektivitäten gegen die Reaktionsdauer (*TOS*) der Co-Feedmessungen von Ethanol aufgetragen. Der Ethanolpuls wurde nach einer *TOS* von 1,9 h gestartet und dauerte etwas über eine Stunde an, sodass zwei GC-Messungen aufgenommen werden konnten. Erkennbar ist, dass der Ethenumsatzgrad und die Selektivitäten von Ethylenoxid und Acetaldehyd vor und nach dem Ethanolpuls übereinstimmen. Während dem Feed jedoch Ethanol zugeführt wurde, findet weder ein Ethenumsatz noch die Bildung von Ethylenoxid statt. Die dargestellte Selektivität zu Acetaldehyd, die während des Ethanol Co-Feeds auf die zugeführte Stoffmenge an Ethanol bezogen ist, beträgt hingegen beinahe 100 %. Das zudosierte Ethanol selbst konnte nur in Spuren wiedergefunden werden, da dieses quantitativ zum Acetaldehyd um-

5.3 Untersuchungen zur Epoxidierung von Ethen

gesetzt wurde. Das Reaktionsschema der Ethenepoxidierung mit dem Einfluss von Ethanol ist in Schema 5.3 dargestellt.

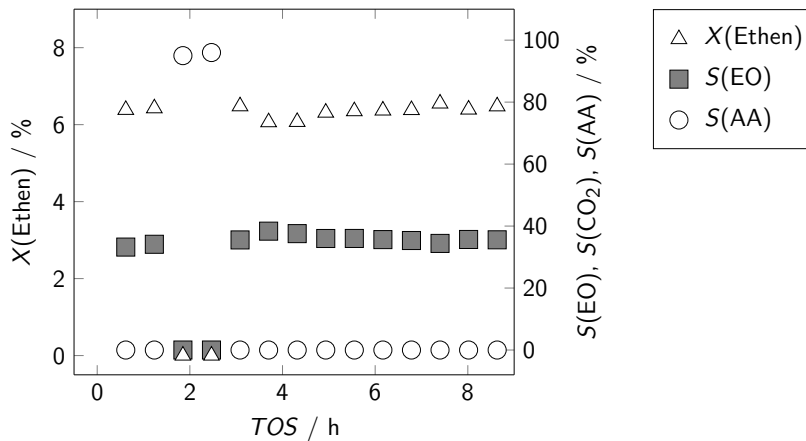
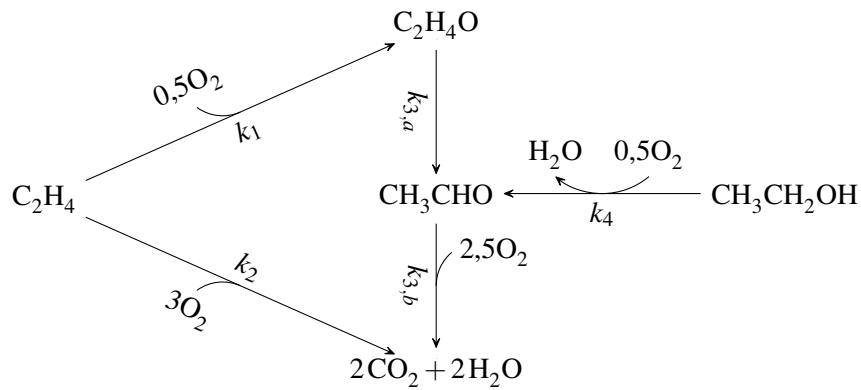


Abbildung 5.10: Ethenumsatzgrad, Ethylenoxidselektivität und Acetaldehydselektivität in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für einen Co-Feed Puls mit 0,6 Vol.% Ethanol. (Die Acetaldehydselektivität ist auf den Ethanolumsatzgrad bezogen.)

Dies bedeutet, dass 0,6 Vol.% Ethanol im Feed ausreichen, den Ethenumsatz am Silberkatalysator vollständig zu inhibieren. Woraus folgt, dass die beim Dual-Layer-Konzept zugeführte Menge an Ethanol (vgl. Kapitel 5.2) ausreichen würde, um die Bildung von Ethylenoxid vollständig zu unterbinden, falls Ethanol durch die erste Katalysatorschicht, bestehend aus dem Dehydratisierungskatalysator, durchbrechen würde. Des weiteren kann aus dem Experiment gefolgert werden, dass das Ethanol am Silberkatalysator umgesetzt wird. Schlussendlich zeigt dieses Experiment auch, dass der Silberkatalysator durch Ethanol nicht irreversibel deaktiviert, sondern lediglich die Epoxidierung und der Umsatz von Ethen reversibel inhibiert wird. Beide Beobachtungen haben eine hohe Bedeutung für die Entwicklung eines industriellen Prozesses basierend auf dem Dual-Layer-Konzept.

So führt die Erkenntnis, dass Ethanol am Silberkatalysator vollständig zu Acetaldehyd umgesetzt wird dazu, dass die Produktaufreinigung der bestehenden technischen Ethylenoxidsynthese nicht für das Dual-Layer-Konzept angepasst werden müsste, da im klassischen Verfahren ebenfalls geringe Mengen Acetaldehyd entstehen. Die vollständig reversible Inhibierung der Ethylenoxidbildung durch Ethanol führt dazu, dass im Falle eines Ethanoldurchbruchs durch das Katalysatorbett des Dehydratisierungskatalysators zumindest der Epoxidierungskatalysator wieder regenerierbar wäre.

Im Folgenden soll die Toleranz der Ethenepoxidierung gegenüber Ethanol im Feed ermittelt werden. Dies ist für eine Prozessentwicklung essenziell, da sich dadurch der mindestens erforderliche Umsatzgrad an Ethanol im Dehydratisierungsschritt ergibt. Sollte der mindestens erforderli-



Schema 5.3: Reaktionsschema der Epoxidierung von Ethen (C_2H_4) unter Berücksichtigung von Ethanol (CH_3CH_2OH) im Feed.

che Umsatzgrad an Ethanol nicht erreicht werden, würde daraus die Inhibierung der Ethenepoxidierung folgen. Um belastbare quantitative Werte zu erhalten, ob eine bestimmte Ethanolmenge Einfluss auf die Ethenepoxidierung hat, wurde vor jedem der in den Abbildungen 5.11 und 5.12 dargestellten Experimente zunächst sichergestellt, dass der Silberkatalysator ohne Ethanol im Feed Ethylenoxidselektivitäten auf der „Masterkurve“ erreichte. Zusätzlich wurde von den Pulsexperimenten abgesehen und ein kontinuierlicher Feed an Ethanol zudosiert.

Der genaue experimentelle Ablauf ist im Folgenden beschrieben. Die Co-Feedmessungen von Ethanol zur Ermittlung der Ethanoltoleranz der Ethylenoxidsynthese wurde an der zweiten Experimentieranlage (siehe Abbildung 4.1) durchgeführt. Dazu wurde der Reaktor 1 mit Siliziumcarbid befüllt und auf $70^\circ C$ beheizt. An den Reaktor wurde zusätzlich eine Spritzenpumpe des Typs PHD ULTRA von HARVARD APPARATUS mit einer $100\mu L$ Spritze angeschlossen, über welche Ethanol mit $\geq 10\text{ nL min}^{-1}$ dosiert werden konnte. In Reaktor 2 wurde der Silberkatalysator eingefüllt. Zunächst wurde die Feedzusammensetzung ohne Ethanoldosierung im Bypass überprüft. Anschließend wurde Reaktor 2 zugeschaltet, sodass die Ethenepoxidierung ohne Ethanol im Feed untersucht werden konnte. Dabei wurde überprüft, ob die katalytischen Ergebnisse auf der „Masterkurve“ liegen. Erst wenn dies der Fall war, wurde Reaktor 2 zunächst im Bypass umgangen, Reaktor 1 zugeschaltet und Ethanol in Reaktor 1 mit der Spritzenpumpe dosiert. Wurde nach ca. 1 h ein konstanter Ethanolfeed erreicht, wurde Reaktor 2, mit dem Silberkatalysator, wieder zugeschaltet und der Einfluss des Ethanols auf die Epoxidierung mehrere Stunden lang untersucht. Durch diese zeitaufwendige Methode konnte sichergestellt werden, dass Abweichungen von der „Masterkurve“ nicht durch einen bereits zuvor desaktivierten Silberkatalysator bedingt waren. Wiederholungsmessungen konnten die in Abbildung 5.11 bzw. 5.12 ersichtlichen Trends bestätigen.

Wie aus Abbildung 5.11 hervorgeht, liegen lediglich die Messungen mit einem Ethanolgehalt von 250 ppm auf der „Masterkurve“. Bei den Messungen mit 300 ppm bis 1500 ppm Ethanol im Feed kann eine signifikante Abweichung von der „Masterkurve“ durch eine deutliche Verringe-

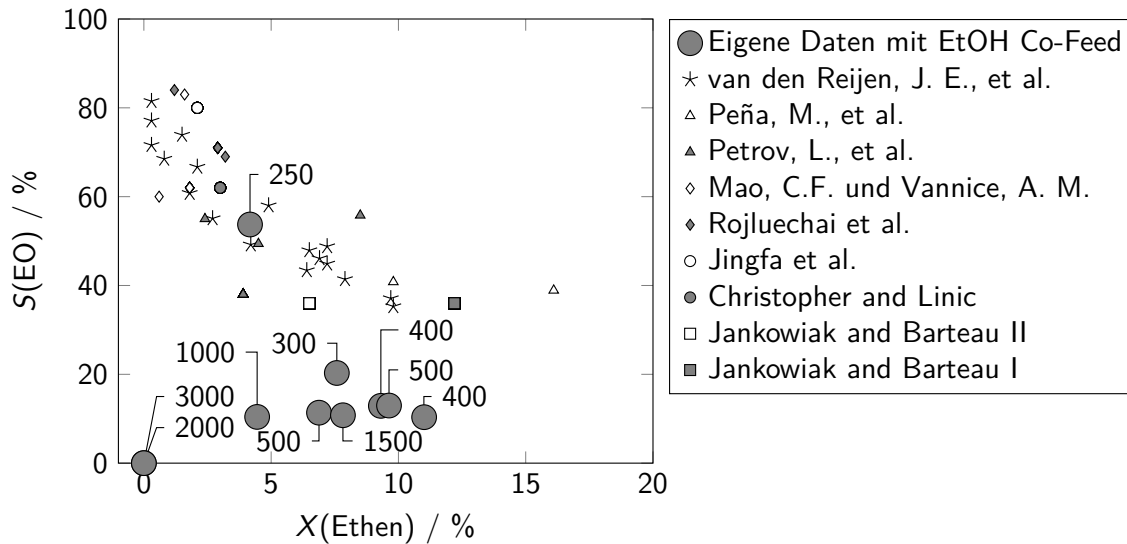


Abbildung 5.11: Co-Feed von Ethanol in der Epoxidierung von Ethen und Einordnung der Daten in den Stand der Literatur. Die jeweils zugeführten Anteile an Ethanol sind in ppm angegeben.^[18–26]

Die Ethylenoxidselektivität beobachtet werden. Bei noch höheren Ethanolanteilen im Feed von 2000 ppm und 3000 ppm kam es zu einem vollständigen Einbruch des Ethenumsatzes, weshalb keine Ethylenoxidbildung beobachtet werden konnte.

Die in den Abbildungen 5.11 und 5.12 gezeigten Messungen wurden jeweils bei einer Katalysatorbetttemperatur von 230 °C durchgeführt. Um jedoch diese Katalysatorbetttemperatur zu erreichen, mussten unterschiedliche Manteltemperaturen des Reaktors eingestellt werden. Dies ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmendem Anteil an Ethanol im Feed eine höhere Manteltemperatur notwendig war, um die 230 °C im Katalysatorbett zu erreichen. Weil sowohl die Epoxidierung als auch die Totaloxidation exotherme Reaktionen sind, musste bei Epoxidierungsreaktionen ohne Ethanol Co-Feed oder mit einem geringen Ethanolanteil die Manteltemperatur unterhalb der gewünschten Katalysatorbetttemperatur von 230 °C gewählt werden. Durch die Exothermie der Reaktion wurde dann die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht.

Dass die Reaktormanteltemperatur zum Erreichen der gewünschten Katalysatorbetttemperatur von 230 °C höher als ebendiese eingestellt werden musste, kann durch die Betriebsweise der Experimentalanlage erklärt werden. Wurde der Experimentieranlage unter Verwendung einer inerten Schüttung im Reaktor und damit ohne Reaktion betrieben, musste die Manteltemperatur auf 240 °C beheizt werden, um die Schüttung auf 230 °C zu erhitzen. Dies ist dadurch bedingt, dass der Reaktionsfeed am Reaktoreingang durch die beheizten Rohrleitungen lediglich eine Temperatur von etwa 120 °C aufweist. Bei einem Ethanol Co-Feed von 2000 ppm und 3000 ppm konnte trotz einer Katalysatorbetttemperatur von 230 °C und einer Manteltemperatur von 240 °C kein Ethenumsatz am Silberkatalysator beobachtet werden. Das zugeführte Ethanol wurde jedoch, wie in al-

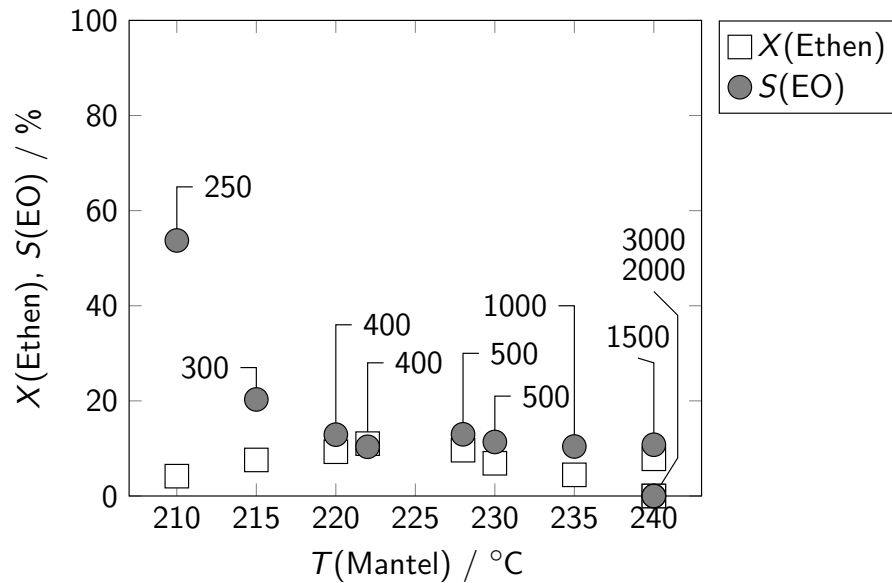


Abbildung 5.12: Ethylenoxidselektivität und Ethenumsatzgrad in Abhängigkeit der Temperatur des Reaktormantels, um eine Katalysatorbetttemperatur von 230 °C für die Ethenepoxidierung mit Ethanol als Co-Feed zu erreichen. Die zugeführten Ethanolanteile sind in ppm für die jeweiligen Messpunkte angegeben.

len Co-Feedexperimenten vollständig umgesetzt. Bei den Messungen mit 2000 ppm und 3000 ppm Ethanol war das Hauptprodukt Acetaldehyd, mit Spuren von CO₂. Diese Beobachtung steht in sehr guter Übereinstimmung zu dem in Abbildung 5.10 dargestellten Pulsexperiment mit 0,6 Vol.% (6000 ppm) Ethanol, bei dem die gleiche Produktzusammensetzung beobachtet wurde. Im Fall der übrigen Messungen mit 250 ppm bis 1500 ppm Ethanol im Feed, bei denen Ethen umgesetzt wurde, wurde als Reaktionsprodukt neben dem Ethylenoxid hauptsächlich CO₂ gefunden. Acetaldehyd konnte nur in Spuren beobachtet werden, wie es bei der Ethenepoxidierung auch ohne den Co-Feed von Ethanol typisch ist, da durch die Isomerisierung von Ethylenoxid gebildetes Acetaldehyd sofort totaloxidiert wird. Der Grund dafür ist, dass die Totaloxidation von Acetaldehyd unter Epoxidierungsbedingungen sehr viel schneller ist, als dessen Bildung durch die Isomerisierung von Ethylenoxid.^[41]

Die Ergebnisse legen nahe, dass die Ethenepoxidierung an Silber mit Ethanol im Feed je nach Ethanolkonzentration drei unterschiedliche Betriebszustände hat.

1. Der Normalzustand, der vorliegt, wenn die Ethanolanteile im Reaktionsfeed bei 250 ppm oder darunter liegen. In diesem Betriebszustand wird das zudosierte Ethanol am Silberkatalysator vollständig umgesetzt, während die Ethylenoxidselektivität nicht beeinflusst wird. Die Reaktionsprodukte sind dabei das Ethylenoxid als Hauptprodukt und CO₂ als Nebenprodukt sowie Spuren von Acetaldehyd (≪50 ppm).

2. Der zweite Betriebszustand, mit Ethanolanteilen im Reaktionsfeed zwischen 250 ppm und 1500 ppm, liefert die selben Reaktionsprodukte wie bei der normalen Epoxidierung. Allerdings liegt ein starker Rückgang der Ethenoxidselektivität vor.
3. Im dritten Betriebszustand sind die Ethanolanteile mit ≥ 2000 ppm so hoch, dass kein Ethen mehr umgesetzt wird, weshalb auch kein Ethenoxid mehr beobachtet wird. Unter diesen Betriebsbedingungen wird Acetaldehyd als Hauptprodukt gebildet sowie Spuren von CO_2 .

Eine mögliche Erklärung für die vollständige Unterdrückung der Epoxidierung am Silberkatalysator bei hohen Ethanolanteilen über 2000 ppm ist, dass Ethanol sehr viel stärker an der voroxidierten Silberoberfläche adsorbiert, als Ethen. Bei der vorliegenden Konkurrenzadsorption verdrängt somit das Ethanol das Ethen von den aktiven Zentren des Silberkatalysators und verhindert dadurch dessen Umsetzung. Die einzige Reaktion, die dann noch stattfindet, ist die Selektivoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd. Die Ergebnisse der Experimente legen dies nahe, obwohl unter Epoxidierungsbedingungen die Totaloxidation von Acetaldehyd (Reaktion 3,b in Schema 5.3) eine sehr viel schnellere Reaktion ist, als dessen Bildung aus der Isomerisierung von Ethenoxid. Technisch ist die Selektivoxidation von Ethanol an Silber zu Acetaldehyd bekannt. Unter dem Namen VEBA-CHEMIE Prozess wurde Ethanol mit Luft bei 500 °C bis 650 °C an einem Silberkatalysator zu Acetaldehyd umgesetzt, bevor das Verfahren Anfang der 1970er Jahre durch das WACKER-HOECHST Verfahren abgelöst wurde. Mit Ausbeuten von über 98 % war dies ein wichtiger Prozess zur Herstellung von Acetaldehyd.^[161]

Eine Konkurrenzadsorption der Reaktanten alleine erklärt allerdings nicht die Verschiebung der Selektivitäten von der Selektivoxidation hin zur Totaloxidation bei Ethanolanteilen zwischen 250 ppm und 1500 ppm. Einen möglichen Erklärungsansatz bieten dabei die Mechanismen der beobachteten Reaktionen, nämlich der Selektivoxidation von Ethanol an Silber sowie der möglichen Oxidationen von Ethen am Silberkatalysator. Bei der Oxidation von Ethanol an Silber adsorbiert der Alkohol hauptsächlich dissoziativ an voroxidierten Silberoberflächen.^[186] Dabei werden Protonen abgespalten, welche an die an der Oberfläche befindlichen Sauerstoffatome unter Bildung von Hydroxylgruppen koordinieren. Hierdurch sind zweierlei katalytische Effekte möglich: Zum einen, dass die dadurch gebildeten Hydroxylgruppen Ethenoxid isomerisieren und somit dessen Selektivität verringern. Zum anderen muss formal zur Bildung von Acetaldehyd aus Ethanol neben dem Proton auch ein Hydrid abgespalten werden. Dieses erhöht an der Silberoberfläche die Elektronendichte und verringert dadurch den Anteil an elektrophilem Sauerstoff am Katalysator, welcher selektiv Ethenoxid bildet. Letztlich kann durch die Reaktion des Hydrids mit elektrophilem Sauerstoff dessen Konzentration zusätzlich gesenkt werden. Eine höhere Elektronendichte am Silber führt so nicht nur zu einer Verringerung des Anteils von elektrophilem Sauerstoff, sondern auch zur Bildung von nukleophilem Sauerstoff. Letztere Sauerstoffspezies katalysiert die Totaloxidation von Ethen.^[7;75]

Die Untersuchungen legen nahe, dass Ethanol gleichzeitig mehrere Einflüsse auf die Ethenepoxidierung ausübt. Dies drückt sich durch eine Konkurrenzadsorption an der Katalysatoroberfläche aus, was bei hohen Ethanolanteilen im Reaktionsfeed letztlich dazu führt, dass kein Ethen mehr umgesetzt wird. Zudem scheint die Umsetzung von Ethanol während der Ethenepoxidierung die Konzentration der aktiven Oberflächensauerstoffspezies zu beeinflussen, wodurch eine signifikante Abnahme der Ethylenoxidselektivität beobachtet werden kann. Letzteres könnte mittels *in-situ* XPS-Untersuchungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) durch Titration mit Ethanol nachgewiesen werden, analog zu den Messungen von CARBONIO et al.^[76]. XPS eignet sich aus dem Grund, da elektrophile und nukleophile Sauerstoffspezies deutlich unterscheidbare O-1s-Signale der Bindungsenergien von 530 eV bis 531 eV bzw. 528 eV liefern.^[64;72;73;75;187]

Insgesamt scheint sich zu bestätigen, dass der Silberkatalysator unter Reaktionsbedingungen je nach Ethanolanteil im Feed mehrere unterschiedliche Oberflächenzustände aufweist. Einerseits der Zustand der normalen Ethenepoxidierung, bei der Ethylenoxid und CO₂ als Produkte gefunden wurden sowie Spuren von Acetaldehyd (<50 ppm). Andererseits konnte am Silberkatalysator bei Ethanolanteilen ab 2000 ppm nachgewiesen werden, dass die Selektivoxidation von Ethanol katalysiert wird, bei der als Hauptprodukt Acetaldehyd gefunden wurde. Beide Reaktionen sind an Silber jeweils mit der beobachteten Produktzusammensetzung bekannt. Neu ist allerdings, dass ein „Umschalten“ zwischen diesen Reaktionen beobachtet werden konnte, wenn die Ethanolmenge einen bestimmten Wert überschreitet. Während das zugeführte Ethanol bei gleichzeitig ablaufender Ethenepoxidierung totaloxidiert wurde, konnte, sobald kein Ethen mehr umgesetzt wurde, kaum CO₂ als Produkt und nur noch Acetaldehyd nachgewiesen werden. Dies wurde auch beobachtet, wenn 3000 ppm Ethanol in synthetischer Luft ohne Ethen im Feed, oder ausschließlich unter Stickstoff bei 250 °C umgesetzt wurde.

Um den Einfluss von Diethylether auf die Epoxidierung zu untersuchen, wurden analog zum Pulsexperiment mit Ethanol (vgl. Abbildung 5.10) 3 Vol.% Diethylether als Co-Feed dem Standard-Epoxidierungsfeed zugegeben. Dabei wurde der Diethylether im Gegensatz zum Ethanol allerdings nicht umgesetzt. In Abbildung 5.13 ist der Versuchsverlauf dargestellt. Der Anstieg der Ethylenoxidselektivität beim Co-Feed von Diethylether ist auf den sinkenden Umsatzgrad von Ethen zurückzuführen. Obwohl die zugeführte Menge an Diethylether verglichen mit der von Ethanol um das Fünffache höher war, wurde der Silberkatalysator nicht vollständig deaktiviert (vgl. Abbildung 5.13). Trotzdem ist eine signifikante Abnahme des Ethenumsatzgrades zu erkennen. Begründen lässt sich dies damit, dass sowohl Ethanol als auch Diethylether den Silberkatalysator nicht vergiften, sondern an diesem nur reversibel adsorbieren wodurch die Anzahl der aktiven Zentren verringert wird. Dass Diethylether und Ethanol den Silberkatalysator nicht im selben Maß deaktivieren, ist durch deren unterschiedliche Adsorptionseigenschaften erklärbar. Dabei adsorbiert das polarere Ethanol¹ über die Hydroxylgruppe sehr viel stärker als der unpolare Diethylether².

¹Der Dipolmoment von Ethanol beträgt: 1,60 De^[188]

²Der Dipolmoment von Diethylether beträgt: 1,15 De^[188]

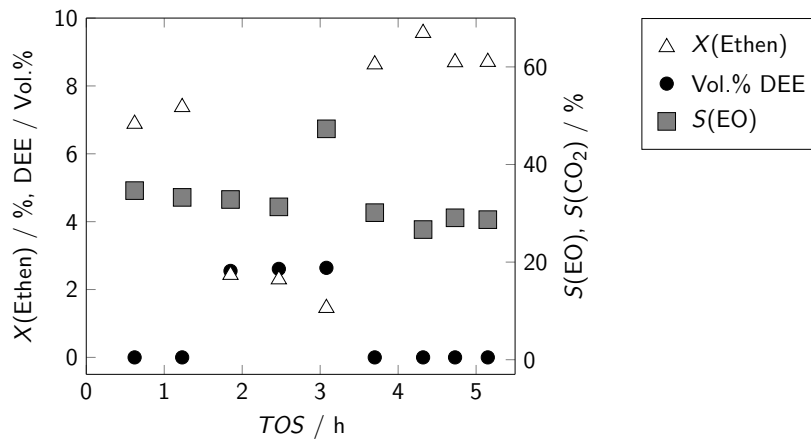


Abbildung 5.13: Ethenumsatzgrad, Ethylenoxidselektivität und Anteil an Diethylether im Reaktionsfeed in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für ein Co-Feed Puls mit 3 Vol.% Diethylether.

Die Co-Feedexperimente mit Ethanol und Diethylether sind essenziell, um die Fahrweise des Dehydratisierungskatalysators festzulegen. Da sowohl Ethanol als auch Diethylether die Umsetzung von Ethen hemmen, muss der Dehydratisierungskatalysator für eine erfolgreiche Realisierung des Dual-Layer-Konzepts auf Ethanolvollumsatz gefahren werden. Zudem darf der Dehydratisierungskatalysator keine Umsetzung von Ethanol zu Diethylether katalysieren, oder muss diesen direkt weiter zum gewünschten Ethen umsetzen.

Als weitere wichtige Konsequenz aus den Co-Feedexperimenten mit Ethanol folgt, dass ein auf Silber basierender bifunktionaler Katalysator, d.h. ein Katalysator der die katalytischen Funktionen der Dehydratisierung und der Epoxidierung kombiniert, für die direkte Ethylenoxidsynthese aus Ethanol nicht geeignet ist. Dies liegt zum einen begründet in der Inhibierung der Ethylenoxidierung durch Ethanol. Zum anderen ist ein bifunktionaler Katalysator ungeeignet, da die Ethanoldehydratisierung durch saure Zentren katalysiert wird, die jedoch bekanntermaßen die Isomerisierung von Ethylenoxid zu Acetaldehyd katalysieren.^[2;38] Die räumliche Trennung von Ethylenoxid und sauren Zentren sowie von dem Epoxidierungskatalysator und Ethanol ist folglich eine zwingende Voraussetzung für die Ethylenoxidsynthese aus Ethanol und kann nur durch zwei Katalysatorschichten erreicht werden.

5.3.2.3 Co-Feed von Propen, Penten und Hexen

Bei der Ethanoldehydratisierung ist Diethylether das am häufigsten auftretende Nebenprodukt. Es kann allerdings zu ungewollten Folgereaktionen des Ethens kommen, wobei durch Oligomerisierung höhere Olefine entstehen. Durch Crackreaktionen der gebildeten Olefine mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen werden so solche mit ungerader Anzahl gebildet. Um den Einfluss höherer Olefine auf die Epoxidierung abzuschätzen, wurden Pulsexperimente mit Propen,

2-Penten (cis/trans) und 2,3-Dimethylbuten durchgeführt. Da es sich bei den Pulsexperimenten lediglich um Messungen mit rein qualitativer Aussagekraft handelt, wurde das 2-Penten als cis/trans Mischung eingesetzt und stellvertretend für alle Pentenisomere verwendet. Gleiches gilt für das 2,3-Dimethylbuten, welches stellvertretend für alle Hexenisomere verwendet wurde. Außerdem wurde, wie bereits bei den Pulsexperimenten von Ethanol und Diethylether, der Silberkatalysator mehrfach verwendet, was Abweichungen von der „Masterkurve“ erklären kann.

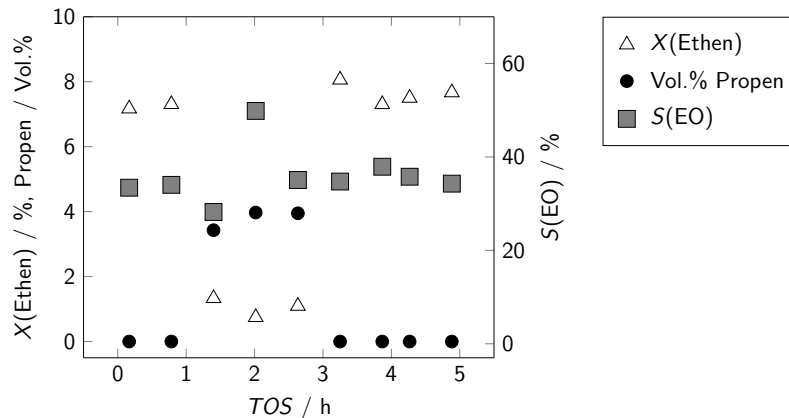


Abbildung 5.14: Ethenumsatzgrad, Ethylenoxidselektivität und der Anteil an Propen im Reaktionsfeed in Abhängigkeit der Reaktionsdauer für einen Co-Feed Puls mit 4 Vol.% Propen.

In Abbildung 5.14 ist der Reaktionsverlauf des Pulsexperiments mit Propen dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Ethenumsatzgrad und die Ethylenoxidselektivität vor und nach dem Propenpuls, der zwischen den Stunden eins bis drei erfolgte, in etwa die selben Werte annehmen. Es ist zudem ersichtlich, dass während der Zugabe von 4 Vol.% Propen der Umsatzgrad an Ethen signifikant von über 7 % auf unter 2 % zurückgeht. Als Reaktionsprodukte wurden während des Propenpulses neben CO_2 und Ethylenoxid auch Spuren von Propylenoxid im Produktgasstrom nachgewiesen. Dass am klassischen Silberkatalysator für die Ethenepoxidierung auch Propen epoxidiert werden kann, ist in der Literatur bereits bekannt. Dabei werden jedoch in der Regel nur niedrige Selektivitäten von unter 10 % erreicht.^[189] Wie zuvor bei den Co-Feedexperimenten mit Ethanol und Diethylether ist die beobachtete Inhibierung des Ethenumsatzgrades vollständig reversibel. Dies deutet ebenfalls auf eine Konkurrenzadsorption zwischen Ethen und Propen hin, bei der das höhere Olefin das niederere verdrängt. In Abbildung 5.15 sind die Reaktionsverläufe der Co-Feed Pulsexperimente mit einer cis/trans Mischung von 2-Penten (linke Abbildung, also 5.15a) und 2,3-Dimethylbuten (rechte Abbildung, also 5.15b) aufgetragen. Wie bei den zuvor diskutierten Pulsexperimenten sind die Ethenumsatzgrade sowie die Ethylenoxidselektivitäten vor und nach dem Olefinpuls in sehr guter Übereinstimmung. Auch für die C_5 - und C_6 -Olefine scheint die Inhibierung der Ethenepoxidierung damit vollständig reversibel zu sein.

5.3 Untersuchungen zur Epoxidierung von Ethen

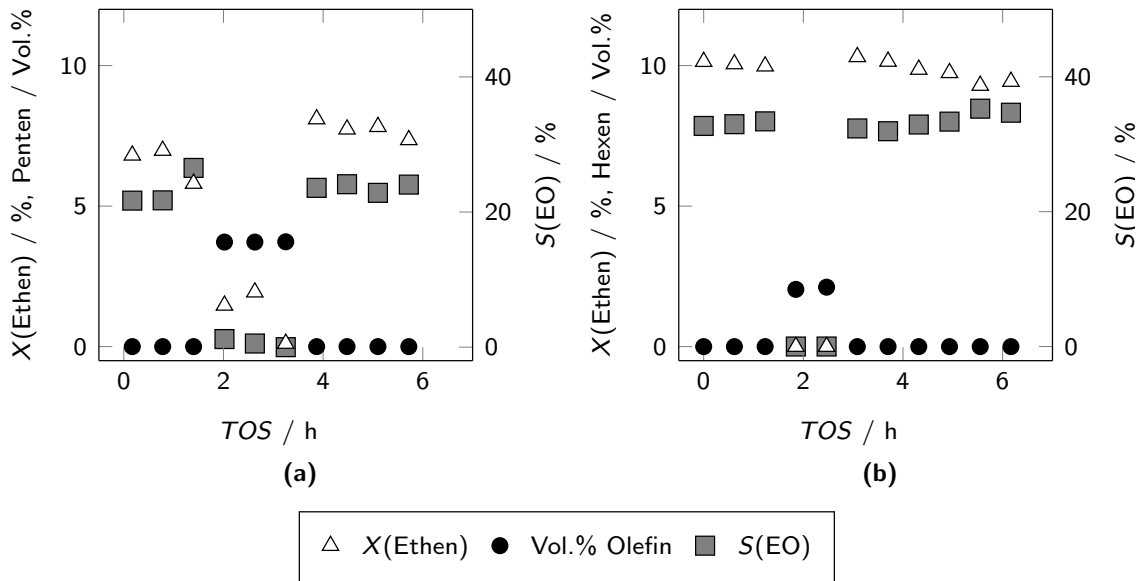


Abbildung 5.15: Co-Feed von 3,5 Vol.% 2-Penten (cis/trans) (linke Abbildung 5.15a) und 2% 2,3-Dimethylbuten (rechte Abbildung 5.15b) zur Epoxidierung von Ethen.

Während bei dem Pentenpuls mit 3,5 Vol.% zu Beginn noch ein geringer Ethenumsatzgrad beobachtbar war, bevor dieser auf Null sank, konnte während des 2 Vol.% Hexenpulses kein Ethenumsatz mehr beobachtet werden. Und dies, obwohl die zugeführte Menge an Penten um das 1,5-fache höher war als die des Hexens. Beim Propen war die zugeführte Menge sogar doppelt so hoch wie des Hexens, aber auch hier wurde die Ethenepoxidierung nicht vollständig inhibiert. Dies deutet auf einen direkten Zusammenhang zwischen der Anzahl der Kohlenstoffatome des zugeführten Olefins und der Stärke der Inhibierung der Ethenepoxidierung hin. Dabei ist diese umso größer, je mehr Kohlenstoffatome das Olefin aufweist. Ein naheliegender Erklärungsansatz ist, dass die Adsorptionskonstanten der Olefine unter Reaktionsbedingungen mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen zunimmt, da es zu mehr Wechselwirkung mit der Silberoberfläche kommen kann. Die Stärke der VAN-DER-WAALS Wechselwirkungen nimmt somit zu. Für eine Validierung dieser Hypothese könnten Adsorptionsgleichgewichte bestimmt werden. Da sich diese jedoch zwischen reinen und voroxidierten Silberoberflächen beträchtlich unterscheiden können, wurden solche Messungen aus Zeitgründen nicht weiterverfolgt. Unklar ist zudem, ob es sich ausschließlich um eine Konkurrenzadsorption zwischen dem höheren Olefin und Ethen handelt. Möglich wäre auch eine Konkurrenzadsorption des Olefins mit Sauerstoff oder beiden Komponenten. AKIMOTO et al. untersuchten die Oxidation unterschiedlicher C_2 - bis C_5 -Olefine an Silber und beobachteten für Butene und Pentene eine negative Reaktionsordnung bezüglich des Olefins^[190]. Dies entspricht einer Selbstinhibierung der Olefine auf der Silberoberfläche, was die These der Konkurrenzadsorption mit Sauerstoff stützt.

Aus diesem Kapitel lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass es sich bei der Epoxidierung von Ethen um eine Reaktion mit einer Vielzahl an Einflussparametern handelt. Alle als Co-Feed eingebrachten Komponenten bis auf Wasser beeinflussen die Ethylenoxidbildung in negativer Weise. Zurückgeführt werden kann das vermutlich auf die geringe Adsorptionskonstante von Ethen am Katalysator, beziehungsweise auf höhere Adsorptionskonstanten für die möglichen Nebenprodukte der Dehydratisierung von Ethanol. Daraus resultiert eine Konkurrenzadsorption des Ethens mit den höheren Olefinen, Ethanol und Diethylether, was zu einer vollständig reversiblen Inhibierung der Ethylenoxidbildung führt. Der Vergleich von Adsorptionskonstanten von Ethen und der als Co-Feed zugeführten Reaktanten ist dabei jedoch nicht trivial. Dies ist dadurch bedingt, dass die Adsorptionskonstanten stark abhängig von dem Sauerstoffgehalt auf der Silberoberfläche sind. Im folgenden soll die Dehydratisierung von Ethanol untersucht werden und dabei die durch die Co-Feedexperimente gewonnenen Erkenntnisse für das Dual-Layer-Konzept angewandt werden.

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

Die folgenden Messungen wurden alle mit 5 Vol.% Ethanol und 5 Vol.% Sauerstoff im Feed durchgeführt. Hintergrund ist, dass durch eine höhere Konzentration an Ethanol im Feed die Messgenauigkeit von Umsatzgraden und Selektivitäten gesteigert werden sollte. Besonders für die präzise Quantifizierung von unerwünschten Nebenprodukten wie höheren Olefinen, die mit Konzentrationen im ppm-Bereich beobachtet wurden, sind höhere Eduktkonzentrationen essentiell. Geringere Mengen an umgesetztem Ethanol hätten die Konzentrationen der höheren Olefine weiter verringert und deren Quantifizierung erschwert.

Zusätzlich wurde ein Verhältnis von Sauerstoff zu Ethanol von 1:1 gewählt, was im Vergleich zum angedachten Dual-Layer-Prozess (Verhältnis: 8:30 - O₂:Ethen) etwa viermal so hoch ist. Grund dafür war eine mögliche Redoxaktivität der sauren Katalysatoren zu identifizieren, da solche Katalysatoren für den Dual-Layer-Prozess ungeeignet sind.

5.4.1 Untersuchung von γ -Al₂O₃ zur Ethanoldehydratisierung

γ -Al₂O₃ ist vermutlich der bekannteste Ethanoldehydratisierungskatalysator und gehört auch mit zu den am besten untersuchten. Daher diente γ -Al₂O₃ als Ausgangspunkt für ein Katalysatorscreening, um einen geeigneten Ethanoldehydratisierungskatalysator für das Dual-Layer-Konzept zu finden. Verwendet wurde ein γ -Al₂O₃ von SAINT-GOBAIN NORPRO mit einer N₂-BET-Oberfläche von 259 m² g⁻¹ und einer Primärpartikelgröße von 70 μ m. In Abbildung 5.16 sind die katalytischen Ergebnisse der Ethanoldehydratisierung an γ -Al₂O₃ bei einer GHSV von 7000 h⁻¹ gezeigt. Es ist erkennbar, dass an γ -Al₂O₃ kein Ethanolvollumsatz bei Reaktionstemperaturen bis 340 °C erreicht wird. Ebenso ist der typische Selektivitäts-Umsatzgradverlauf einer Ethanoldehydratisierung zu erkennen. Bei niedrigen Reaktionstemperaturen und damit bei niedrigeren Umsatzgraden liegt als Hauptprodukt Diethylether vor. Mit steigender Reaktionstemperatur und damit steigen

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

dem Umsatzgrad nimmt die Ethenbildung zu, während die Diethyletherselektivität abnimmt. Das liegt zum einen in der direkten Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen begründet, die entropisch getrieben ist, zum anderen wird Ethen auch durch die Folgereaktion aus Diethylether gebildet. Dieses Dreiecksschema ist in Schema 2.6 gezeigt.

In Abbildung 5.16 ist zudem ersichtlich, dass neben den erwarteten Hauptprodukten Diethylether und Ethen geringere Mengen an Acetaldehyd gebildet werden. Mit einer Acetaldehydselektivität von 11 % bei einem Ethanolumsatzgrad von 93 % stellt die oxidative Dehydrierung von Ethanol zu Acetaldehyd eine nicht zu vernachlässigende Nebenreaktion an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dar. Dass Ethanol an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei höheren Reaktionstemperaturen zu Acetaldehyd dehydrieren kann, ist bereits aus der Literatur bekannt.^[105] Dort wird die Reaktion jedoch in der Regel unter Sauerstoffausschluss durchgeführt. Aus diesem Grund fehlt dort die thermodynamische Triebkraft, die Oxidation des Wasserstoffs, weshalb die Dehydrierung von Ethanol an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Nebenreaktion der Dehydratisierung häufig vernachlässigbar ist.

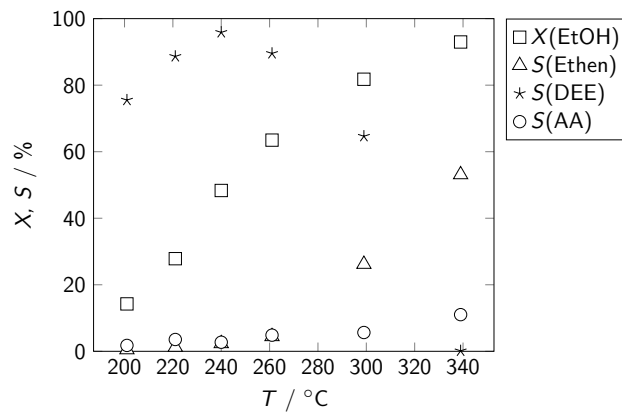


Abbildung 5.16: Selektivitäts- und Umsatzgradverläufe in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur der Ethanoldehydratisierung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einer $GHSV$ von 7000 h^{-1} .

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter den hier getesteten Reaktionsbedingungen kein Ethanolvollumsatz erreicht werden konnte. Dies ist für eine Dual-Layer-Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol, wie die Ergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel (vgl. 5.3.2.2) zeigen konnten, jedoch zwingend erforderlich. Zudem wurde Acetaldehyd als Nebenprodukt beobachtet, dessen Selektivität mit dem Ethanolumsatzgrad und der Reaktionstemperatur zunimmt. Dabei ist die Acetaldehydausbeute $Y(\text{AA})$ mit 10,25 % bei einem Ethanolumsatzgrad von 93 % am $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ höher, als der Umsatzgrad von Ethen am nachfolgenden Epoxidierungskatalysator im angedachten Dual-Layer. Dadurch würde mit dem hier verwendeten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die Ethylenoxidausbeute im technischen Prozess stark reduziert werden. Aus diesen Gründen eignet sich $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nicht als Dehydratisierungskatalysator für das Dual-Layer-Konzept und wird daher im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter untersucht.

5.4.2 Untersuchung von H-ZSM-5 zur Ethanoldehydratisierung

Neben $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sind ZSM-5-Zeolithe gut untersuchte Katalysatoren für die Ethanoldehydratisierung. ZSM-5-Zeolithe ermöglichen durch eine große Breite an $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen eine Variation der Säurezentrendichte. Zudem weist der ZSM-5-Zeolith, wie alle mikroporösen Alumosilikate, eine hohe spezifische Oberfläche auf. Ein wichtiger Vorteil gegenüber $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist, dass in der Literatur bereits Untersuchungen beschrieben sind, bei denen Ethanol unter sauerstoffhaltiger Reaktionsatmosphäre an einem H-ZSM-5 dehydratisiert wurde und dabei keine Oxidationsprodukte bei Temperaturen um 400 °C beobachtet wurden.^[191]

In dieser Arbeit wurden ZSM-5-Zeolithe mit niedrigen bis mittleren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen untersucht, da die Ethanoldehydratisierung an sauren Zentren katalysiert wird und deren Anzahl proportional zum Aluminiumgehalt (n_{Al}) ist. Für eine einfachere Übersicht wird das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis des jeweiligen Zeolithen im Folgenden immer in Klammer hinter dessen Typ vermerkt. Die untersuchten H-ZSM-5-Zeolithe wiesen alle eine sehr ähnliche N_2 -BET-Gesamtoberfläche (A_{BET}) von $\approx 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf, was ein typischer Wert für ZSM-5-Zeolithe ist. Die Mikroporenvolumina (V_{mikro}) sowie die Mikroporenoberflächen (A_{mikro}) der untersuchten Zeolithe waren ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit ($\approx \pm 10 \%$) in guter Übereinstimmung. Die Einzelwerte der untersuchten Zeolithe für die N_2 -Physisorption sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der H-ZSM-5 Zeolithe sind im Anhang in Abbildung A.4 dargestellt.

Tabelle 5.2: N_2 -BET-Oberflächen und Porenvolumina der in dieser Arbeit untersuchten H-ZSM-5-Zeolithe.

Zeolith	$V_{\text{mikro}} / \text{mL g}^{-1}$	$A_{\text{mikro}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
H-ZSM-5 (30)	0,124	289	408
H-ZSM-5 (45)	0,128	297	436
H-ZSM-5 (95)	0,124	280	420
H-ZSM-5 (205)	0,134	299	416

Wie zuvor erwähnt, wurden unterschiedliche $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse des ZSM-5-Zeoliths gewählt, weil dadurch die Säurezentrendichte und damit die Dichte aktiver Zentren für die Ethanoldehydratisierung variiert werden konnte. Die Säurezentrendichte der ZSM-5-Zeolithe wurde mittels Ammoniakadsorption über zwei unterschiedliche Analysemethoden untersucht. Zum einen über Protonen-Festkörper-NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanz (*engl.: nuclear magnetic resonance*)), bei der die Probe vor und nach einer Ammoniakadsorptionsprozedur vermessen wird. Zum anderen wurde die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von Ammoniak verwendet. Die ^1H -MAS-NMR-Spektren sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Vor der Ammoniakadsorption können die Signale von terminalen Si–OH Gruppen bei einer Verschiebung von 1,7 ppm und die Brønstedsäurezentren bei einer Verschiebung von 4,1 ppm beobachtet werden. Letztere können den verbrückenden Hydroxylgruppen der Si(OH)Al-Struktureinheiten zugeordnet werden.^[192]

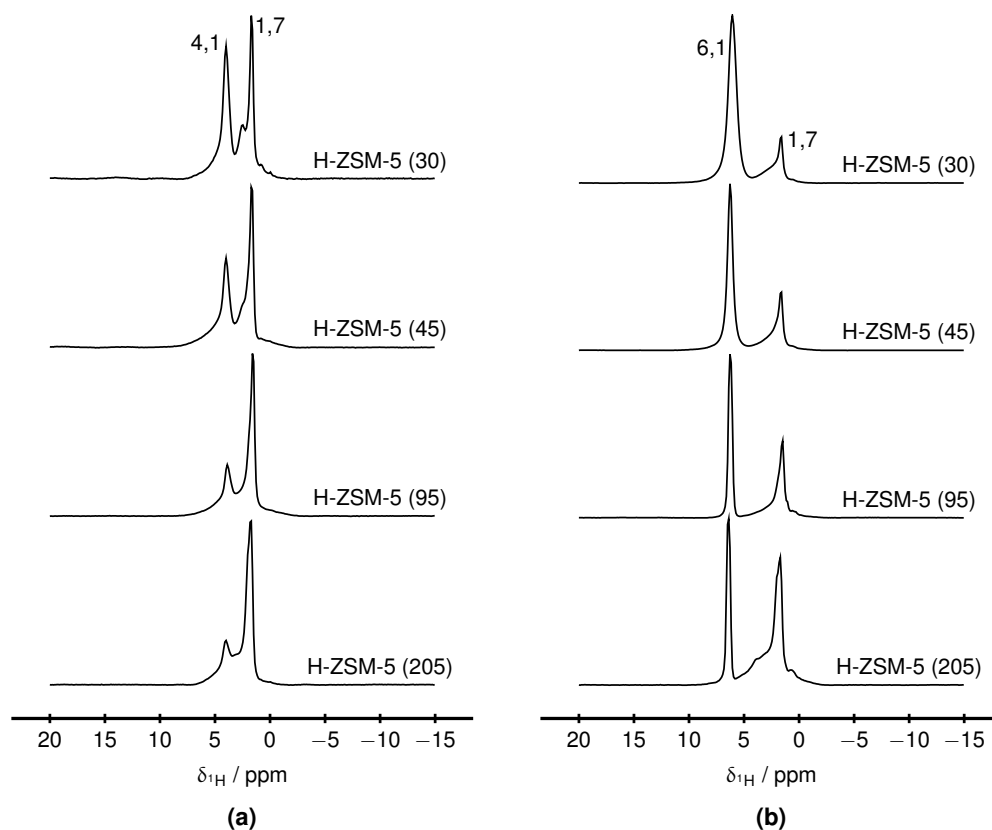


Abbildung 5.17: ¹H-NMR der H-ZSM-5-Zeolithe zur Bestimmung der Säurezentrendichte. In der linken Abbildung 5.17a sind die Spektren der bei 350 °C dehydratisierten Zeolithe und rechts, in Abbildung 5.17b, sind die Spektren der mit Ammoniak beladenen Zeolithe dargestellt. Aus Darstellungsgründen wurden die einzelnen Spektren auf die jeweilige Maximalintensität normiert.

In Abbildung 5.17a, in der die Spektren der dehydratisierten Proben vor der Ammoniakadsorption dargestellt sind, ist gut ersichtlich, dass das Signalverhältnis von sauren zu terminalen Hydroxylgruppen mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis abnimmt. Durch eine Beladung mit Ammoniak werden mit den Brønstedtsäurezentren koordinierte Ammoniumionen (NH_4^+) gebildet. In Abbildung 5.17b sind die NMR-Spektren der jeweiligen ZSM-5-Katalysatoren nach der Ammoniakbeladung dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass das Signal bei einer Verschiebung von 1,7 ppm unverändert vorliegt, während das Signal der sauren Protonen bei 4,1 ppm verschwunden ist. Ein neues Signal bei 6,1 ppm, was den vier Protonen der Ammoniumionen zugeordnet werden kann^[192], ist erkennbar. Durch die Kalibration mit einem externen Standard (einem 35H,65Na-Y-Zeolith) sind die Protonensignale quantifizierbar.

Zu der bereits diskutierten Methode zur Säurezentrendichtebestimmung mittels Kombination aus Ammoniakadsorption und ¹H-MAS-NMR, ist die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak eine komplementäre Methode. Dabei wird Ammoniak bei einer Temperatur von

120 °C an einen zuvor dehydratisierten Zeolithen adsorbiert. Anschließend wird bei einer definierten Temperaturrampe die Desorption des Ammoniaks in einem inerten Trägergasstrom über einen Detektor aufgezeichnet.

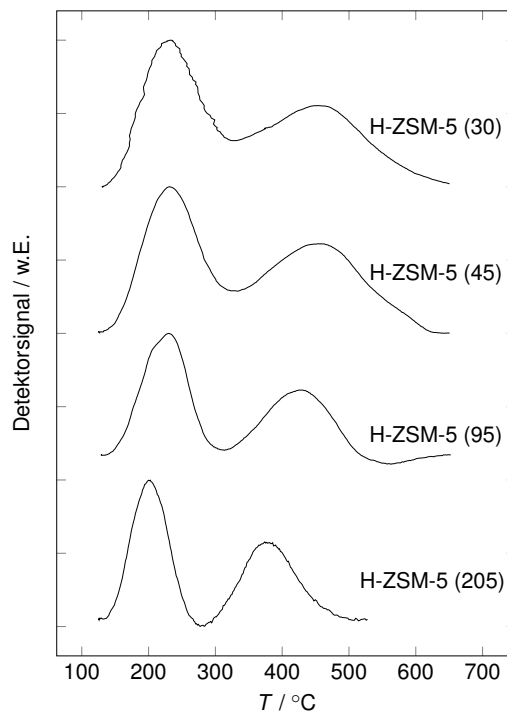


Abbildung 5.18: Ammoniak-Desorbogramme der H-ZSM-5-Zeolithe. Aus Darstellungsgründen wurden die einzelnen Spektren auf die jeweilige Maximalintensität normiert.

Die Ammoniak-Desorbogramme, der hier diskutierten H-ZSM-5-Zeolithe, sind in Abbildung 5.18 gezeigt. Für jeden der Zeolithe sind zwei Signale zu erkennen. Ein Tieftemperatursignal bei einer Temperatur von etwa 200 °C, das durch die Desorption von physisorbiertem Ammoniak und Clusterammoniak entsteht und nicht zwingend mit der Säurezentrendichte oder der Stärke der Säurezentren korreliert.^[193–195] Das zweite Signal ist das Hochtemperatursignal der Ammoniakdesorption. Dieses entsteht durch die Desorption von Ammoniak, das in Form von Ammoniumionen an Brønstedsäurezentren chemisorbiert ist.^[195] Die Menge an desorbiertem Ammoniak, die dem Hochtemperatursignal zugeordnet werden kann, entspricht damit der Menge an für Ammoniak zugänglichen Brønstedsäurezentren.

Die Desorption des Ammoniaks von der Katalysatoroberfläche wird von unterschiedlichen Parametern beeinflusst. Dazu zählen beispielsweise die Steigung der Temperaturrampe der Desorption, die Strömungsgeschwindigkeit des inerten Trägergases und die eingesetzte Katalysatormasse. So können durch steilere Temperaturrampen nicht nur die Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen verschoben, sondern auch die Signalbreiten beeinflusst werden. Zu langsame Trägergasgeschwindigkeiten können zu einer äußeren Stofftransportlimitierung führen und dadurch die

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

Desorption zu vermeintlich höheren Temperaturen verschieben. Die eingesetzte Katalysatormasse hat dabei einen besonders großen Einfluss auf die Desorptionskurve. Da das Ammoniak nach der Desorption von der Katalysatoroberfläche an weiteren sauren Zentren reabsorbieren kann, kann es abhängig von der Säurezentrendichte des Katalysators zu Signalverbreiterungen kommen. Aus diesen Gründen werden im Folgenden keine weiteren Schlüsse aus den Desorbogrammen der H-ZSM-5-Zeolithe gezogen, sondern lediglich die Fläche des Hochtemperatursignals mit der Säurezentrendichte korreliert.

In Abbildung 5.19 sind die mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Säurezentrendichten sowie die Flächen des Hochtemperatursignals gegen den Aluminiumgehalt der Zeolithe aufgetragen. Da dieser für die protonierte Form der Zeolithe direkt proportional zur Anzahl der Brønstedtsäurezentren ist, wird für die beiden Methoden jeweils der erwartete lineare Verlauf erhalten. Die Werte in Abbildung 5.19 bestätigen zudem eine gleichmäßigere Verteilung der Säurezentrendichte über den gewählten Parameterraum als es die Werte der $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse eventuell nahelegen. Die Einzelwerte der Säurezentrendichten sind zusätzlich auch in Tabelle 5.3 gelistet.

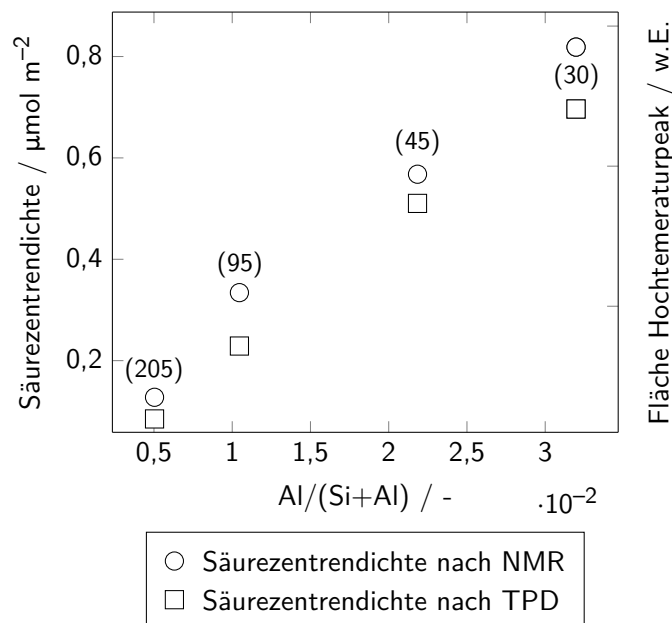


Abbildung 5.19: Säurezentrendichten bestimmt durch Ammoniakadsorption mittels $^1\text{H-NMR}$ sowie die Flächen des Hochtemperatursignals bei der temperaturprogrammierten Ammoniakdesorption in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts der untersuchten H-ZSM-5-Zeolithe. Zur besseren Übersicht sind die $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der Zeolithe in Klammern angegeben.

Da es sich bei den H-ZSM-5-Zeolithen um mikroporöse Katalysatoren handelt und etwa drei viertel der Katalysatoroberfläche in den Poren vorliegt (vgl. Tabelle 5.2), ist dort der Großteil der aktiven Zentren lokalisiert. Dies kann abhängig von der Partikelgröße, der Eduktkonzentration, der Diffusionsgeschwindigkeit des Edukts in den Katalysatorporen und der Reaktionsgeschwindigkeit

zu einer Stofftransportlimitierung in den Poren der Zeolithe führen. Dabei sind Diffusionslimitierungen sowohl in den Poren der Primärpartikel als auch in den der Sekundärpartikel möglich. Letztere entstehen durch die Agglomeration von Primärpartikeln beispielsweise durch Pressen und Sieben.

Tabelle 5.3: Partikeldurchmesser, Säurezentrendichten und WEISZ-Moduln der untersuchten H-ZSM-5-Katalysatoren.

Zeolith	Partikeldurchmesser ^[1] / nm	Säurezentrendichte ^[2] / mmol g ⁻¹	ψ_{EtOH}
H-ZSM-5 (30)	359±62	0,348	0,003
H-ZSM-5 (45)	1564±481	0,247	0,078
H-ZSM-5 (95)	875±278	0,140	0,025
H-ZSM-5 (205)	5565±1482	0,053	0,925

^[1]Partikelgröße bestimmt mittels graphischer Auswertung von REM-Aufnahmen.

^[2]Säurezentrendichte bestimmt mittels Ammoniakbeladung und ¹H-MAS-NMR.

Zur Überprüfung auf eine mögliche Porendiffusionslimitierung kann das WEISZ-PRATER-Kriterium herangezogen werden. Dazu wird nach Gleichung 4.9 der WEISZ-Modul berechnet. Die Kriteriengleichung enthält die gemessene effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion r_{eff} , die für den H-ZSM-5 (30) zu $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt wurde. Die Auftragung zur Bestimmung von r_{eff} ist im Anhang in Abbildung A.5 dargestellt. Dieser Wert wurde für alle Zeolithe zur Bestimmung der WEISZ-Moduln verwendet, da der H-ZSM-5 (30) der aktivste dieser Katalysatoren ist (vgl. Abbildung 5.22) und somit die höchste effektive Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Damit ist der Wert für r_{eff} für die übrigen H-ZSM-5-Katalysatoren zu hoch gewählt, was folglich zu einer Überschätzung des WEISZ-Moduls führt, wodurch eine Unterschätzung einer Stofftransportlimitierung nach dem WEISZ-PATER-Kriterium verhindert wird. Als weiterer Parameter geht die Ethanolkonzentration der Gasphase in die Gleichung ein, welche bei den Reaktionen jeweils $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ entsprach. Als Wert für den effektiven Diffusionskoeffizienten von Ethanol im Primärpartikel $D_{eff, \text{EtOH}}$ wurde $8,60 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ aus der Literatur^[196] übernommen. Der Durchmesser (d_{Kat}) der Primärpartikel der H-ZSM-5-Zeolithe wurde grafisch durch Vermessung der Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der H-ZSM-5-Zeolithe bestimmt. Repräsentative Aufnahmen sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Für die Bestimmung des Mittelwerts wurden jeweils mindestens 100 Primärpartikel vermessen. Es gilt, je größer die Primärpartikel, desto wahrscheinlicher ist eine Porendiffusionslimitierung. Daher wurde für die Berechnung des WEISZ-Moduls zum bestimmten Mittelwert der Primärpartikel deren Mittelwertabweichung addiert. Dadurch werden die größeren Partikel, an welchen eher die Limitierung auftritt, stärker berücksichtigt. Die Primärpartikelgrößen und die Werte für die WEISZ-Moduln sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

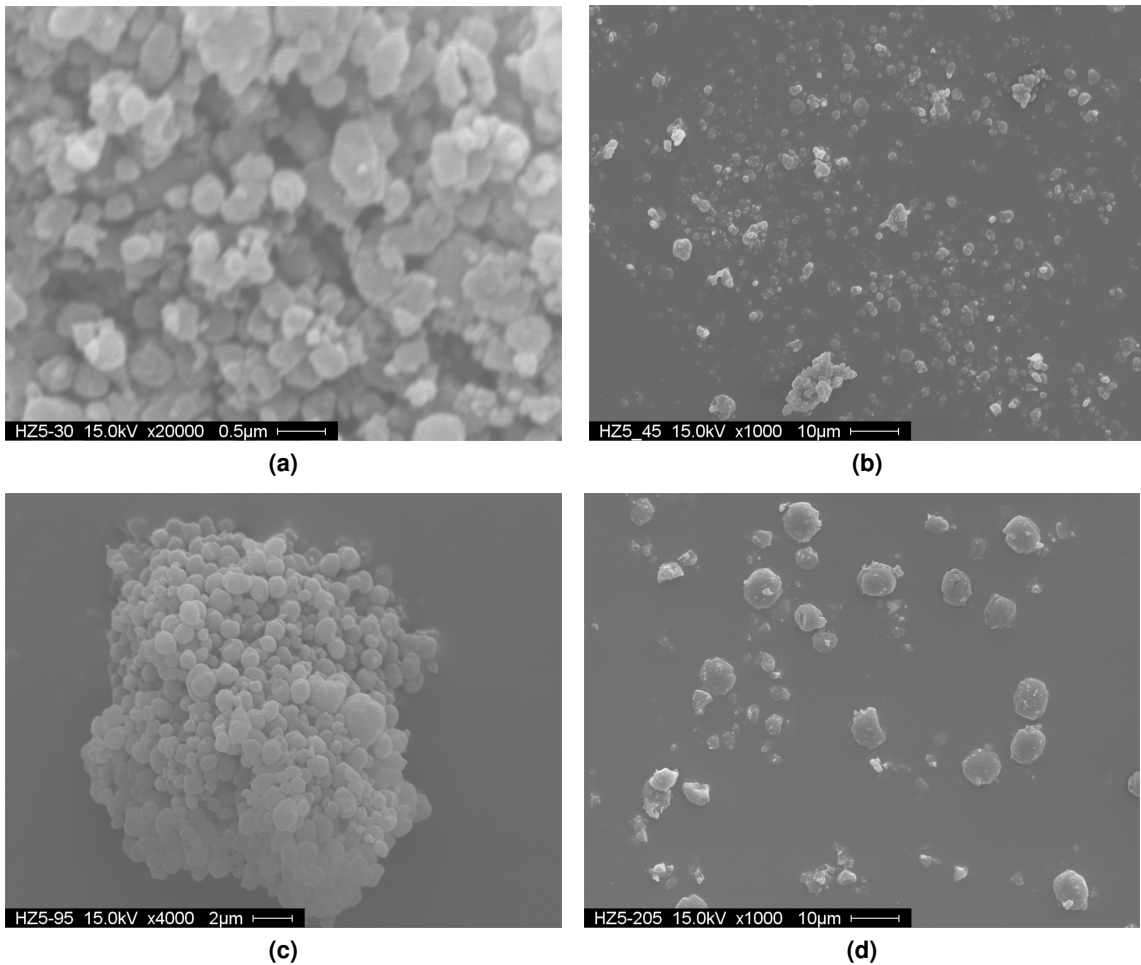


Abbildung 5.20: REM-Aufnahmen der untersuchten H-ZSM-5-Zeolithe zur Bestimmung von deren Primärpartikelgröße. In den Abbildungen a-d sind repräsentative Aufnahmen der entsprechenden Zeolithe mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen von 30, 45, 95 und 205 gezeigt.

Für eine Reaktion erster Ordnung, zu der die Ethanoldehydratisierung gehört^[106], gilt, dass diese nicht durch den inneren Stofftransport (Porendiffusion) limitiert ist, wenn $\Psi < 0,6$ (WEISZ-PRATER-Kriterium) ist.^[197] Dieses Kriterium erfüllen alle H-ZSM-5-Katalysatoren, bis auf den H-ZSM-5 (205). Durch dessen signifikant größere Primärpartikel kommt es zu einer deutlichen Überschreitung des Grenzwertes. Trotz der überschätzten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit zur Berechnung des WEISZ-Moduls ist davon auszugehen, dass es bei diesem Katalysator zu Limitierung durch Porendiffusion kommt und daher nicht alle katalytisch aktiven Zentren an der Reaktion beteiligt sind. Für die übrigen ZSM-5-Zeolithe mit den niedrigeren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen, ist durch die Erfüllung des WEISZ-PRATER-Kriteriums davon auszugehen, dass diese, unter den in diesem Kapitel angewendeten Reaktionsbedingungen, nicht durch Stofftransport in den Mikroporen limitiert sind.

Wie bereits erwähnt, kann der innere Stofftransport nicht nur in den Primärpartikeln die Kinetik limitieren, sondern auch in den Sekundärpartikeln. Da für die Reaktion in dem Festbettreaktor aufgrund des hohen Druckabfalls nicht das lose Katalysatorpulver verwendet werden kann, wurde standardmäßig eine Siebfraktion von 200 μm bis 315 μm eingesetzt. Durch das notwendige Pressen und Sieben des Katalysators entstehen Agglomerate, die hauptsächlich Meso- und Makroporen aufweisen. Die Porenstrukturen der Sekundärpartikel unterscheiden sich damit signifikant von den einheitlichen Poren der Primärpartikel und werden beispielsweise durch die Größe der Primärpartikel beeinflusst.^[198] Für die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten der Reaktanten in den Poren ist eine detaillierte Kenntnis verschiedener Parameter notwendig, zu denen unter anderem die Form und der Durchmesser der Poren sowie die Tortuositäten und Porositäten der Partikel gehören. Zur Bestimmung dieser Parameter eignet sich beispielsweise die Quecksilberporosimetrie. Da jedoch keine Informationen über die Porenstruktur der Sekundärpartikel der unterschiedlichen Zeolithe vorlag, konnte das WEISZ-PRATER-Kriterium nicht angewendet werden. Ein experimenteller Ansatz, um Katalysatoren auf eine Diffusionslimitierung in den Poren der Sekundärpartikel zu überprüfen, ist, unterschiedliche Siebfraktionen eines Katalysators in der Reaktion einzusetzen. Im Fall einer Stofftransportlimitierung wäre die Stofftransportlimitierung für kleinere Sekundärpartikel weniger stark ausgeprägt. Konkret bedeutet dies, dass bei gleichen Reaktionsbedingungen mit kleineren Katalysatorsekundärpartikeln ein höher Umsatzgrad erreicht würde.

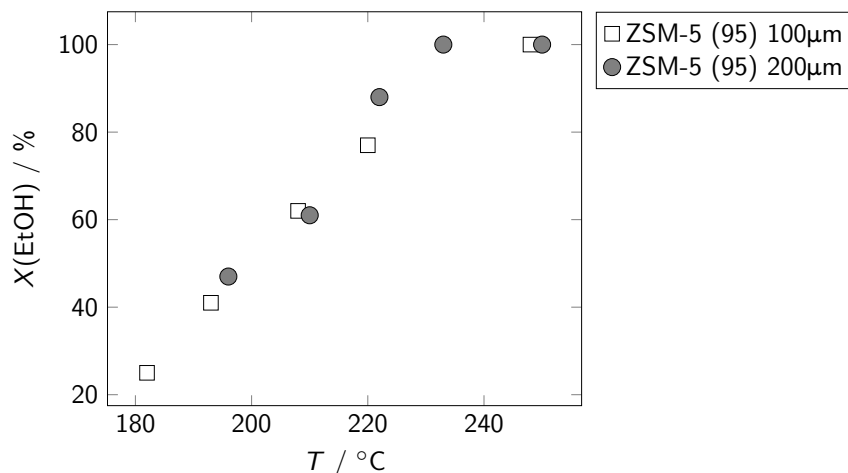


Abbildung 5.21: Umsatzgrade der Ethanoldehydratisierung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für zwei unterschiedliche Sekundärpartikelgrößen des H-ZSM-5 (95). Bei der mit 100 μm bezeichneten Auftragung handelt es sich um eine Siebfraktion von 100-200 μm . Bei der mit 200 μm bezeichneten Probe um die Standardsiebfraktion von 200-315 μm .

In Abbildung 5.21 sind die Umsatzgrad-Temperatur-Verläufe des H-ZSM-5 (95) für die Standardsiebfraktion von 200 μm bis 315 μm und für eine kleinere Siebfraktion von 100 μm bis 200 μm aufgetragen. Es ist erkennbar, dass die Messungen beider Siebfraktionen identische Trajektorien

aufweisen. Da an der kleineren Siebfraktion keine höheren Ethanolumsatzgrade erreicht werden, ist davon auszugehen, dass die gröbere Standardsiebfraktion nicht durch einen inneren Stofftransport in den Sekundärpartikeln limitiert ist. Dies gilt allerdings nur für den hier untersuchten H-ZSM-5 (95) Katalysator. Der Grund dafür ist, dass die übrigen Zeolithe jeweils eine andere Primärpartikelgröße aufweisen und dadurch höchstwahrscheinlich andere Porengrößen und -strukturen in den Sekundärpartikeln ausbilden. Aus Zeitgründen konnten nicht alle in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren auf Stofftransportlimitierungen untersucht werden.

Ziel der katalytischen Untersuchung von ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen war es einen Katalysator zu finden, der die Anforderungen an das Dual-Layer-Konzept erfüllt (vgl. Kapitel 5.2). Daher wurden die H-ZSM-5-Zeolithe für die Ethanoldehydratisierung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen getestet. Die katalytischen Messungen sind in Form von Umsatzgrad-Temperatur- und Selektivitäts-Temperaturdiagrammen in Abbildung 5.22 gezeigt. Diethylether war dabei das Produkt, welches neben dem in Abbildung 5.22b gezeigten Ethen, den größten Anteil ausmachte und bei geringen Umsatzgraden auch das Hauptprodukt war. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gemachten (vgl. Abbildung 5.16). Abbildung 5.22a, in der die Umsatzgrad-Temperatur-Verläufe dargestellt sind, zeigt für alle Zeolithe einen ähnlichen und erwarteten Verlauf: mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Ethanolumsatzgrad zu. Außerdem ist erkennbar, dass bei der selben Reaktionstemperatur der Umsatzgrad mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis abnimmt. Dieser Trend korreliert mit der Abnahme der Säurezentrendichte mit zunehmendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (vgl. Tabelle 5.3). Im Gegensatz zu dem im vorhergehenden Kapitel untersuchten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, erreichen die ZSM-5-Zeolithe bereits bei Reaktionstemperaturen zwischen 220 °C und 255 °C den erforderlichen Ethanolvollumsatz und nicht erst bei 360 °C (vgl. Abbildung 5.16).

In Abbildung 5.22b sind die jeweiligen Ethenselektivitäten gegen die Reaktionstemperatur für die Zeolithe aufgetragen. Die Ethenselektivität steigt dabei mit zunehmender Reaktionstemperatur bzw. zunehmendem Ethanolumsatzgrad, was der Erwartung entspricht. Bei jedem der untersuchten H-ZSM-5-Zeolithe erreicht die Ethenselektivität ein Maximum bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher Vollumsatz erreicht wird. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur führt anschließend zu einer Abnahme der Ethenselektivität. Der Grund dafür sind die Folgereaktionen des Ethens. So kann Ethen an den sauren Zentren durch Oligomerisierung und anschließende Isomerisierungs- und Crackreaktion zu höheren Olefinen, Aliphaten und Kohlenstoffablagerungen reagieren. Da diese Reaktionen in der Regel höhere Aktivierungsenergien (abhängig von der Reaktion etwa 75 kJ mol⁻¹ bis 150 kJ mol⁻¹^{[199]1)} besitzen, als die Ethanoldehydratisierung (85 kJ mol⁻¹^[200;201]), werden die Folgereaktionen des Ethens relevanter, je höher die Reaktionstemperatur ist. Industriell findet diese Reaktion Anwendung in dem ETP-Prozess (Ethen zu Propen), bei dem aus Ethen das wertvollere Propen und andere höhere Alkene erzeugt werden. Dabei

¹Die Aktivierungsenergien sind für das Cracking von Hexan als Modellverbindung an einem H-ZSM-5-Zeolithen angegeben.

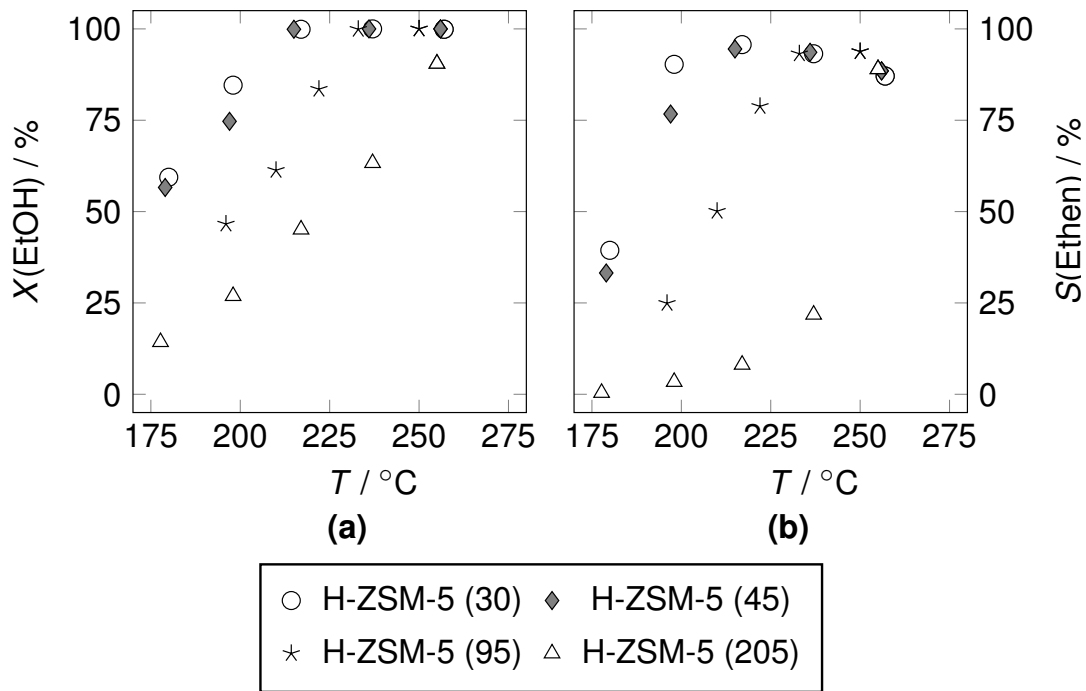


Abbildung 5.22: Temperaturverläufe des Ethanolumsatzgrades in Abbildung (a) und der Ethenselektivität in Abbildung (b) der H-ZSM-5-Katalysatoren.

wird das Ethen bei Reaktionstemperaturen zwischen 400 °C bis 600 °C an SAPO-34-^[120;202] oder ZSM-5-Katalysatoren^[119] umgesetzt.^[88]

Da die Folgereaktionen von Ethen zur Bildung höherer Olefine führen und diese in einem Dual-Layer die Epoxidierung des Ethens am Silberkatalysator inhibieren (vgl. Kapitel 5.3.2.3), müssen diese Folgereaktionen weitestgehend unterdrückt werden. Dies soll im Folgenden durch zwei Überlegungen erfolgen. Zum einen wird der H-ZSM-5 (95) Zeolith für die weiteren Untersuchungen ausgewählt, da dieser Katalysator ein moderates n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis und damit eine mittlere Säurezentrendichte aufweist. Da die Folgereaktionen des Ethens ebenso wie die Dehydratisierung an Brønstedsäurezentren katalysiert wird, sollen so Folgereaktionen des Ethens beim diffusiven Abtransport aus den Poren aufgrund zu hoher Säurezentrendichte verhindert werden. Zum anderen soll durch eine Erhöhung der Verweilzeit am Zeolith die Reaktionstemperatur zum Erreichen des notwendigen Ethanolvollumsatzes verringert werden. Durch die höheren Aktivierungsenergien der Ethenfolgereaktionen zu höheren Olefinen sollen ebendiese Reaktionen durch niedriger gewählte Reaktionstemperaturen unterdrückt werden.

In Abbildung 5.23 sind die Ethanolumsatzgrade gegen die jeweilige Reaktionstemperatur für den H-ZSM-5 (95) bei unterschiedlichen *GHSV* aufgetragen. Es ist deutlich ersichtlich, dass die notwendige Reaktionstemperatur für das Erreichen des Ethanolvollumsatzes umso geringer ist, je kleiner die eingestellte *GHSV* ist. Während bei einer *GHSV* von 7000 h⁻¹ eine Reaktionstemperatur von 230 °C für das Erreichen des Vollumsatzes notwendig ist, genügen bei einer *GHSV* von

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

1000 h^{-1} $195\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zwar entspricht die Verschiebung zu niedrigeren Reaktionstemperaturen den Erwartungen, doch haben niedrigere *GHSV* auch negative Konsequenzen. Entweder führen diese zu einem längeren Katalysatorbett des Dehydratisierungskatalysators oder zu einer Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases. Da die Strömungsgeschwindigkeit jedoch durch die Epoxidierung im Dual-Layer vorgegeben ist, folgt aus einer höheren Verweilzeit automatisch ein längeres Katalysatorbett. Aus wirtschaftlicher Sicht ist dies jedoch nicht erstrebenswert (vgl. Kapitel 5.2).

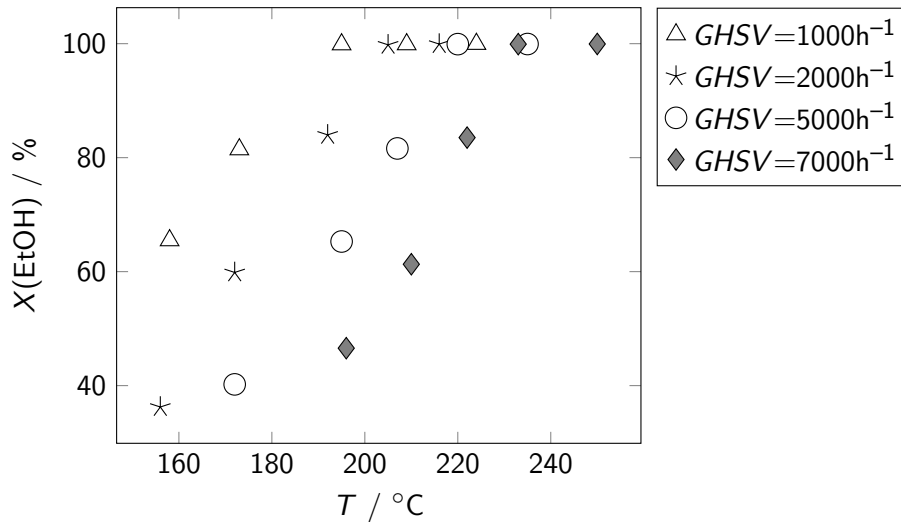


Abbildung 5.23: Ethanolumsatzgrade bei unterschiedlichen *GHSV* in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für den H-ZSM-5 (95) Katalysator.

Zur Betrachtung, inwiefern die Bildung höherer Olefine von der höheren Verweilzeit bzw. der daraus resultierenden niedrigeren Reaktionstemperatur abhängig ist, wurden die Summen der Olefinselektivitäten gegen den Ethanolumsatzgrad in Abbildung 5.24 aufgetragen. Dabei ist erkennbar, dass die Olefinselektivität bis zu einem Ethanolumsatzgrad von $\approx 80\%$ nur abhängig vom Umsatzgrad und nicht von der Reaktionstemperatur zu sein scheint. Ausnahme ist ein Ausreißer bei einem Umsatzgrad von 84% und einer Olefinselektivität von $3,2\%$ bei einer *GHSV* von 7000 h^{-1} . Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass die beobachteten Olefine nicht aus der direkten Folgereaktion von Ethen an sauren Zentren des Katalysator entstanden sind und daher nicht die oben beschriebene hohe Aktivierungsbarriere überwinden mussten. Vielmehr können bei der Ethanoldehydratisierung Carbokationen als Intermediate auftreten, wenn die Reaktion einem E1 -Mechanismus folgt. Diese stark elektrophilen Intermediate können durch Reaktion mit Ethen einen Hydrocarbonpool auf dem Katalysator bilden, der die Bildung höherer Olefine katalysiert. Da mit steigendem Ethanolumsatzgrad die Menge an gebildetem Ethen zunimmt (vgl. Abbildung 5.22), nimmt nicht nur die Menge an Edukt für die Folgereaktion zu, sondern auch die Menge an intermediär gebildeten Carbokationen. Damit könnte eine Zunahme der Olefinanteile mit steigendem Umsatzgrad erklärt werden.

Bei einem Umsatzgrad von 100 % ist in Abbildung 5.24 jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Olefinselektivität von der Reaktionstemperatur zu erkennen. Dargestellt sind immer nur die Messergebnisse bei der niedrigsten Reaktionstemperatur, bei der der Ethanolvollumsatz erreicht wurde. Die Messergebnisse zeigen deutlich, dass die Selektivität der höheren Olefine mit zunehmender *GHSV* ebenfalls zunimmt. Die naheliegendste Erklärung ist die zunehmende Reaktionstemperatur, die notwendig war, um den Ethanolvollumsatz zu erreichen. Um dies besser zu veranschaulichen sind die Werte für die Olefinselektivität bei Vollumsatz in der kleineren Abbildung erneut gegen die jeweilige Reaktionstemperatur aufgetragen.

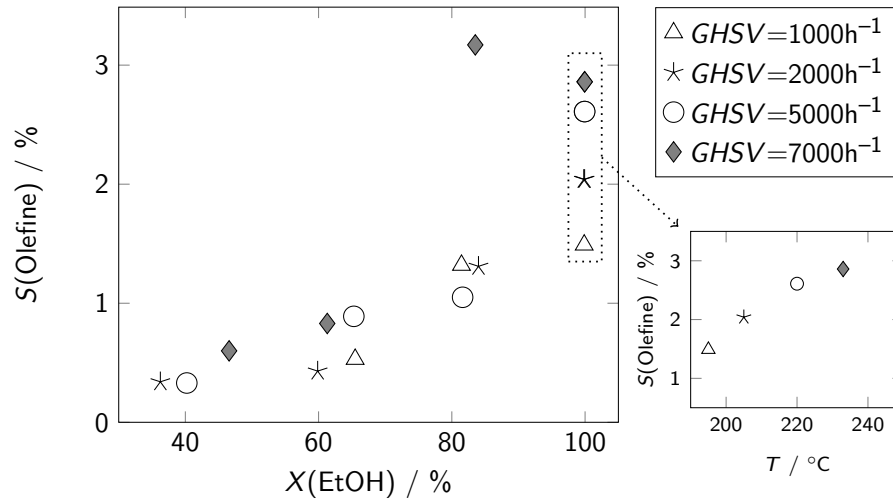


Abbildung 5.24: Gesamtselektivität der bei der Ethanoldehydratisierung gebildeten Olefine in Abhängigkeit des Ethanolumsatzgrades bei unterschiedlichen *GHSV*. Zusätzlich ist unten rechts für den Vollumsatz die Olefinselektivität gegen die Reaktionstemperatur, analog zu Abbildung 5.23, aufgetragen.

Da für die Umsetzung des Dual-Layer-Konzepts jedoch der Vollumsatz von Ethanol erforderlich ist, kann die Verringerung der *GHSV* und die damit einhergehende Abnahme der Selektivität zu den höheren Olefinen bei Ethanolvollumsatz ein entscheidender Faktor sein. Schließlich inhibiert nicht nur das nicht umgesetzte Ethanol die Epoxidierung, sondern es inhibieren auch die höheren Olefine. Ausgehend von einer Olefinselektivität von 2,9 % bei einer *GHSV* von 7000 h^{-1} , ist die Selektivität mit 1,5 % bei der deutlich geringeren *GHSV* von 1000 h^{-1} fast halbiert. Dies bedeutet, dass unter diesen Reaktionsbedingungen bei dem angestrebtem Ethanolvollumsatz 1,5 % des eingesetzten Edukts noch vor der anschließenden Epoxidierung zu Nebenprodukten umgesetzt werden. Neben der ökonomischen Dimension, die neben dem Verlust des Edukts auch den dadurch erhöhten Produktaufreinigungsaufwand berücksichtigen muss, wirken die als Nebenprodukt gebildeten höheren Olefine als Inhibitoren für die anschließende Ethenepoxidierung. Als Konsequenz daraus, sollen in den folgenden Kapiteln Katalysatoren gefunden werden, die Ethanol selektiver zu dem gewünschten Ethen umsetzen.

5.4.3 Untersuchung eines H-SAPO-34 zur Ethanoldehydratisierung

Aus den Ergebnissen aus Kapitel 5.3.2 folgt, dass je höher die Anzahl an Kohlenstoffatomen der Olefine im Feed der Epoxidierung ist, desto stärker wirken diese inhibierend auf den Silberkatalysator. Daher ist es naheliegend nicht nur die Gesamtselektivität hinsichtlich der Olefine zu minimieren, sondern bevorzugt auch die Selektivität zu den höheren Olefinen, wie Pentene und Hexene, zu verringern. Eine Möglichkeit dies zu realisieren, stellt die formselektive Katalyse mikroporöser Katalysatoren dar.

Durch die Verwendung mikroporöser Materialien mit kleineren Poren als die 10-Ring Poren des im vorhergehenden Kapitel verwendeten ZSM-5-Zeoliths, besteht die Möglichkeit, dass Propen und Butene gegenüber den Pentenen und Hexenen bevorzugt gebildet werden. Dabei werden die C₅- und C₆-Olefine weiter in den Poren der mikroporösen Materialien gebildet, können aber aufgrund ihrer Sterik die Poren nicht wieder verlassen. Als Folge werden die höheren (C₅ und C₆) Olefine in den Mikroporen gecrackt, bis die Produkte klein genug sind aus den Poren heraus zu diffundieren. Problematisch sind bei dieser Art von Reaktion Kohlenstoffablagerung, die auf der Katalysatoroberfläche zurückbleiben können. Diese können den Katalysator desaktivieren, indem sie die aktiven Zentren blockieren, oder indem sie die Mikroporen verschließen und somit die Mikroporenoberfläche unzugänglich machen.

Für die im Folgenden diskutierten Experimente wurde ein H-SAPO-34 mit einem Siliziumanteil $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Al}}+n_{\text{P}}+n_{\text{Si}})$ von 0,11, einer N₂-BET-Gesamtoberfläche von 495 m² g⁻¹, einer N₂-Mikroporenoberfläche von 467 m² g⁻¹ und einem Mikroporenvolumen von 0,34 mL g⁻¹ verwendet. Der SAPO-34, der aus Gründen der Stabilität als Ammoniumform gelagert wurde, wurde vor seiner katalytischen Verwendung entsprechend der Literatur^[171] kalziniert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme des H-SAPO-34 vor und nach dem Einsatz in der Dehydratisierung von Ethanol sind im Anhang in Abbildung A.6 dargestellt.

In Abbildung 5.25 sind der Ethanolumsatzgrad sowie die Selektivitäten zu Ethen und Diethylether des H-SAPO-34 gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Daten zeigen ähnliche Verläufe der Selektivitäten von Ethen und Diethylether, wie sie bereits in den vorhergehenden Kapiteln an γ -Al₂O₃ (Kapitel 5.4.1) und an den ZSM-5-Zeolithen (Kapitel 5.4.2) beobachtet werden konnten. So liegen bei niedrigeren Reaktionstemperaturen als 200 °C hohe Selektivitäten von Diethylether vor, während bei Temperaturen oberhalb der 200 °C Ethen das Hauptprodukt bildet.

Im Gegensatz zu den Selektivitäten verhält sich der Ethanolumsatzgrad jedoch weit weniger stark temperaturabhängig als bei den zuvor untersuchten Dehydratisierungskatalysatoren. Dass Silikoalumophosphate die Dehydratisierung von Alkoholen bei tieferen Temperaturen katalysieren als ZSM-5-Zeolithe, ist aus der Literatur bekannt.^[203] Ein möglicher Grund dafür ist, dass die unterschiedlichen Gittersauerstoffatome, anders als im ZSM-5, als basische Zentren fungieren können und somit den Übergangszustand eines E2-katalysierten Reaktionsmechanismus besser stabilisieren können.^[204]

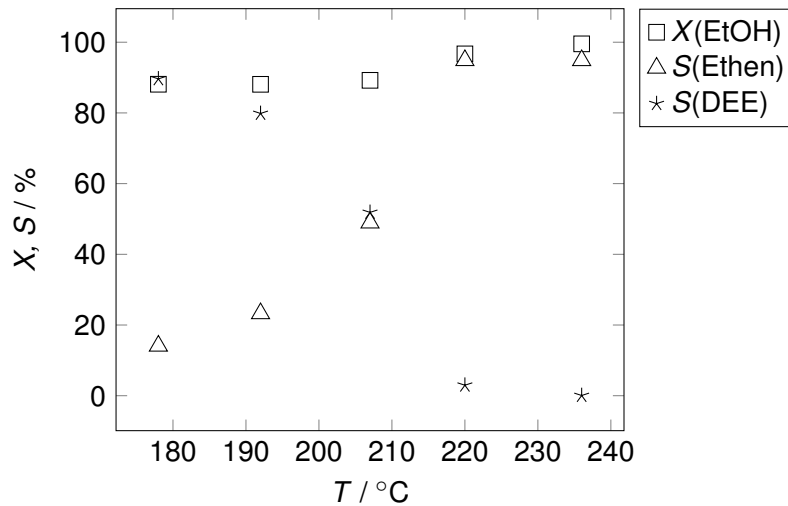


Abbildung 5.25: Selektivitäten und Ethanolumsatzgrad in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den H-SAPO-34 bei einer $GHSV$ von 7000 h^{-1} .

Mit dem H-SAPO-34 konnte nicht nur der notwendige Ethanolvollumsatz ohne die Bildung von Oxidationsprodukten erreicht werden, sondern auch eine Verringerung der gebildeten Menge an höheren Olefinen im Vergleich zum H-ZSM-5. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5.26 gezeigt. Aufgetragen ist der Anteil der jeweiligen C_3 - bis C_6 -Olefine im Produktgasstrom bei Ethanolvollumsatz. In der Abbildung ist ersichtlich, dass sich deren Gesamtmenge vom H-ZSM-5 (95) zum H-SAPO-34 von 1107 ppm auf 338 ppm etwa um zwei Drittel verringert hat. Zusätzlich konnten bei dem H-SAPO-34 keine C_5 - oder C_6 -Olefine beobachtet werden. Während die Menge an gebildetem Propen mit 266 ppm und 353 ppm an H-SAPO-34 bzw. H-ZSM-5 (95) vergleichsweise nahe beieinander sind, unterscheiden sich die Mengen bei den Butenen sehr viel deutlicher mit 72 ppm und 610 ppm respektive. Der Grund dafür ist die bereits angesprochene Formselektivität der mikroporösen Katalysatoren. Durch die 8-Ring Öffnungen der Chabazitkäfige im SAPO-34 wird die Bildung der höheren Olefine unterdrückt. Dies macht man sich bereits industriell im MTO-Prozess zunutze, bei dem bevorzugt Propen erzeugt werden soll.^[91;121] Auch beim ETP-Prozess kann analog zum MTO-Prozess beobachtet werden, dass mit kleineren Poren am H-SAPO-34 weniger höhere Olefine und Aromaten gebildet werden, als am H-ZSM-5.^[119;120]

Mit dem H-SAPO-34 konnte ein Dehydratisierungskatalysator gefunden werden, der wichtige Grundvoraussetzungen des Dual-Layer-Konzepts für die Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid erfüllt. Dazu zählt neben dem Ethanolvollumsatz die Redoxinaktivität. Im Vergleich zu den im vorigen Kapitel getesteten H-ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen, konnte mit dem H-SAPO-34 die Menge der gebildeten C_3 bis C_6 Olefine um etwa zwei Drittel verringert werden. Zusätzlich konnte durch die Formselektivität des Silikoalumophosphats die Bildung der C_5 - und C_6 -Olefine, wie erwartet, vollständig unterdrückt werden.

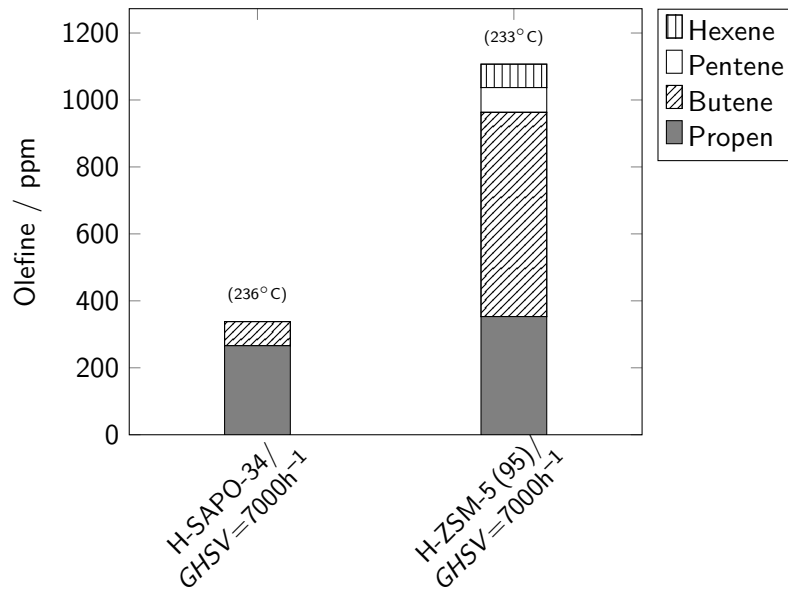


Abbildung 5.26: Vergleich der Olefinzusammensetzung im Produktgasstrom des H-SAPO-34 mit dem H-ZSM-5 (95) unter Ethanolvolumsatz. Die Reaktionstemperaturen sind in Klammern über den jeweiligen Balken angegeben.

Um die Selektivität zu den höheren Olefinen weiter zu verringern, sollen in den folgenden Kapiteln nicht-mikroporöse Dehydratisierungskatalysatoren untersucht werden. Dem liegt die Überlegung zugrunde, dass die Diffusion des gewünschten Produkts Ethen aus den Mikroporen der bisher untersuchten ZSM-5- und SAPO-34-Katalysatoren zu häufigerem Kontakt mit den aktiven Zentren der Katalysatoren führt, als wenn ein Katalysator nur Meso- und Makroporen aufweist. Allerdings verringert sich durch den Wegfall der Mikroporen in der Regel auch die katalytisch aktive Katalysatoroberfläche. Ausnahmen strukturierter mesoporöser Materialien mit einer großen Oberfläche ($>500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) wie beispielsweise SBA, MCM oder MOFs (Metallorganische Gerüstverbindungen) sind durchaus bekannt und haben breite Anwendungsfelder. Aufgrund der vergleichsweise hohen Herstellungskosten spielen sie in der industriellen heterogenen Katalyse jedoch eine untergeordnete Rolle.

5.4.4 Untersuchung von Wolframatokieselsäure zur Ethanoldehydratisierung

Im Gegensatz zu den verwendeten Zeolithen, bei denen die Anzahl der Säurezentren durch das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis vorgegeben wird, kann bei Katalysatoren, deren Aktivkomponente auf einen Katalysatorträger aufgebracht wird, die Säurezentrendichte im Idealfall durch die Menge der Aktivkomponente variiert werden. Ein Beispiel dafür sind geträgerte Heteropolysäuren, die auch

bereits Anwendung in der Ethanoldehydratisierung finden. So wird im HUMMINGBIRD-Prozess Wolframatophosphorsäure ($\text{H}_3\text{W}_{12}\text{PO}_{40}$) zur Umsetzung von Bioethanol zu Ethen eingesetzt.^[152] Wolframatokieselsäure ($\text{H}_4\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$) ist gegenüber der Wolframatophosphorsäure weniger redoxaktiv^[126] und damit besser für das in dieser Arbeit untersuchte Dual-Layer-Konzept geeignet. Um die optimale Beladung an Wolframatokieselsäure (STA) auf Aerosil 200V zur Dehydratisierung von Ethanol zu evaluieren, wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Beladungen an STA präpariert. Zur Evaluierung der optimalen Beladung an STA sollte die katalytische Aktivität der unterschiedlichen Katalysatoren verglichen werden. Ziel war es, die Beladung mit der höchsten katalytischen Aktivität zu finden.

Katalysatoraktivitäten können jedoch nicht bei dem für das Dual-Layer-Konzept notwendigem Umsatzgrad von 100 % verglichen werden. Dies ist dadurch bedingt, dass bei Vollumsatz nicht festgestellt werden kann, ob das Katalysatorbett bei höherer Feedkonzentration oder kürzer Verweilzeit nicht eine noch höhere Aktivität zeigen könnte. Daher wurden Voruntersuchungen angestrengt und Reaktionsbedingungen gesucht, die einen Vergleich des Ethanolumsatzgrades ermöglichen. Dafür wurde ein Beladungsgrad von 36 gew.% STA auf Silica ausgewählt, da dieser Katalysator bei ersten Vorversuchen bereits eine hohe Aktivität gezeigt hatte. Dieser Katalysator dient in der weiteren Arbeit als Referenz und wird im Folgenden mit dem Namen STA-Silica bezeichnet.

In Abbildung 5.27 ist der Ethanolumsatzgrad des STA-Silica-Katalysators gegen die reziproke Katalysatorbelastung (F/V) aufgetragen. Der Wert V/F gibt an, wie viel Katalysatorvolumen (V) notwendig ist, um bei einem Feed (F) von einem Mol Ethanol pro Stunde den jeweiligen Umsatzgrad zu erreichen. Wie in Kapitel 5.2 beschrieben, ist ein Katalysator für das Dual-Layer-Konzept besser geeignet, je kürzer die Verweilzeit ist, um den notwendigen Ethanolvollumsatz zu erreichen, und damit je geringer das für den Feed (F) eingesetzte Katalysatorvolumen V ist. Die Katalysatorbelastung wurde einerseits durch ein Erhöhen der $GHSV$ von 7000 h^{-1} auf bis zu 30000 h^{-1} und andererseits durch eine Erhöhung der Ethanolkonzentration von den standardmäßigen 5 Vol.% auf bis zu 16,7 Vol.% im Feed gesteigert (Verringerung von V/F). Wie in Abbildung 5.27 gut zu erkennen ist, nimmt der Ethanolumsatzgrad für den H-ZSM-5 (30) mit steigender Katalysatorbelastung (kleinerem V/F) wie erwartet ab. Für den STA-Silica-Katalysator konnte jedoch kein Rückgang des Ethanolumsatzgrades beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Katalysatorbelastung war anlagenbedingt nicht möglich. Um die hergestellten STA-Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung dennoch qualitativ vergleichen zu können, wurden diese bei gleichen Reaktionsbedingungen getestet und deren Standzeit, bei der die Katalysatoren einen Ethanolumsatzgrad von $\geq 99,5 \%$ erreichten, gegen deren Beladung mit STA aufgetragen. Grundlage für den Vergleich der Katalysatorstandzeiten bei fast vollständigem Ethanolumsatzgrad ist, dass bei geringer Beladung mit Wolframatokieselsäure weniger aktive Zentren verfügbar sind und diese bei einer angenommen gleich hohen Desaktivierungsrate pro aktivem Zentrum schneller einen Rückgang des Ethanolumsatzgrades beobachten lassen. Als Reaktionsbedingungen wurden eine

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

Katalysatorbetttemperatur von 220 °C und eine $GHSV$ von 14000 h^{-1} gewählt. Das zugehörige Diagramm ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Zusätzlich zu den Standzeiten bei einem Ethanolumsatzgrad $\geq 99,5 \%$ sind zudem die N_2 -BET-Oberflächen der jeweiligen Katalysatoren aufgetragen.

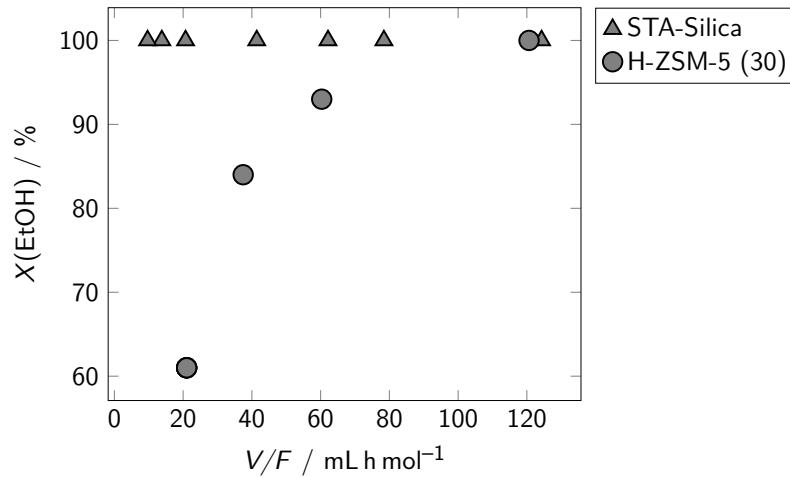


Abbildung 5.27: Ethanolumsatzgrad X in Abhängigkeit von der reziproken Katalysatorbelastung V/F für den H-ZSM-5 (30) und den Wolframatokieselsäurekatalysator (STA-Silica) mit einer Beladung von 36 gew.% bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C.

Aus Abbildung 5.28 ist ersichtlich, dass die BET-Oberfläche linear mit zunehmendem Beladungsgrad von $182 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, für den reinen Träger, zu $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, für die reine ungeträgerte STA, abnimmt. Die hohe spezifische Oberfläche des Katalysatorträgers Aerosil 200V ist durch dessen geringe Primärpartikelgröße von etwa 12 nm bedingt.^[205] Bei dem Herstellungsprozess durch Flamm- und Pyrolyse entstehen zunächst Primärpartikel, die sich zu größeren Aggregaten zusammenschließen. Durch das Pressen und Sieben werden Agglomerate mit einer Größe von 200 μm bis 315 μm gebildet. Die reine Heteropolysäure bildet Kristalle mit einer vergleichsweise geringen Oberfläche um etwa $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[128] Damit stehen die eigenen Daten der reinen Materialien in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Auch wenn sich die STA nur als Monolage auf dem Aerosil 200V abscheiden würde und keine Kristallite bilden würde, dann würde die Gesamtoberfläche durch die zunehmende Partikelgröße trotzdem mit zunehmender Beladung abnehmen. Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Verknüpfung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) konnten jedoch deutlich zeigen, dass bei der STA-Silica eine sehr inhomogene Verteilung der Heteropolysäure auf dem Trägermaterial vorliegt. Das bedeutet, dass die Heteropolysäure nicht als Monolage auf dem Träger abgeschieden wurde, sondern als ungleichmäßige Kristallite auf dem Trägermaterial und neben dem Trägermaterial (physikalische Mischung) vorliegen. Da die Kristallite der Heteropolysäure signifikant größer zu sein scheinen, wie die TEM-EDX-Abbildungen nahelegen, steht die lineare Abnahme der N_2 -BET-Oberfläche mit der Zunahme

der STA-Beladung damit in guter Übereinstimmung mit den Vorüberlegungen. Die TEM-EDX-Aufnahmen sind im Anhang in Abbildung A.8 gezeigt.

Die Standzeit der Katalysatoren (*TOS*) bei einem Ethanolumsatzgrad $\geq 99,5\%$ zeigt einen gänzlich anderen Verlauf mit zunehmender STA-Beladung als die Katalysatoroberfläche. In Abbildung 5.28 ist ein Anstieg von $TOS = 0,0$ h für den reinen Träger bis auf 15,7 h für eine Beladung mit 36 gew.% zu erkennen. Bei noch höheren Beladungen mit STA fällt die Standzeit auf 1,0 h für die reine Wolframatokieselsäure ab.

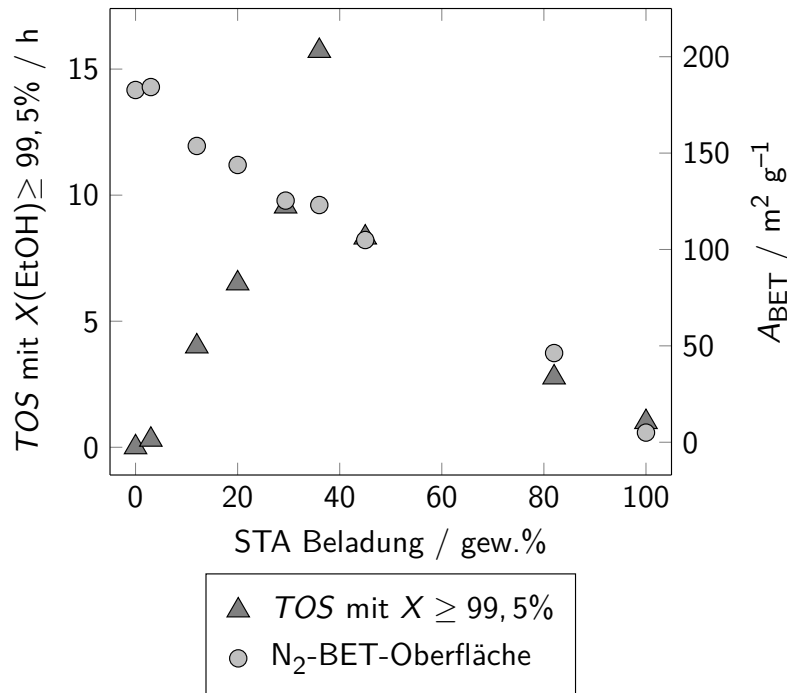


Abbildung 5.28: Katalysatorstandzeit *TOS* bei Ethanolumsatzgraden $\geq 99,5\%$, sowie die zugehörige N_2 -BET-Oberfläche in Abhängigkeit des Beladungsgrades der Heteropolysäure auf Aerosil 200V. Zusätzlich sind die Werte des reinen Trägers und die der reinen Heteropolysäure aufgeführt. Die Reaktionen wurden bei einer *GHSV* von $14000 h^{-1}$ und einer Reaktionstemperatur von $220^\circ C$ durchgeführt.

Eine ähnliche Abhängigkeit vom Beladungsgrad wurde von KAMIYA et al.^[137] für die desorbierbare Menge an Benzotrifluorid von STA geträgert auf SiO_2 beobachtet. Die zugehörigen Daten sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Autoren führen diese Abhängigkeit auf die Zugänglichkeit der Säurezentren an der Katalysatoroberfläche zurück. Sie gehen davon aus, dass zunächst eine STA-Monolage auf dem Träger gebildet wird bevor STA-Kristallite mit deutlich kleinerer äußeren Oberfläche gebildet werden. In der Veröffentlichung wurde die höchste Desorptionsmenge an Benzotrifluorid und damit die für Benzotrifluorid zugängliche größte Menge an Säurezentren bei einem Beladungsgrad von 40 gew.% STA auf SiO_2 beschrieben.^[137] Wie in Kapitel 2.4.2.3 erläutert, können Heteropolysäuren die Umsetzung kleiner polar Moleküle über eine sogenannte

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

Pseudoflüssigphase katalysieren. Dabei ist nicht nur die direkte Oberfläche des Katalysators den Reaktanten zugänglich, sondern im Idealfall die gesamte Bulkphase der Heteropolysäure. Damit steigt die Anzahl der aktiven Zentren linear mit der Menge an Heteropolysäure, unabhängig von der Katalysatoroberfläche. Allerdings gilt dies nur für kleine, sterisch wenig anspruchsvolle und polare Moleküle wie Ammoniak^[137] oder Ethanol^[135]. KAMIYA et al.^[137] konnten dies für die Desorption von Ammoniak zeigen (vgl. Abbildung 2.8). Für Benzotrinitril, das im Vergleich zu Ammoniak das sterisch anspruchsvollere Molekül ist und einen unpolaren Rest besitzt, stehen daher nur die Säurezentren der Katalysatoroberfläche für die Adsorption zur Verfügung und es findet eben keine Adsorption in der Pseudoflüssigphase statt.

Dass die in Abbildung 5.28 gezeigten Ergebnisse ebenfalls einen Maximumsverlauf zeigen wie die Desorption von Benzotrinitril, ist ein Indiz für eine zumindest teilweise Oberflächenkatalyse des Ethanols an den in dieser Arbeit verwendeten STA-Katalysatoren. So ist in der Literatur zwar bekannt, dass die Umsetzung von Ethanol an unterschiedlichen Heteropolysäuren über eine Pseudoflüssigphase katalysiert werden kann^[135], dies schließt eine Diffusionslimitierung bei den hier verwendeten Reaktionsbedingungen jedoch nicht aus. Ein Grund für eine Diffusionslimitierung von Ethanol in der Bulkphase von STA ist der kleine Diffusionskoeffizient mit $1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ^{[135]3}, der um sieben Größenordnungen kleiner ist, als der von Ethanol in den zuvor untersuchten ZSM-5-Zeolithen. Zusätzlich ist anzunehmen und legen die Ergebnisse von KAMIYA et al. nahe, dass mit zunehmendem STA Beladungsgrad die Kristallitgröße der Heteropolysäure größer wird. Dadurch werden die Diffusionswege länger und eine Stofftransportlimitierung wahrscheinlicher.

Die nicht-lineare Abhängigkeit der Katalysatorstandzeit mit einem Ethanolumsatzgrad $\geq 99,5 \%$ von der eingesetzten Menge an Heteropolysäure (siehe Abbildung 5.28) schließt die Katalyse über eine ideale Pseudoflüssigphase zumindest ab einem Beladungsgrad von über 36 gew.% aus. Das Optimum bei einem STA Beladungsgrad von 36 gew.% liegt sehr nahe jenem, welches für die Gesamtanzahl der Oberflächensäurezentren in der Literatur zu 40 gew.% bestimmt wurde.^[137] Daraus kann gefolgert werden, dass die Katalyse über eine Pseudoflüssigphase bei der Ethanoldehydratisierung mit Wolframatokieselsäure unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen eine untergeordnete Rolle spielt und die Reaktion weitestgehend klassisch oberflächenkatalysiert abläuft. Für ein besseres Verständnis des Anteils der Pseudoflüssigphase an den hier gezeigten Ethanoldehydratisierungsexperimenten wären Charakterisierungsmethoden sinnvoll, mit denen zwischen den sauren Zentren an der Katalysatoroberfläche und jenen in der Bulkphase unterschieden werden kann. Da die Säurezentrencharakterisierung an Heteropolysäuren mittels Benzotrinitril bisher nicht durch andere Arbeitsgruppen oder Analysemethoden bestätigt wurde, bieten sich eventuell andere etabliertere Sondenmoleküle und Methoden, wie beispielsweise Beladungen mit Trimethylphosphinoxid in Kombination mit MAS-NMR, an.^[40]

³Diffusionskoeffizient bestimmt bei 28 °C für $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{PO}_{40}$ bei einem Ethanolpartialdruck von 40 mbar.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Protonen von Heteropolysäuren mit Cäsiumionen ausgetauscht werden können und sich so deren katalytische Eigenschaften verbessern lassen. Zu den verbesserten Eigenschaften zählen unter anderem eine höhere Temperaturstabilität der Kegginanionen^[126] und eine daraus resultierende verbesserte Regenerierbarkeit der Katalysatoren. Außerdem wird in der Literatur von einer höheren Katalysatoraktivität der cäsiumausgetauschten Heteropolysäuren berichtet, was auf die Bildung von Mikroporen zurückgeführt wird.^[126;135;138;206] Aus diesem Grund wurde der STA-Silica-Katalysator mit einer Beladung von 36 gew.% mit einer wässrigen Cäsiumhydroxidlösung behandelt. Dadurch konnten gezielt die molaren Verhältnisse von Cäsiumionen zu Kegginanionen eingestellt werden. Es wurden STA-Katalysatoren mit einem, zwei und drei Äquivalenten an Cäsiumionen hergestellt. Das molare Verhältnis von Cäsiumkationen zu STA-Kegginanionen wurde mittels ICP-OES ermittelt und ist in Tabelle 5.4 mit den zugehörigen N₂-BET-Oberflächen aufgeführt.

Tabelle 5.4: N₂-BET-Oberflächen und Verhältnis von Cäsiumionen zu Kegginanionen, der mit Cäsium ausgetauschten STA-Katalysatoren mit einer STA-Beladung von 36 gew.%.

Katalysator	A _{BET} / m ² g ⁻¹	Mol-Verhältnis Cs ⁺ / STA
Cs ₀ H ₄ W ₁₂ SiO ₄₀	123	0,0
Cs ₁ H ₃ W ₁₂ SiO ₄₀	121	0,9
Cs ₂ H ₂ W ₁₂ SiO ₄₀	146	1,9
Cs ₃ H ₁ W ₁₂ SiO ₄₀	142	2,9

Obwohl eine leichte Zunahme der N₂-BET-Oberfläche der beiden Katalysatoren Cs₂H₂W₁₂SiO₄₀ und Cs₃H₁W₁₂SiO₄₀ beobachtet werden konnte, konnten im Gegensatz zur Literatur keine Mikroporen nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass das Cäsiumhydroxid nicht stöchiometrisch mit der Heteropolysäure reagiert hat und das Cäsiumsalz der STA nicht gebildet wurde. Dies könnte durch die Herstellungsmethode bedingt sein, bei welcher im Gegensatz zur Literatur der Katalysator nicht aus einer wässrigen Lösung ausgefällt wurde, sondern der geträgerte STA-Silica-Katalysator mittels der *incipient-wetness* Methode mit der Cäsiumhydroxidlösung imprägniert wurde. Dadurch wurde zwar einerseits sichergestellt, dass die Katalysatoren einen identischen STA-Beladungsgrad besitzen, es konnte aber andererseits nicht sichergestellt werden, dass die Cäsiumionen mit den Protonen der STA ausgetauscht wurden. So besteht durchaus die Möglichkeit, dass das Cäsiumhydroxid ebenfalls auf dem Trägermaterial abgeschieden wurde. Da über die chemische Analyse mittels ICP-OES nur die Gesamtmengen an STA und Cäsium im Katalysator ermittelt werden können und nicht bestimmbar ist, ob die Heteropolysäure mit dem Cäsiumhydroxid reagiert hat, kann hier keine Aussage über den tatsächlichen Austauschgrad der STA mit Cäsiumionen gemacht werden. Um keine ideale Verteilung der Cäsiumionen in der Bulkphase der STA zu suggerieren wird im Folgenden nicht weiter von einem Austausch der Protonen, sondern von einer Beladung mit Cäsiumhydroxid berichtet.

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

In Abbildung 5.29 sind die Katalysatorstandzeiten bei Ethanolumsatzgraden $\geq 99,5\%$ der mit Cäsiumhydroxid beladenen STA-Silica-Katalysatoren gegen die Anzahl der Protonen pro Kegginanion aufgetragen. Dabei ist der Katalysator mit vier Protonen das STA-Silica mit 36 gew.%, jener Katalysator, der das Optimum in Abbildung 5.28 markiert. Es ist ersichtlich, dass, ähnlich wie zuvor in Abbildung 5.28, wiederum ein deutliches Optimum vorliegt. So steigt die Standzeit zunächst bis zu dem Katalysator mit der Stöchiometrie von $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$ auf eine TOS von 29,3 h, was einer Steigerung von über 85 % gegenüber des cäsiumfreien STA-Silica entspricht. Bei einer weiteren Erhöhung des Cäsiumanteils nimmt die Standzeit wieder auf 18,2 h ab.

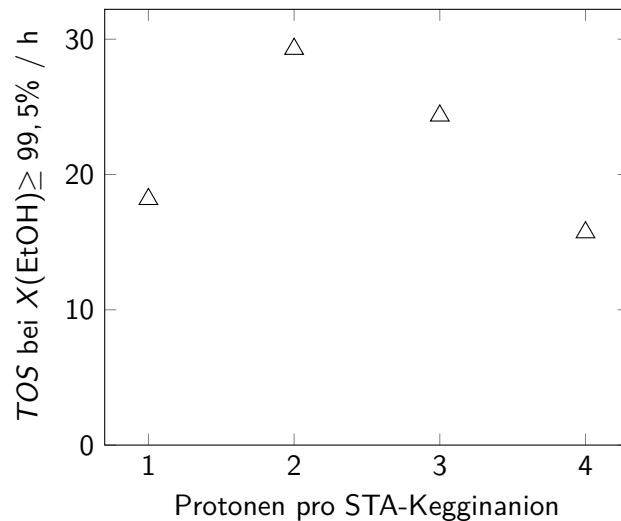


Abbildung 5.29: Katalysatorstandzeiten (TOS) der Ethanoldehydratisierung mit Ethanolumsatzgraden $\geq 99,5\%$ aufgetragen gegen die Anzahl der Protonen pro STA-Kegginanion mit der Summenformel $\text{Cs}_{4-x}\text{H}_x\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$.

Die Zunahme der Katalysatorstandzeit mit fast vollständigem Ethanolumsatz durch die Beladung mit Cäsiumhydroxid steht in guter Übereinstimmung mit der in der Literatur beschriebenen Aktivitätssteigerung, in der diese für unterschiedliche Reaktionen beschrieben wird.^[126;135;138;206] Allerdings kann die Zunahme der Katalysatorstandzeit an dieser Stelle nicht durch eine Zunahme der zugänglichen katalytisch aktiven Oberfläche, die bei der Bildung von Mikroporen entsteht, erklärt werden, da die Oberfläche nur geringfügig zunimmt (vgl. Tabelle 5.4). Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz liegt in der hier verwendeten Messmethode. So werden eben nicht die Aktivitäten der Katalysatoren bestimmt und verglichen, sondern deren Desaktivierung. Bei den nicht mit Cäsiumhydroxid beladenen STA-Katalysatoren wurde aufgrund der selben aktiven Zentren die Annahme getroffen, dass die Desaktivierungsrate aller aktiven Zentren identisch ist. Dies muss nicht für die mit Cäsiumhydroxid beladenen Katalysatoren gelten. Somit müssen die mit Cäsiumhydroxid beladenen STA-Katalysatoren nicht zwingend aktiver sein als das Ausgangsmaterial, sie können auch eine geringere Desaktivierungsrate pro aktives Zentrum oder eine Kombination aus höherer Aktivität und niedrigerer Desaktivierung aufweisen.

Ein Grund für eine geringere Desaktivierungsrate pro aktivem Zentrum könnte die synthesebedingt bevorzugte Reaktion der Protonen an der Oberfläche der STA mit dem Cäsiumhydroxid sein. Dadurch wird die Dichte der Säurezentren an der Katalysatoroberfläche stark reduziert. Zudem ist bekannt, dass Ethanol mit über 14 Molekülen pro Kegginanion aufgrund der höheren Polarität sehr viel besser in die Sekundärstruktur der Kristallite, zwischen die einzelnen Kegginanionen, absorbiert wird als Ethen (etwa 0,04 Molekülen pro Kegginanion).^[126] Aus der Kombination von stark verminderter Oberflächenacidität und der vergleichsweise geringen Absorption von Ethen in der Sekundärstruktur von Heteropolysäuren, werden Folgereaktionen verhindert, die zur Verkokung und damit zur Desaktivierung führen.

Durch die Verringerung der Folgereaktionen von Ethen würde nicht nur weniger Kohlenstoff auf bzw. im Katalysator abgeschieden, sondern auch die Bildung von höheren Olefinen vermindert werden. Dazu ist in Abbildung 5.30 die Summe der Selektivitäten zu den C₃- bis C₆-Olefinen gegen die Katalysatorstandzeit aufgetragen. Es ist erkennbar, dass die Summe der Selektivitäten zu den höheren Olefinen für die mit Cäsiumhydroxid beladenen STA-Katalysatoren auf derselben Trajektorie liegen. Dabei ist eine leichte Zunahme über die Reaktionsdauer von unter 0,2 % auf leicht über 0,2 % Gesamtselektivität der höheren Olefine zu erkennen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass für der cäsiumfreie STA-Silica-Katalysator die Selektivitäten der höheren Olefine den zwei- bis dreifachen Wert der cäsiumhaltigen STA-Katalysatoren annehmen und eine deutlich steilere Zunahme der Olefinselektivität mit der Reaktionsdauer aufweisen.

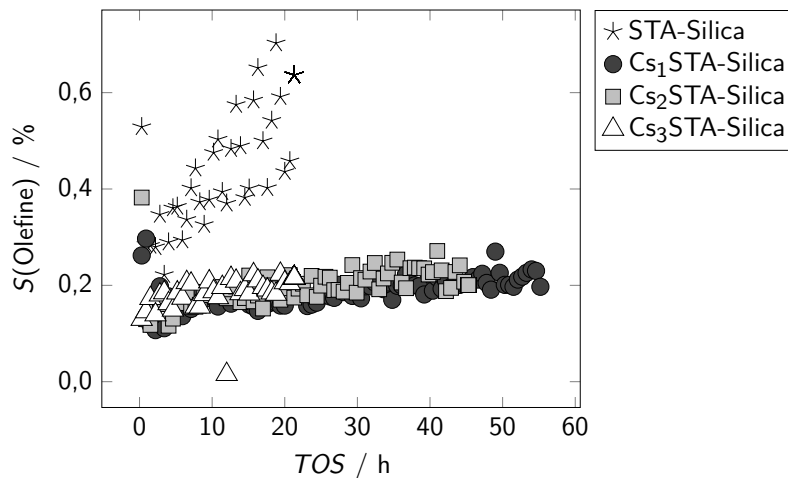


Abbildung 5.30: Aufgetragen ist die Summe der C₃- bis C₆-Olefinselektivitäten gegen die TOS der Dehydratisierung von Ethanol für die mit unterschiedlich vielen Cäsiumionen ausgetauschten STA mit 36 gew.%, sowie die nicht ausgetauschte STA.

Das Ergebnis, dass die Heteropolysäuren unabhängig von deren Cäsiumgehalt identische Selektivitäten gegenüber den höheren Olefinen aufweisen, kann ebenfalls auf deren Herstellungsweise zurückgeführt werden. So ist durch die Imprägnierung des STA-Silica-Katalysators mit Cäsium-

hydroxid eine ungleichmäßige Verteilung der Cäsiumionen innerhalb einzelner Kegginanionen in den Sekundärstrukturen der Heteropolysäure wahrscheinlich. Demnach kommt die Cäsiumhydroxidlösung nur mit der Oberfläche der STA in Kontakt und nicht mit den weiter innen liegenden Kegginanionen der größeren Kristallite. Als Resultat scheint eine graduelle Abnahme der Cäsiumionenkonzentration von der Oberfläche der STA-Kristallite bis zu deren Mitte naheliegend. Dies würde bedeuten, dass die Kegginanionen an der Katalysatoroberfläche mehrfach ausgetauscht sind und dadurch eine geringere Anzahl an Protonen aufweisen als die in darunterliegenden Schichten. Da das bei der Dehydratisierung gebildete Ethen, wie bereits erwähnt, nur in geringem Maße in die Sekundärstruktur der STA absorbiert wird und die Säurezentrendichte der Oberfläche durch die Cäsiumbelastung verringert ist, kommt es zu weniger Folgereaktionen. Dies bewirkt zum einen die höhere Katalysatorstandzeit durch verminderte Desaktivierung und zum anderen eine geringere Menge höherer Olefine.

Mit der Wolframatokieselsäure wurde ein sehr aktiver Katalysator für die Ethanoldehydratisierung gefunden, der mit unter einem Prozent Gesamtselektivität der höheren Olefine weit unter dem Wert der ZSM-5-Zeolithe (2,86 % H-ZSM-5 (95)) liegt und dabei keine Oxidationsreaktionen des Ethanols katalysiert. Sowohl die Katalysatorstandzeit bei Ethanolvollumsatz ($\geq 99,5\%$), als auch die Menge an höheren Olefinen konnte durch eine Beladung mit Cäsiumhydroxid signifikant verbessert werden. Die beobachteten Katalyseergebnisse lassen dabei jedoch auf einen synthesebedingt inhomogenen Katalysator schließen, der durch eine umfassendere Charakterisierung eventuell besser verstanden und dadurch optimiert werden könnte.

Die Experimente haben zudem gezeigt, dass die STA-Katalysatoren, wie auch die zuvor getesteten mikroporösen Katalysatoren, mit fortschreitender Reaktionsdauer desaktivieren. Für das Dual-Layer-Konzept wäre eine Standzeit des Dehydratisierungskatalysators mit dem erforderlichen Ethanolvollumsatz von zwei bis fünf Jahren wünschenswert, da dies die Standzeit des silberbasierten Ethenepoxidierungskatalysator ist. Um dies zu erreichen, scheint bei den bisher getesteten Katalysatoren eine Katalysatorregeneration jedoch unvermeidbar. Für die Katalysatorregeneration existieren unterschiedliche Möglichkeiten. Die gängigste Methode zur Entfernung von Kohlenstoffabscheidungen ist das gezielte Abbrennen ebendieser. Um eine mögliche Katalysatorregeneration der STA-Katalysatoren zu untersuchen, wurde eine Temperaturvariation bei aufeinanderfolgenden Regenerationsexperimenten durchgeführt. Der Ethanolumsatzgrad der Regenerationsexperimente für die STA-Silica ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Dabei wurden die Experimente beginnend mit dem frischen Katalysator (STA-Silica) nacheinander durchgeführt, wobei die jeweilige Regenerationstemperatur schrittweise erhöht wurde. Die Katalysatorregeneration wurde unter synthetischer Luft über Nacht durchgeführt.

Wie sich unschwer in Abbildung 5.31 erkennen lässt, konnte bei keiner der Regenerationstemperaturen die Aktivität des frischen Katalysators wiederhergestellt werden. Vielmehr liegen die einzelnen Trajektorien der konsekutiv regenerierten Katalysatoren sehr dicht beieinander und weisen einen vergleichbaren Verlauf auf, wobei der Startpunkt bereits unterhalb des erforderlichen

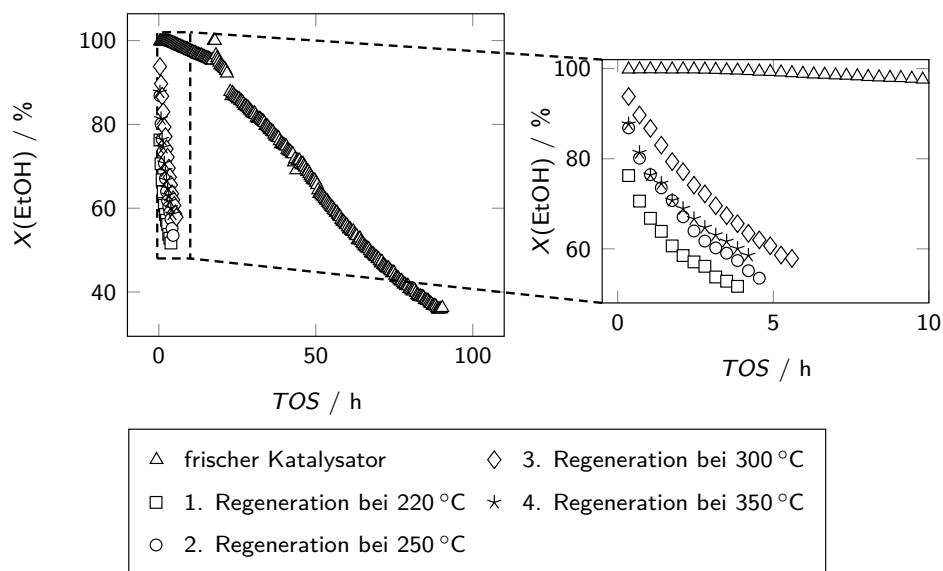


Abbildung 5.31: Ethanolumsatzgrad in Abhängigkeit der Reaktionszeit von frischer STA-Silica sowie die anschließenden Messungen nach einer Regeneration bei unterschiedlichen Temperaturen unter synthetischer Luft. Die rechte Abbildung stellt den umrahmten Bereich der linken Abbildung vergrößert dar.

Ethanolumsatzgrades von $\geq 99,5$ gew.% liegt. Bei einer Betrachtung des vergrößerten Bildausschnittes fällt auf, dass die Regeneration bei 300 °C zu einem höheren initialen Ethanolumsatzgrad führt als die Regeneration bei tieferen Temperaturen. Eine naheliegende Erklärung ist, dass die Temperaturen bis 250 °C nicht ausreichen, um alle Kohlenstoffspezies von der Katalysatoroberfläche zu entfernen. Die auf die Regeneration bei 300 °C folgende Regeneration bei 350 °C führte jedoch keineswegs zu einer weiteren Verbesserung der Katalysatoraktivität, sondern zu einem starken Rückgang und einem initialen Ethanolumsatzgrad von < 80 %. Ein plausibler Grund hierfür ist die vergleichsweise geringe thermische Stabilität der Heteropolysäuren. So ist für $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ bekannt, dass eine Zersetzung bereits ab 300 °C beginnt, wobei die Metalloxide gebildet werden.^[135]

Wie zuvor schon erwähnt, weisen mit Cäsiumionen ausgetauschte Heteropolysäuren höhere Temperaturstabilitäten auf^[135], was eine bessere Regenerierbarkeit durch das Abbrennen von Koks nahelegt. Aus diesem Grund wurden die Regenerationsexperimente für die $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$ mit höheren Regenerationstemperaturen wiederholt. Bei höheren Regenerationstemperaturen zwischen 300 °C bis 400 °C konnte allerdings ebenfalls keine vollständige Regeneration des Katalysators erreicht werden. Die Ergebnisse, die in Abbildung 5.32 dargestellt sind, zeigen vielmehr, dass die initiale Katalysatoraktivität mit jeder weiteren Regeneration niedriger wird. Da dabei gleichzeitig die Regenerationstemperatur erhöht wurde, kann an dieser Stelle nicht unterschieden werden, ob es eine temperaturbedingte Zersetzung der Heteropolysäure ist oder verbleibende

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

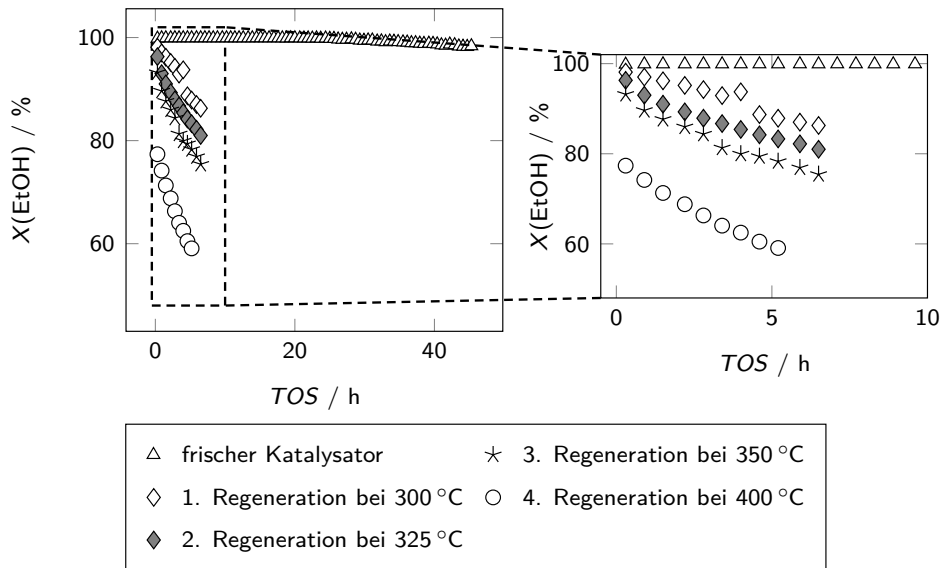


Abbildung 5.32: Ethanolumsatzgrade in Abhängigkeit der Reaktionszeit von frischem $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$ -Silica (36 gew.%), sowie die anschließenden Messungen nach einer Regeneration bei unterschiedlicher Temperatur unter synthetischer Luft. Die rechte Abbildung stellt den umrahmten Bereich der linken Abbildung vergrößert dar.

Kohlenstoffrückstände sind, die zu einer geringeren Katalysatoraktivität führen. Allerdings kann zwischen der dritten und vierten Regeneration bei 350 °C bzw. 400 °C ein signifikanter Abfall der Katalysatoraktivität beobachtet werden, der zumindest teilweise auf eine thermische Zersetzung der $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$ schließen lässt.

In diesem Kapitel wurde Wolframatokieselsäure als Katalysator für die Ethanoldehydratisierung untersucht. Es konnte nicht nur gezeigt werden, dass der Katalysator den Vollumsatz von Ethanol erreicht, es konnten zusätzlich keine Oxidationsreaktionen mit dem in der Reaktion befindlichen Sauerstoff beobachtet werden. Die hier getestete Wolframatokieselsäure produzierte als Nebenprodukte zudem höhere Olefine nur mit geringen Selektivitäten von $\leq 1\%$, was durch eine Beladung mit Cäsiumhydroxid noch signifikant verbessert werden konnte. Die Regenerierbarkeit der STA-Katalysatoren durch oxidative Entfernung der Kohlenstoffablagerungen konnte allerdings nicht erreicht werden. Vielmehr desaktivierten die Katalysatoren nach den Regenerationsexperimenten sehr viel schneller als der frische Katalysator. Die Regeneration der STA-Katalysatoren scheint an dieser Stelle durch das Abbrennen der Kohlenstoffablagerungen nicht auf einfache Weise möglich zu sein. Da das vorrangige Ziel dieser Arbeit die Realisierung des Dual-Layer-Konzepts ist und die Regenerierbarkeit des Dehydratisierungskatalysators für einen technischen Prozess zwar wichtig, für eine Machbarkeitsstudie jedoch nicht unbedingt erforderlich ist, wurde nach alternativen Dehydratisierungskatalysatoren gesucht.

5.4.5 Untersuchung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid zur Ethanoldehydratisierung

In diesem Kapitel soll die Eignung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid als Dehydratisierungskatalysator für das Dual-Layer-Konzept untersucht werden. Sulfatiertes Zirkoniumdioxid zeichnet sich durch eine hohe Säurestärke aus und wird je nach Charakterisierungsmethode zu den Supersäuren gezählt. Durch seine Fähigkeit Alkane auch bei tieferen Temperaturen zu isomerisieren, ist die Hauptanwendung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid der Einsatz als Isomerisierungskatalysator. Als Dehydratisierungskatalysator ist sulfatiertes Zirkoniumdioxid eher unbekannt.

Da die Stärke und Dichte der Säurezentren von sulfatiertem Zirkoniumdioxid unter anderem von der Kristallphase des Zirkoniumdioxids und der Beladung an Sulfat abhängig ist, wurden zwei unterschiedliche sulfatierte Zirkoniumdioxide untersucht. Zum einen ein selbst synthetisiertes, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, welches im Folgenden als $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-10,0 gew.}\%$ bezeichnet wird und zum anderen ein kommerzieller Katalysator, mit 6,4 gew.% Sulfat, der im Folgenden als $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ bezeichnet wird. Der Wert am Ende der Bezeichnung gibt dabei die Sulfatbeladung an. Die N_2 -Physisorption an den beiden Katalysatoren konnte zeigen, dass diese nicht mikroporös sind und ähnliche BET-Oberflächen besitzen. Die Werte sind in Tabelle 5.5 zusammen mit den Säurezentrendichten der Katalysatoren aufgeführt. Obwohl sich die Katalysatoren sehr stark in ihrer Sulfatbeladung unterscheiden, weisen sie im Rahmen der Messgenauigkeit von $\pm 10\%$ identische Säurezentrendichten auf. Dies gilt auch für deren Aufteilung nach Lewis- und Brønstedacidität. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, nach der die Säurezentrendichte nicht linear mit der Sulfatbeladung skaliert. Vielmehr ist diese abhängig von einer Vielzahl an Parametern wie z.B. Oberfläche, Kristallphase des Zirkoniumdioxids^[149] und Art der Bindung der Sulfatgruppen an der Trägeroberfläche^[150] (vgl. Kapitel 2.4.2.4).

Tabelle 5.5: N_2 -BET-Oberflächen und Säurezentrendichten der in dieser Arbeit untersuchten sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren.

Katalysator	$A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Säurezentrendichte / mmol g^{-1}		
		Lewis-	Brønsted-	gesamt
$\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$	118	0,056	0,101	0,157
$\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-10,0 gew.}\%$	133	0,058	0,102	0,160

Ein bekanntes Problem bei sulfatiertem Zirkoniumdioxid ist der Austrag von Schwefel bei erhöhten Temperaturen. Das Sulfat zersetzt sich abhängig von der Oberflächenspezies thermisch zu SO_2 und SO_3 und könnte sich folglich beim Einsatz in einem Dual-Layer auf dem nachfolgenden Silberkatalysator ablagern und diesen womöglich deaktivieren. Aus diesem Grund wurde die thermische Stabilität der beiden sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren näher untersucht. Dazu wurden die Katalysatoren in Kalzinierschalen in einem Muffelofen jeweils drei Stunden bei einer Temperatur unter synthetischer Luft kalziniert, dann ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenom-

men und mittels ICP-OES der Sulfatgehalt des kalzinierten Katalysators bestimmt. Anschließend wurde dieselbe Probe erneut bei der nächsthöheren Temperatur kalziniert und die Analytik wiederholt.

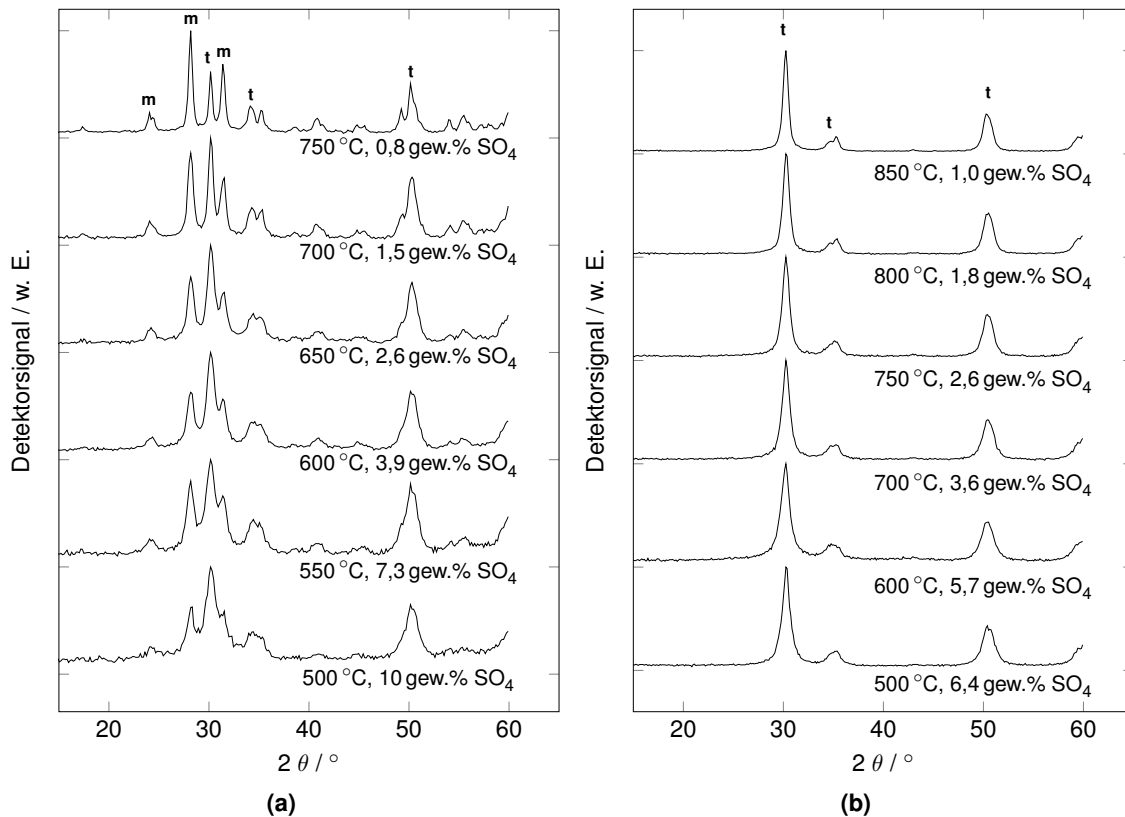


Abbildung 5.33: Röntgenpulverdiffraktogramme von sulfatiertem Zirkoniumdioxid mit einer Sulfatbeladung von (a) 10 gew.% und (b) 6,4 gew.%. Kalzinierungsbedingungen: 3 h bei der jeweils angegebenen Temperatur unter synthetischer Luft. Kristallphasen: m = monoklin, t = tetragonal.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5.33 zusammen mit der jeweiligen Kalzinier-temperatur und der verbliebenen Sulfatbeladung aufgetragen. Wie in Abbildung 5.33 erkennbar ist, unterscheiden sich die beiden sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren erheblich voneinander. In Abbildung 5.33a sind die Diffraktogramme des selbst hergestellten Katalysators dargestellt. Der Katalysator zeigt sowohl Reflexe der monoklinen als auch der tetragonalen Phase des Zirkoniumdioxids. Mit steigender Kalzinier-temperatur ist nicht nur erkennbar, dass die Sulfatbeladung abnimmt, sondern auch, dass die Schärfe der einzelnen Reflexe zunimmt. Dies kann durch einen Anteil an amorphem ZrO₂ bedingt sein. Dieses könnte mit zunehmender Kalzinier-dauer und vor allem auch Kalzinier-temperatur in die beobachteten Kristallphasen umgewandelt werden. So ist, unter den hier untersuchten Bedingungen, die monokline Phase die thermodynamisch stabilste Phase, während die tetragonale Phase bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C die

thermodynamisch stabilere Phase darstellt.^[148] Da jedoch die tetragonale Phase besonders bei den niedrigeren Kalzinertemperaturen zu dominieren scheint (siehe Abbildung 5.42a)), ist davon auszugehen, dass die Bildung der tetragonalen Phase kinetisch bevorzugt ist und diese anschließend in die thermodynamisch stabilere monokline Phase umgewandelt wird.

Im Gegensatz zur Mischphase des $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-10,0 gew.}\%$ weist der $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ ausschließlich Reflexe von tetragonalem ZrO_2 auf (vgl. Abbildung 5.33b). Auch das konsekutive Kalzinieren bei Temperaturen von bis zu $850\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu keiner erkennbaren Phasenumwandlung von tetragonal nach monoklin. Mögliche Ursachen dafür könnten eine abweichende Syntheseroute, auf Aluminium basierende Binder oder Promotoren sein, die eine Phasenumwandlung inhibieren. Ein weiterer Unterschied zwischen den Katalysatoren ist, dass nach einer Kalzinierung bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ die Sulfatbeladung des selbst synthetisierten Katalysators von $10\text{ gew.}\%$ um $61\text{ }\%$ auf $3,9\text{ gew.}\%$ zurückging. Der $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ -Katalysator hingegen wies nur einen Sulfatrückgang von $6,4\text{ gew.}\%$ um $11\text{ }\%$ auf $5,7\text{ gew.}\%$ auf.

Die Kalzinierversuche wurden aufeinanderfolgend und mit Unterbrechungen für die Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen durchgeführt. Dabei wurden die Katalysatoren zwar mit synthetischer Luft überströmt, aber nicht gleichmäßig durchströmt. Aus diesem Grund wurden die Versuche mittels temperaturprogrammierter Desorption erneut durchgeführt. Dazu wurden die Katalysatoren unter Heliumfluss mit $2\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ auf $180\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und für 30 Minuten gehalten. Anschließend wurde eine Temperaturrampe mit $5\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die Desorbgramme sind in Abbildung 5.34 gezeigt, wobei sich für beide Katalysatoren prinzipiell ein ähnlicher Verlauf erkennen lässt. Bis $180\text{ }^\circ\text{C}$ ist zuerst ein Anstieg zu beobachten, gefolgt von einem steilen Abfallen des Detektorsignals. Dies ist auf die Desorption von Wasser zurückzuführen. Anschließend ist ein kleines und breites Desorptionssignal zwischen $250\text{ }^\circ\text{C}$ und $500\text{ }^\circ\text{C}$ erkennbar, was vermutlich ebenfalls desorbierendem Wasser zugeordnet werden kann, da die Katalysatoren synthesebedingt bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ kalziniert wurden. Bei ca. $580\text{ }^\circ\text{C}$ kann wieder ein vergleichsweise kleines Desorptionssignal beobachtet werden, bevor ab etwa $650\text{ }^\circ\text{C}$ für den $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-10,0 gew.}\%$ und etwa $700\text{ }^\circ\text{C}$ für den $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ das größte Signal sichtbar ist.

Da mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) nur eine Veränderung der Zusammensetzung des Gasstroms beobachtet werden kann und keine Identifizierung der Verbindungen möglich ist, wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass die beiden Signale bei ca. $580\text{ }^\circ\text{C}$ und $\geq 650\text{ }^\circ\text{C}$ den Schwefelaustrag beschreiben. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Kalzinierexperimenten in Kombination mit der Sulfatgehaltbestimmung in Abbildung 5.33, da dort erkennbar ist, dass der Sulfatgehalt des Katalysators ab einer Kalzinertemperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ abnimmt. Die in Abbildung 5.34 klar trennbaren Signale bei den beiden Temperaturen oberhalb von $500\text{ }^\circ\text{C}$ legen daher nahe, dass es mindestens zwei unterschiedliche Spezies von Sulfat auf der Oberfläche des sulfatierten ZrO_2 gibt. Diese Beobachtungen decken sich gut mit der Literatur, in der mindestens

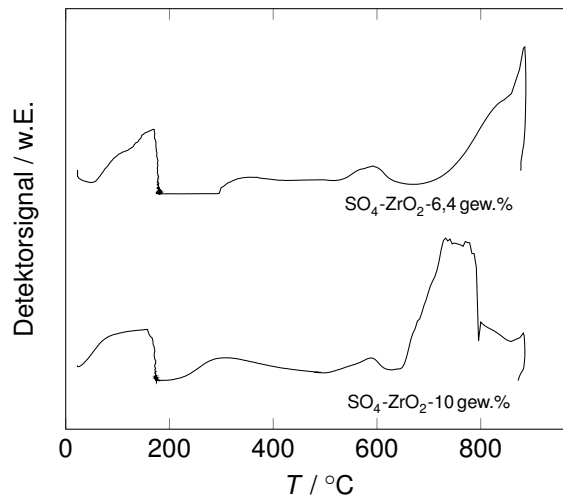


Abbildung 5.34: Desorbogramme der sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren unter Helium als Trägergas.

zwei unterschiedlich koordinierte Sulfatspezies beschrieben sind.^[150;207] Des Weiteren zeigen diese Experimente deutlich, dass für eine mögliche Regeneration der Katalysatoren die Temperatur ein entscheidender Faktor ist. So führen Regenerationstemperaturen von über 500 °C zu einem Verlust an Sulfat und damit zu einem Austrag an sauren Zentren, die für die Dehydratisierung entscheidend sind.

Obwohl die Katalysatoren große Ähnlichkeit in ihrer Oberfläche und ihren Desorbogrammen aufweisen, unterscheiden sie sich in ihrer katalytischen Aktivität in der Ethanoldehydratisierung deutlich. Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und einer *GHSV* von 14000 h⁻¹ zeigten zwar beide Katalysatoren den erforderlichen Ethanolvollumsatz und dabei keine Oxidationsreaktionen. Der Katalysator mit der geringeren Sulfatbeladung zeigte jedoch eine deutlich geringere Desaktivierung. In Abbildung 5.35 sind die Umsatzgradverläufe des Ethanols gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass der SO₄-ZrO₂-6,4 gew.% -Katalysator 43 h Ethanol mit $\geq 99,5\%$ umsetzt, wohingegen das SO₄-ZrO₂-10,0 gew.% keine 10 h mit diesem Ethanolumsatzgrad erreicht. Es ist zudem erkennbar, dass die Trajektorie der Desaktivierung anfangs deutlich steiler ist als für den SO₄-ZrO₂-6,4 gew.%-Katalysator.

Obwohl der SO₄-ZrO₂-10,0 gew.%-Katalysator eine mehr als 50 % höhere Sulfatbeladung aufweist, desaktiviert dieser deutlich früher und schneller als der SO₄-ZrO₂-6,4 gew.%-Katalysator. Das schnellere Desaktivieren kann dabei durch zwei Ursachen begründet sein. Zum einen durch eine mögliche geringere Anzahl zugänglicher aktiver Zentren und zum anderen durch eine schnellere Desaktivierung ebendieser. Wie zuvor in Tabelle 5.5 gezeigt, weisen die Katalysatoren identische Säurezentrendichten auf, weshalb für die durch Säurezentren katalysierte Ethanoldehydratisierung von einer identischen Anzahl aktiver Zentren ausgegangen werden kann. Folglich ist von einer höheren Desaktivierungsrate pro aktivem Zentrum des SO₄-ZrO₂-10,0 gew.%-Katalysators

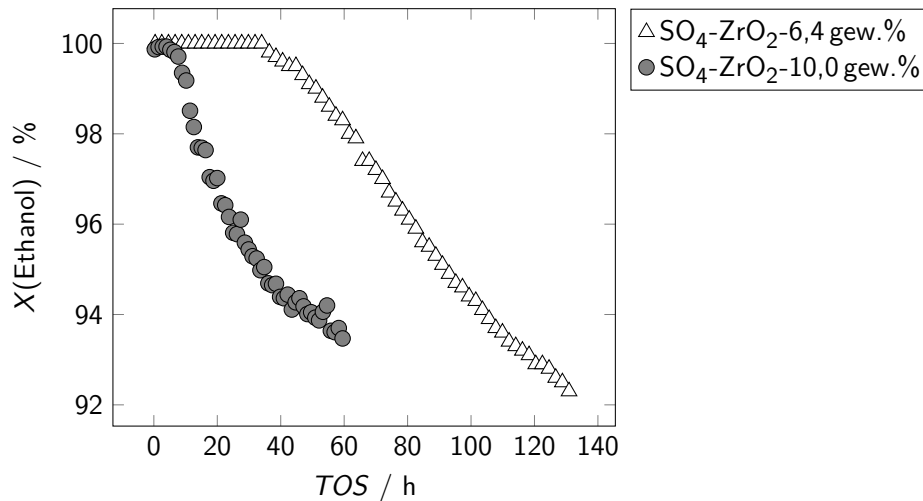


Abbildung 5.35: Verlauf des Ethanolumsatzgrades mit der Reaktionsdauer zum Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und einer *GHSV* von 14000 h⁻¹.

auszugehen. Die schnellere Katalysatordesaktivierung entspricht einer steileren Trajektorie in Abbildung 5.35. Damit zeigen die Messungen, dass die Art und die Anzahl der aktiven sauren Zentren des sulfatierten Zirkoniumdioxids eine komplexe Abhängigkeit von der Sulfatbeladung besitzen. Da der SO₄-ZrO₂-6,4 gew.-%-Katalysator als der deutlich aktivere Katalysator ermittelt wurde, wird dieser in der folgenden Arbeit weiter untersucht.

Für die sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren konnten Standzeiten von über 40 h mit den hier gewählten Bedingungen erreicht werden. Damit sind die Standzeiten jedoch sehr weit hinter den Standzeiten des Ethenepoxidierungskatalysators von 2 Jahren bis 5 Jahren^[2] zurück. Da aus diesem Grund eine Katalysatorregeneration unerlässlich scheint, wurde diese für den SO₄-ZrO₂-6,4 gew.-%-Katalysator untersucht. Dabei wurde analog zu den Untersuchungen der Regenerierbarkeit der STA-Katalysatoren vorgegangen. Bei den Experimenten zur Regeneration des SO₄-ZrO₂-6,4 gew.-%-Katalysators wurde die CO₂-Entwicklung mittels GC verfolgt. Mit einer Auflösung von einer Messung alle sechs Minuten konnte so die Totaloxidation der Kohlenstoffablagerungen verfolgt werden.

Voruntersuchungen von verkoktem sulfatierten Zirkoniumdioxid zeigten, im Gegensatz zu den verkokten STA-Katalysatoren, eine deutliche Wärmeentwicklung bei der Regeneration. Daher wurde der Katalysator nicht unter synthetischer Luft, sondern unter Stickstoff auf die jeweilige Regenerationstemperatur aufgeheizt. Anschließend wurde der Stickstoffstrom langsam so lange durch eine synthetische Luft ersetzt, sodass keine Temperaturerhöhung beobachtet werden konnte, bis der Katalysator letztendlich mit einem Gesamtvolumenstrom von 50 mL min⁻¹ bestehend aus synthetischer Luft durchströmt wurde. Die Regeneration wurde in 50 °C Schritten zwischen

5.4 Untersuchungen zur Ethanoldehydratisierung

350 °C und 450 °C durchgeführt. Dabei wurde von der niedrigsten zur höchsten Regenerationstemperatur mit je einer Wiederholung nacheinander am gleichen Katalysator getestet. Da der Katalysator nach jeder Regeneration immer unter identischen Reaktionsbedingungen getestet werden sollte, bestand keine Möglichkeit den regenerierten Katalysator analytisch zu untersuchen. Interessant wären neben eventuell verbleibendem Kohlenstoff nach der Regeneration Veränderungen in der Sulfatbeladung. In Abbildung 5.36 sind die Ethanolumsatzgrade gegen die Reaktionsdauer der katalytischen Messungen des frischen $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ -Katalysators sowie nach den jeweiligen Regenerationen gezeigt.

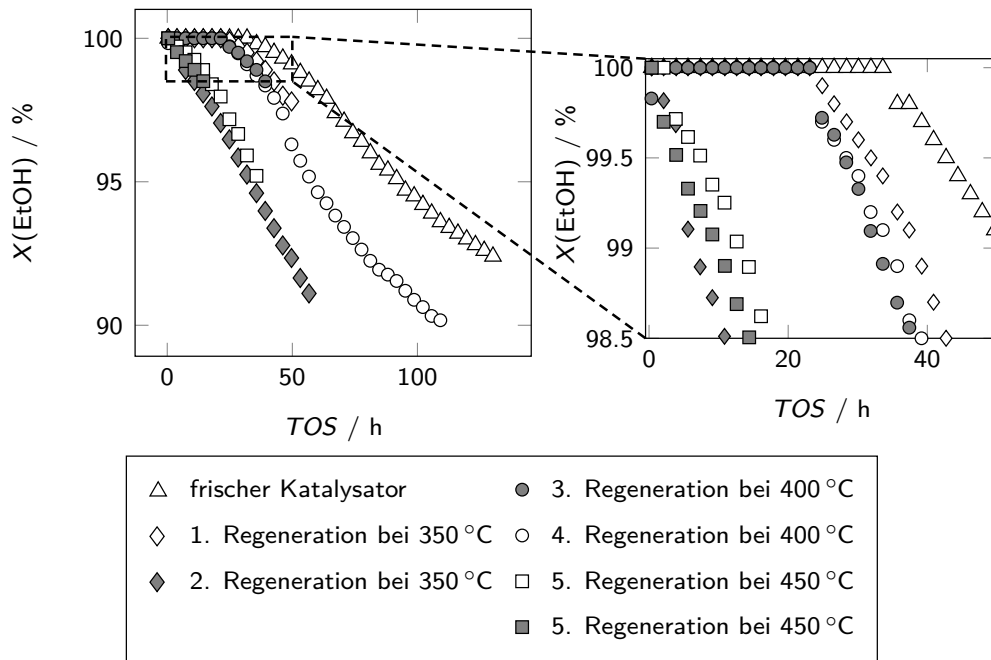


Abbildung 5.36: Ethanolumsatzgrades in Abhängigkeit der Reaktionszeit von frischem sulfatierten Zirkoniumdioxid (6,4 gew.%) sowie nach einer Regeneration bei unterschiedlicher Temperatur unter synthetischer Luft. Die rechte Abbildung stellt den umrahmten Bereich der linken Abbildung vergrößert dar.

In Abbildung 5.36 sind die katalytischen Ergebnisse der Ethanoldehydratisierung nach den jeweiligen aufeinanderfolgenden Regenerationsexperimenten gezeigt. Der frische Katalysator, der auch in Abbildung 5.35 gezeigt ist, zeigt die höchste Standzeit bei Ethanolvollumsatz. Die Messung, die darauf nach der ersten Regeneration bei 350 °C durchgeführt wurde, zeigt die zweithöchste Standzeit bei Ethanolvollumsatz, was besonders aus der vergrößerten Darstellung rechts erkennbar ist. Der Abbruch der Messungen und die Wiederholung der Regeneration bei 350 °C führte jedoch zu einem sehr schnellen Rückgang des Ethanolumsatzgrades. Eine mögliche Erklärung könnte eine nur unvollständige Regeneration sein, sodass 350 °C als Reaktionstemperatur für die Entfernung aller Kohlenstoffablagerungen nicht ausreicht. Diese These wird durch die dar-

auffolgenden Regenerationsexperimente bei 400 °C gestützt. Sowohl die erste als auch die zweite Regeneration bei dieser Temperatur erhöhten die Standzeit auf über 28 h, was dem Wert der ersten Regeneration bei 350 °C entspricht.

Da beide katalytischen Messungen nach der Regeneration bei 400 °C identische Trajektorien aufweisen, scheint diese Temperatur für eine Regeneration des $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ -Katalysators unter den hier gewählten Bedingungen ein Optimum zu sein. Dies legt nahe, dass das sulfatierte Zirkoniumdioxid bei einer Verwendung als Ethanoldehydratisierungskatalysator regeneriert werden könnte. Da durch die Katalysatorregeneration die Umsatzgrad-Reaktionsdauer-Trajektorie des frischen Katalysators jedoch nicht wieder erreicht werden konnte, war die Regeneration nicht vollständig. Als mögliche Ursachen kommen dafür beispielsweise verbleibende Kohlenstoffablagerungen auf dem Katalysator durch zu geringe Regenerationstemperaturen und eine Zersetzung der katalytisch aktiven Sulfatspezies des Katalysators infrage. Durch eine weitere Steigerung der Regenerationstemperatur auf 450 °C konnte keine weitere Verbesserung der Regenerierbarkeit erreicht werden. Im Gegenteil, die Katalysatoraktivität nach den beiden Regenerationen bei 450 °C ist vergleichbar mit der zweiten Regeneration bei 350 °C. Dies legt eine irreversible Desaktivierung des $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ -Katalysators nahe.

Ziel war es zu zeigen, dass das als Dehydratisierungskatalysator eingesetzte $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ prinzipiell regenerierbar ist. Es konnte zwar keine vollständige Regeneration des Katalysators erreicht werden, allerdings erlaubte die Regeneration bei 400 °C zumindest zwei Zyklen mit der gleichen Standzeit. Hier muss zukünftig geprüft werden, wie viele Regenerationszyklen bei 400 °C möglich sind. Es kann festgestellt werden, dass der $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ -Katalysator deutlich besser regenerierbar ist als die STA-Katalysatoren. Des Weiteren muss an dieser Stelle beachtet werden, dass der Katalysator bei den Regenerationsversuchen länger betrieben wurde als dies im Dual-Layer möglich wäre. Im Dual-Layer darf kein Ethanol durchbruch erfolgen, da dies sonst zu einer Inhibierung des Silberkatalysators führen würde. Ein Rückgang des Ethanolumsatzgrades am Dehydratisierungskatalysators auf 95 % oder gar 90 %, wie das in den Regenerierungsversuchen der Fall war, würde den Silberkatalysator mit Ethanol belasten und dadurch die Ethenepoxidierung unterdrücken (vgl. Kapitel 5.3.2.2). Aus diesem Grund müsste der Dehydratisierungskatalysator bereits deutlich früher regeneriert werden, wodurch die Menge der Kohlenstoffablagerung geringer wäre. Zudem ist es naheliegend, dass sich durch geringere Verkokungszeiten und geringere Mengen an Koks auch die Art der Kohlenstoffablagerungen unterscheidet. So ist davon auszugehen, dass mit zunehmendem Verkokungsgrad „härterer“ Koks (*hard coke*) entsteht, der im Allgemeinen schwerer zu entfernen ist. Weitergehende Untersuchungen zur Regeneration des Katalysators sind für eine technische Realisierung des Dual-Layer-Konzepts zwar unerlässlich, hätten den Rahmen dieser Arbeit jedoch gesprengt.

5.4.6 Vergleich der sauren Katalysatoren hinsichtlich ihrer Standzeiten

In Kapitel 5.4 wurden unterschiedliche, saure Katalysatoren hinsichtlich ihrer Eignung für die Dehydratisierung von Ethanol im Rahmen des Dual-Layer-Konzepts untersucht. Die speziellen Anforderungen, wie Ethanolvollumsatz, eine niedrige Selektivität gegenüber C_3 und höheren Olefinen, eine lange Standzeit der Katalysatoren sowie eine unbedingt erforderliche Redoxinaktivität gegenüber Ethanol und Ethen, haben dazu geführt, dass Katalysatoren mit stark unterschiedlichen Eigenschaften und katalytischem Verhalten getestet wurden. Neben den mikroporösen Materialien, zu denen die H-ZSM-5-Zeolithe und der H-SAPO-34 gehören, wurden nicht-mikroporöse Katalysatoren wie die geträgerte Wolframatokieselsäure und das sulfatierte Zirkoniumdioxid untersucht. Das sulfatierte ZrO_2 unterscheidet sich zudem von den übrigen Katalysatoren, da dieser Katalysator als einziger signifikante Mengen an Lewisäurezentren aufweist (vgl. Tabelle 5.5). Für einen Vergleich der Katalysatoren sind deren Ethanolumsatzgrade bei einer Reaktionstemperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ und einer $GHSV$ von 14000 h^{-1} gegen die Reaktionsdauer in Abbildung 5.37 aufgetragen. Da der H-SAPO-34 keinen Ethanolvollumsatz unter diesen Reaktionsbedingungen erreichte, ist dieser hier nicht mehr aufgeführt.

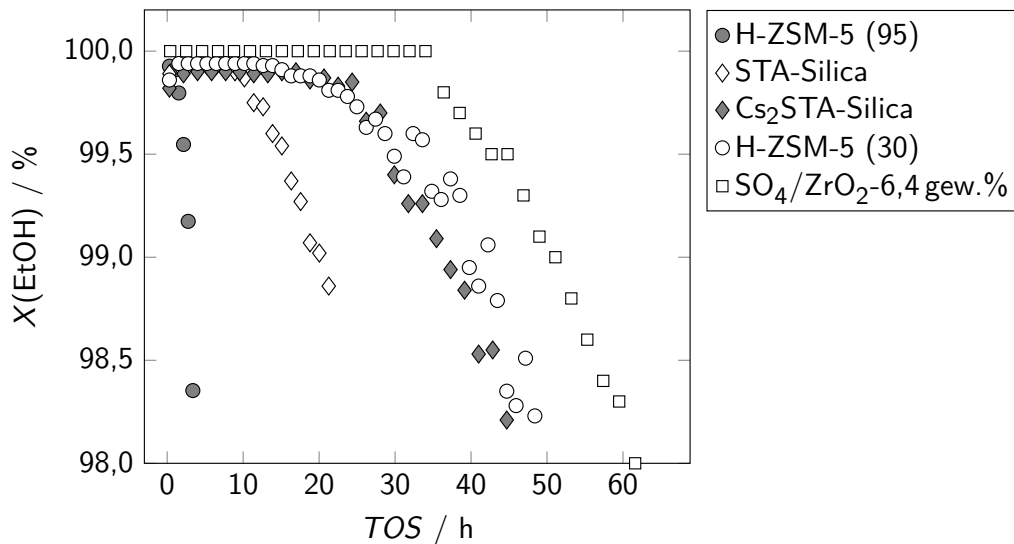


Abbildung 5.37: Ethanolumsatzgrade der unterschiedlichen Dehydratisierungskatalysatoren in Abhängigkeit der Reaktionsdauer. Reaktionstemperatur = $250\text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 14000\text{ h}^{-1}$.

In Abbildung 5.37 sind die Daten des Desaktivierungsverhaltens der Dehydratisierungskatalysatoren gegenübergestellt. Dieser Vergleich fasst zusammen, was in den vorherigen Kapiteln bereits diskutiert wurde. Der H-ZSM-5 (30) desaktiviert langsamer als der H-ZSM-5 (95) und die mit Cäsiumhydroxid beladene Wolframatokieselsäure $Cs_2H_2W_{12}SiO_{40}$ erreicht eine längere Standzeit als das Ausgangsmaterial mit 36 gew.% STA (STA-Silica). Es ist ebenfalls erkennbar, dass der SO_4 - ZrO_2 -6,4 gew.%-Katalysator das Ethanol am längsten vollständig umsetzen kann.

Auch wenn die Vergleiche zwischen den ZSM-5-Katalysatoren oder den STA-Katalysatoren untereinander bereits an früherer Stelle (vgl. Abbildung 5.27) diskutiert wurden, erlaubt Abbildung 5.37 nun den Vergleich aller Katalysatoren unter den selben Reaktionsbedingungen. Im direkten Vergleich der Abbildungen 5.27 und 5.37 fällt auf, dass der STA-Silica-Katalysator, obwohl dieser der deutlich aktivere Katalysator ist, eine geringere Standzeit als der H-ZSM-5 (30) erreicht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die in Abbildung 5.27 gezeigten Messungen zum Vergleich der Katalysatoraktivität nach wenigen Stunden Reaktionszeit abgebrochen wurden, weshalb keine Desaktivierung beobachtet wurde. Dies bestätigt die Aussage aus Kapitel 5.4.4, dass die Standzeit der Katalysatoren mit Ethanolvollumsatz nicht zwangsläufig deren Aktivität widerspiegelt.

Für einen übersichtlicheren Vergleich sind in Tabelle 5.6 die Standzeiten der Katalysatoren mit einem Ethanolumsatzgrad von $\geq 99,5$ gew.% gezeigt. Zusätzlich sind die N_2 -BET-Oberfläche, die Säurezentrendichte und die Anzahl der Säurezentren im Reaktor während der Reaktion aufgeführt.

Tabelle 5.6: Vergleich der Ethanoldehydratisierungskatalysatoren hinsichtlich spezifischer Oberfläche, Säurezentrendichte, der Anzahl der Säurezentren im Reaktor während der Reaktion und der Standzeit des Katalysators bei Ethanolumsatzgraden größer 99,5 % aus Abbildung 5.37.

Katalysator	A_{BET} / $m^2 g^{-1}$	Säurezentrendichte / $mmol g^{-1}$	Säurezentren im Reaktor / μmol	TOS bei X $\geq 99,5$ %/ h
H-ZSM-5 (30)	408	0,348	58,8	31,8
H-ZSM-5 (95)	420	0,140	22,5	2,2
STA-Silica	123	0,365	78,1	14,5
Cs_2 STA-Silica	146	0,183 ¹⁾	38,3	28,7
SO_4 -ZrO ₂ -6,4 gew.%	133	0,158 ²⁾	57,4	44,1

¹⁾rechnerisch bestimmt über die Beladung mit CsOH der STA-Silica

²⁾Summe aus Lewis- und Brønstedsäurezentren

Aus Tabelle 5.6 geht hervor, dass für die Standzeit für Ethanolumsatzgrade $\geq 99,5$ % nicht die absolute Menge der Säurezentren im Reaktor alleine entscheidend ist. So weist der STA-Silica Katalysator mit der höchsten Anzahl an Säurezentren im Reaktor nur eine mittlere Katalysatorstandzeit mit den hohen Ethanolumsatzgraden auf. Durch Neutralisation der Hälfte der Protonen des STA-Silica Katalysators mit Cäsiumhydroxid und die damit einhergehende Halbierung der Säurezentren, konnte die Standzeit des Katalysators ausgehend von 14,5 h beinahe verdoppelt werden. Dieser Effekt kann nicht durch die vergleichsweise nur geringfügige Vergrößerung der BET-Oberfläche (um 18 %) erklärt werden, wie die Aktivitätssteigerung in der Literatur teilweise begründet wird.^[126;136;138;206] Die TOS von 28,7 h mit $\geq 99,5$ % Ethanolumsatzgrad, die für die Cs_2 STA-Silica beobachtet wurde, liegt nur etwa 10 % unter der des mikroporösen H-ZSM-5 (30), bei welchem jedoch über 50 % mehr Säurezentren im Reaktor vorhanden waren. Und obwohl der

$\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$ -Katalysator eine beinahe identische Anzahl an Säurezentren im Reaktor aufwies wie der H-ZSM-5 (30), erreichte dieser noch einmal eine um 38 % höhere Standzeit.

Der H-ZSM-5 (95), der mit einer Standzeit von 2,2 h mit dem hohen Ethanolumsatzgrad lediglich knapp 7 % der Standzeit des H-ZSM-5 (30) erreicht, weist jedoch immerhin 38 % von dessen Säurezentren auf. Diese Diskrepanz kann auf die unterschiedlichen Partikelgrößen (vgl. Tabelle 5.3) der beiden Zeolithe zurückgeführt werden. So können die mikroporösen Katalysatoren neben der Blockierung einzelner Zentren auch dadurch desaktivieren, indem Kohlenstoffablagerungen zu einem Porenverschluss führen. Es gilt dabei, dass je größer die Primärpartikel sind, desto schwerwiegender wirken sich diese Porenverschlüsse aus. Der Grund dafür ist, dass wenige große Partikel eine insgesamt geringere Anzahl an Poren aufweisen als viele kleinere Partikel. Deshalb führt ein Porenverschluss bei großen Primärpartikeln dazu, dass ein größeres Porenvolumen der Reaktion unzugänglich wird. Da die Säurezentren hauptsächlich in den Poren der Zeolithe lokalisiert sind, sind damit die aktiven Zentren des Katalysators nicht notwendigerweise desaktiviert, aber unzugänglich für die Reaktanten, was makroskopisch den gleichen Effekt hat: der Umsatzgrad sinkt.

Stofftransportlimitierung ist ein weiterer Effekt, der auftreten kann. Zwar konnte durch die Erfüllung des WEISZ-PRATER-Kriteriums (vgl. Tabelle 5.3) für die frischen H-ZSM-5-Zeolithe gezeigt werden, dass eine Diffusionslimitierung unwahrscheinlich ist, jedoch verengen Kohlenstoffablagerungen die Poren, bevor es zu einem Porenverschluss kommt. Offensichtlich wird die Diffusion durch eine Verengung der Poren eingeschränkt, woraus ein kleinerer effektiver Diffusionskoeffizient resultiert und eine Diffusionslimitierung wahrscheinlicher wird. Da im WEISZ-PRATER-Kriterium der Partikelradius quadratisch eingeht (vgl. Gleichung 4.9) gilt, je kleiner die Primärpartikel, desto geringer die Wahrscheinlichkeit für eine Diffusionslimitierung. Deshalb ist eine Diffusionslimitierung für den H-ZSM-5 (95) aufgrund seiner sehr viel größeren Primärpartikel (vgl. Tabelle 5.3) wahrscheinlicher als für den H-ZSM-5 (30).

An dieser Stelle kann festgehalten werden, dass die hier untersuchten Katalysatoren die in Kapitel 5.2 formulierten Anforderungen für das Dual-Layer-Konzept erfüllen. Dazu zählen die Redoxinaktivität gegenüber Ethanol, das Erreichen des Ethanolvollumsatzes und hohe Selektivitäten an Ethen. Verglichen mit dem silberbasierten Ethenepoxidierungskatalysator weisen die Ethanoldehydratisierungskatalysatoren eine offensichtlich rasche Desaktivierung und dadurch bedingt einen Rückgang des Ethanolumsatzgrades auf. Dies stellt die einzige klare Abweichung von den Anforderungen an den Dehydratisierungskatalysator für das Dual-Layer-Konzept dar und könnte zu Problemen in der technischen Anwendung führen. Zugleich wurden in diesem Kapitel allerdings auch höhere Konzentrationen des Ethanols gewählt, die deutlich über der des Dual-Layers liegen. Dadurch sollten mögliche Nebenprodukte besser detektiert werden können. Im folgenden Kapitel wurden daher Reaktionsbedingungen gewählt, die denen des Dual-Layer-Konzepts entsprechen.

5.5 Untersuchungen im Dual-Layer

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Untersuchungen wurden alle mit hohen Konzentrationen an Ethanol (5 Vol.%) und Sauerstoff (5 Vol.%) durchgeführt. Dies war notwendig, um einerseits die notwendige analytische Genauigkeit für Nebenprodukte gewährleisten zu können und andererseits, um die Katalysatoren auf deren Redoxaktivität zu untersuchen. Dadurch konnten eine Reihe von Dehydratisierungskatalysatoren gefunden werden, welche die in Kapitel 5.2 formulierten Anforderungen für das Dual-Layer-Konzept erfüllen. In diesem Kapitel werden die Dehydratisierungskatalysatoren zuerst unter den für das Dual-Layer notwendigen Reaktionsbedingungen separat getestet und anschließend zusammen mit einem Silberkatalysator in einer Dual-Layer-Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol eingesetzt. Aus diesem Grund wurden die im Folgenden gezeigten Messungen entweder mit den Standard-Epoxidierungsbedingungen (30,0 Vol.% Ethen und 8,0 Vol.% O₂) oder mit den Dual-Layer-Bedingungen (29,4 Vol.% Ethen, 0,6 Vol.% Ethanol und 8,0 Vol.% O₂) durchgeführt.

5.5.1 Vortests der Dehydratisierungskatalysatoren unter Standard-Epoxidierungsbedingungen und Dual-Layer-Bedingungen

Die Feedzusammensetzungen bei den Dehydratisierungsuntersuchungen mit 5 Vol.% Ethanol (siehe Kapitel 5.4) und bei den Dual-Layer-Untersuchungen mit 0,6 Vol.% Ethanol, aber zusätzlichen 29,4 Vol.% Ethen unterscheiden sich erheblich. Dabei ist die unter Dual-Layer-Bedingungen zugeführte Ethanolmenge etwa um den Faktor acht geringer als bei den Dehydratisierungsuntersuchungen. Dadurch scheint die Vermutung naheliegend, dass durch die geringere Ethanolkonzentration unter Dual-Layer-Bedingungen signifikant höhere Standzeiten erreicht werden können als dies für die Dehydratisierungsuntersuchungen in Abbildung 5.37 dargestellt ist. Allerdings handelt es sich bei der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen um eine Gleichgewichtsreaktion und im Dual-Layer werden 29,4 Vol.% des Reaktionsprodukts im Feed eingesetzt. Dies hat einen signifikanten Einfluss auf die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion. Der thermodynamische Gleichgewichtsumsatzgrad kann nach Gleichung 4.12 für die unterschiedlichen Konzentrationen der Reaktanten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur berechnet werden. In Abbildung 5.38 sind die thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzgrade für beide Reaktionsbedingungen dargestellt. Es ist deutlich ersichtlich, dass die Single-Layer-Bedingungen der Ethanoldehydratisierung mit 5 Vol.% Ethanol im Feed bei bereits deutlich niedrigeren Reaktionstemperaturen den Gleichgewichtsumsatzgrad von $X_{\text{GGW}} = \geq 99,5\%$ erreichen. So wird dieser schon ab 160 °C erreicht. Unter Dual-Layer-Bedingungen wird dieser erst bei Reaktionstemperaturen von 220 °C erreicht.

In Kapitel 5.3.2.2 wurde die vom Silberkatalysator bei der Ethenepoxidierung tolerierte Ethanolmenge, bei der noch kein Verlust an Ethylenoxidselektivität auftritt, zu 250 ppm bestimmt. Bei einem Ethanolanteil im Feed des Dual-Layers von 0,6 Vol.% erfordert dies einen Ethanolumsatz-

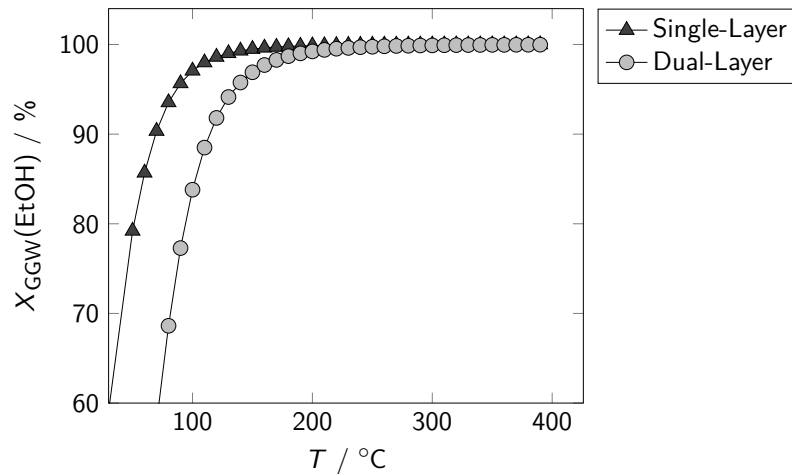


Abbildung 5.38: Thermodynamische Gleichgewichtsumsatzgrade von Ethanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für 5,0 Vol.% EtOH (Single-Layer) und 29,4 Vol.% Ethen mit 0,6 Vol.% EtOH (Dual-Layer).

grad von mindestens 95,8 %. Dies setzt eine Reaktionstemperatur von mindestens 140 °C voraus. Allerdings gilt dies nur für den Fall, dass das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht erreicht wird. Dies wäre aber nur bei immens hohen Verweilzeiten der Fall, was techno-ökonomisch keinen Sinn ergibt. Die kinetische Limitierung bedingt somit, dass die Reaktionstemperatur höher als die thermodynamisch notwendige Temperatur gewählt werden muss.

Wird zudem von höheren Ethenumsatzgraden am Silberkatalysator als die für das Dual-Layer-Konzept in Kapitel 5.2 beispielhaft angedachten 2 % ausgegangen, muss mehr Ethanol im Feed vorhanden sein. Durch eine größere Menge an Ethanol im Feed wird die Kurve des Gleichgewichtsumsatzgrades weiter zu höheren Reaktionstemperaturen verschoben. Das selbe gilt auch bei zusätzlichem Wasser im Feed, das in geringen Mengen aus der Produktaufreinigung und der CO₂-Entfernung aus dem Kreisgas stammen kann. Damit ist es für das Dual-Layer-Konzept ratsam Reaktionstemperaturen über 200 °C zu wählen. Nicht berücksichtigt wurden an dieser Stelle weitere mögliche Reaktionen von Ethanol wie die Bildung höherer Olefine. Diese Reaktionen können ebenfalls eine Auswirkung auf die tatsächliche Lage des Reaktionsgleichgewichts haben.

Der Vergleich der Dehydratisierungskatalysatoren in Kapitel 5.4.6 zeigte, dass sich diese grundlegend unterscheiden. Neben der Desaktivierung der Dehydratisierungskatalysatoren ist die Bildung der höheren Olefine als Nebenprodukte ebenfalls ein wichtiger Parameter, da diese die Epoxidierung von Ethen inhibieren. Auch wenn die gebildete Menge der Olefine bei der Ethanoldehydratisierung bereits in Kapitel 5.4.6 hätte verglichen werden können, ist für die Etheneoxidierung die Olefinmenge unter Epoxidierungs- bzw. Dual-Layer-Bedingungen entscheidend. Aus diesem Grund wurden vor der eigentlichen Untersuchung im Dual-Layer die unterschiedlichen Dehydratisierungskatalysatoren unter Epoxidierungs- und Dual-Layer-Bedingungen getestet. Dazu wurden die Katalysatoren bei einer *GHSV* von 7000 h⁻¹ und einer Reaktionstemperatur von

230 °C zum einen dem ethanolfreien Standard-Epoxidierungsfeed (30,0 Vol.% Ethen, 8,0 Vol.% O₂) und zum anderen dem Dual-Layer-Feed (29,4 Vol.% Ethen, 0,6 Vol.% EtOH, 8,0 Vol.% O₂) ausgesetzt. Der Anteil höherer Olefine im Produktgasstrom ist für die einzelnen Messungen in Abbildung 5.39 gezeigt. Die dargestellten Olefinmengen wurden nach einer Vorkonditionierungszeit der Katalysatoren von etwa einer bis zwei Stunden über mindestens vier Stunden gemittelt. Die Ergebnisse sind immer paarweise für einen Katalysator dargestellt, wobei der linke der beiden Balken mit der fett gedruckten Beschriftung jeweils die Messung unter Epoxidierungsbedingungen angibt. Der rechte Balken stellt die Ergebnisse mit dem Dual-Layer-Feed dar.

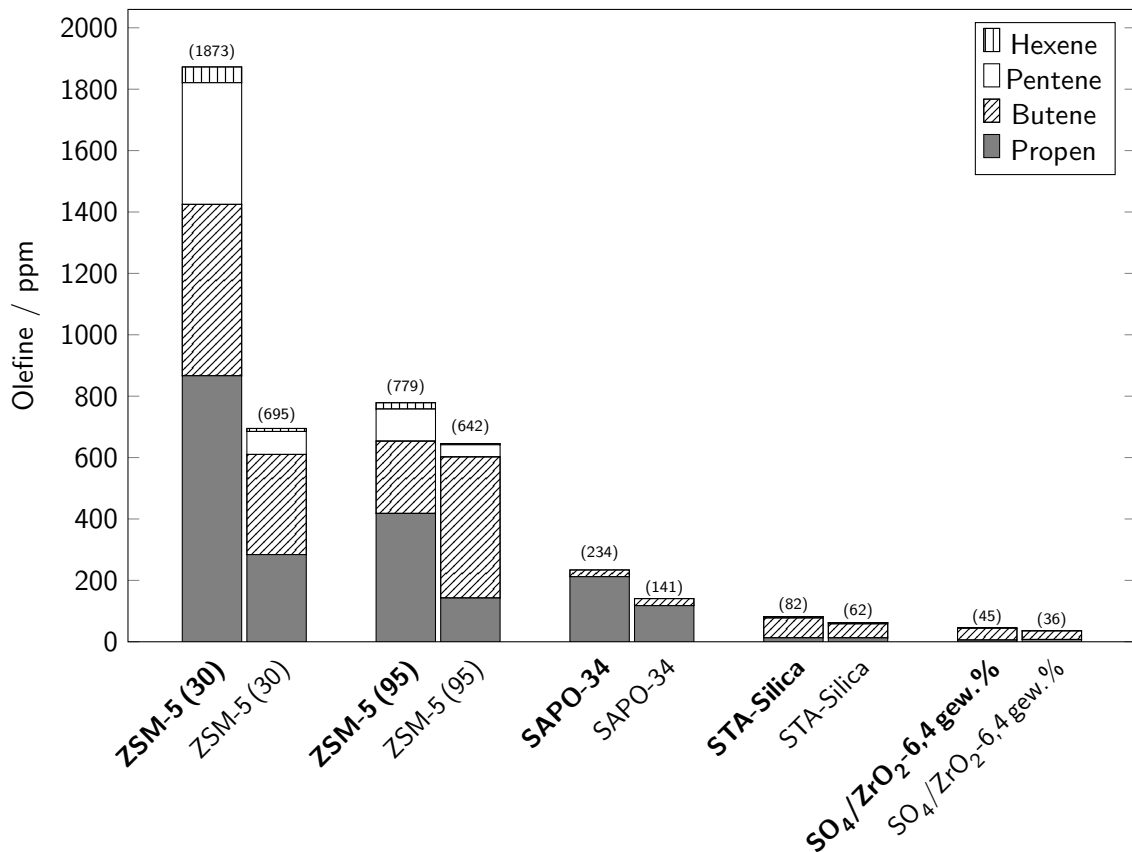


Abbildung 5.39: Mengen an gebildeten höheren Olefinen für die unterschiedlichen Dehydratisierungskatalysatoren. Dargestellt in **fetter** Schrift sind die Ergebnisse der Epoxidierungsbedingungen (Feed: 30,0 vol.% Ethen, 8,0 vol.% O₂) und in normaler Schrift, die der Dual-Layer-Bedingungen (Feed: 29,4 vol.% Ethen, 0,6 vol.% EtOH, 8,0 vol.% O₂).

In Abbildung 5.39 ist erkennbar, dass die Gesamtmenge der höheren Olefine im Produktgasstrom sehr stark mit den unterschiedlichen Katalysatoren variiert. Die Gesamtmenge der Olefine ist zudem immer für den Dual-Layer-Feed geringer als für den Epoxidierungsfeed ohne Ethanol. Ein möglicher Grund dafür könnte die Bildung von Wasser bei der Dehydratisierung von Ethanol sein, das an die Säurezentren der Katalysatoren koordinieren kann, dabei sind die Adsorptions-

konstanten von Wasser umso höher, je stärker ein Säurezentrum ist. Damit würden bevorzugt die Zentren mit einer hohen Säurestärke und damit die besonders aktiven Zentren für die Folgereaktionen des Ethens maskiert. Ein weiterer Grund könnte die Reaktion des gebildeten Wassers mit den für die Ethenfolgereaktion notwendigen Carbokationen sein, was inhibierend gegenüber der Bildung eines Hydrocarbonpools wirken kann, wie aus der Literatur für die MTO-Reaktion bekannt ist.^[208;209] Durch die Inhibierung eines Hydrocarbonpools würden die Folgereaktionen von Ethen am Dehydratisierungskatalysator stark vermindert. Im Produktgasstrom konnten zwar keine Anzeichen für die Bildung von C₃₊-Oxygenaten gefunden werden, allerdings ist auch von einer sehr geringen Konzentration dieser Produkte auszugehen, die eventuell unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten GC-MS liegt. Dies trifft besonders wahrscheinlich zu, da nicht nur von einer einzigen Oxygenatspezies auszugehen ist, sondern von einer Vielzahl möglicher Produkte, was die Detektion der jeweiligen Einzelkomponenten erschwert.

Des Weiteren ist in Abbildung 5.39 zu erkennen, dass die beiden mikroporösen Katalysatoren (ZSM-5 und der SAPO-34) eine höhere Gesamtmenge an Olefinen bilden als die nicht-mikroporösen Katalysatoren (STA und sulfatiertes Zirkoniumdioxid). Eine mögliche Erklärung ist, dass das in den Poren gebildete Ethen wieder aus den Mikroporen herausdiffundieren muss, und dabei mit weiteren Säurezentren in Kontakt kommen kann. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit auf Folgereaktionen des Ethens. Ein starkes Indiz für diese Theorie liefert der Vergleich der beiden H-ZSM-5-Zeolithe, die, verglichen mit den teilweise als Supersäuren eingestuften STA-Katalysatoren und dem sulfatierten Zirkoniumdioxid, eine ähnliche Säurezentrenstärke aufweisen. Der H-ZSM-5 (30) weist dabei eine mehr als doppelt so hohe Säurezentrendichte (0,348 mmol g⁻¹) wie der H-ZSM-5 (95) (0,140 mmol g⁻¹) auf. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit für Folgereaktionen zu den höheren Olefinen am H-ZSM-5 (30) dementsprechend höher, was auch so beobachtet wurde.

Den Erwartungen entsprechend bildet der H-SAPO-34 weniger der C₅- und C₆-Olefine, als die H-ZSM-5-Zeolithe. Dies ist auf die Formselektivität der mikroporösen Katalysatoren zurückzuführen. Da die 8-Ringöffnungen der Chabazitkäfige des SAPO-34 kleiner sind als die 10-Ringporen des ZSM-5 Zeoliths, können zu große Produkte nicht aus den Chabazitkäfigen herausdiffundieren. Dies wurde bereits ausführlich in Kapitel 5.4.3 in Zusammenhang der Olefinbildung bei der Ethanoldehydratisierung in Abbildung 5.26 diskutiert. Somit zeigt sich auch an dieser Stelle, dass der H-SAPO-34 nicht nur aufgrund der Gesamtmenge an unerwünschten höheren Olefinen besser für ein Dual-Layer geeignet wäre als der H-ZSM-5-Zeolith. Es konnte erneut bestätigt werden, dass durch die Formselektivität die Bildung der C₅- und C₆-Olefine, die bei der Epoxidierung besonders stark inhibierend wirken, fast gänzlich unterdrückt wurde. Allerdings konnte der H-SAPO-34 nicht unter der erhöhten Katalysatorbelastung die notwendigen Ethanolumsatzgrade erreichen (vgl. Abbildung 5.37) und wurde daher nicht für weitere Tests berücksichtigt.

Die beiden nicht-mikroporösen Katalysatoren, die auf Silica geträgerte Wolframatokieselsäure (STA-Silica) und das sulfatierte Zirkoniumdioxid, weisen beide eine ähnliche Menge höherer

Olefine im Produktgasstrom auf. Es kann zudem beobachtet werden, dass die beiden Katalysatoren hauptsächlich Butene (C_4) bilden sowie geringe Mengen von Propen (C_3) und nur Spuren der höheren Olefine. Obwohl beide Katalysatoren sehr unterschiedliche Arten von Säurezentren und Säurezentrendichten aufweisen (vgl. Tabellen 5.5 und 5.6), scheinen sie unter Reaktionsbedingungen eine hohe Ähnlichkeit aufzuweisen. Eine mögliche Erklärung liefert das bei der Ethanoldehydratisierung gebildete Wasser, da Wasser bekanntermaßen sowohl die Art der Säurezentren als auch deren Stärke beeinflussen kann.^[150;151] So wurden die Katalysatoren vor der Reaktion nicht unter vermindertem Druck dehydratisiert wie dies zur Charakterisierung der Säurezentren gehandhabt wurde (vgl. Kapitel 4.3.4).

5.5.2 Katalytische Messungen im Dual-Layer

Für die Messungen im Dual-Layer wurden zwei Versuchsanlagen verwendet (siehe Kapitel 4.4). In Versuchsanlage 1 (vgl. Abbildung A.1) wurden die Katalysatorbetten durch eine Lage Quarzwolle separiert zusammen in einem Reaktor eingesetzt und in Versuchsanlage 2 getrennt in zwei unterschiedlichen Reaktoren (vgl. Abbildung 4.1). Im letzteren Fall konnte der Produktgasstrom des Dehydratisierungskatalysators separat analysiert und der auf Silber basierende Ethenepoxidierungskatalysator erst dann zugeschaltet werden, wenn der Produktgasstrom des Dehydratisierungskatalysators die benötigte Zusammensetzung hatte. Für die im nachfolgenden diskutierten Experimente ist jeweils angegeben, ob die Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid in nur einem oder in zwei aufeinanderfolgenden Reaktoren durchgeführt wurde. Für die nachfolgenden katalytischen Messungen wurde immer der Feed für das Dual-Layer bestehend aus 0,6 Vol.% Ethanol, 29,4 Vol.% Ethen und 8,0 Vol.% O_2 verwendet.

5.5.2.1 Verwendung von H-ZSM-5 (30) als Dehydratisierungskatalysator

Der H-ZSM-5 (30) wurde als Dehydratisierungskatalysator zusammen mit dem Silberkatalysator im selben Reaktor in Versuchsanlage 1 eingesetzt. Von beiden Katalysatoren wurde das selbe Katalysatorvolumen verwendet, um für beide Katalysatorbetten identische $GHSV$ von 7000 h^{-1} zu erhalten. Als Reaktionstemperatur wurde 230 °C gewählt. Die erste GC-Messung des Produktgasstroms wurde etwa 5 Minuten nach dem Starten der Reaktion durchgeführt. Der Start der Reaktion erfolgte durch das Umschalten des stationären Feedstroms vom Bypass auf den Reaktor. Da der Reaktor unter Stickstoff aufgeheizt wurde, musste der Stickstoff zunächst durch den Feed verdrängt werden, bevor ein Gasstrom mit konstanter Zusammensetzung an der GC-MS-Analytik ankam. Aus diesem Grund konnten aus dem ersten Chromatogramm keine quantitativen Aussagen bezüglich Umsatzgrad und Selektivität gemacht werden. Ethylenoxid konnte durch die Verwendung des Massenspektrometers allerdings eindeutig nachgewiesen werden. Ab der zweiten GC-Messung, die etwa 40 Minuten später erfolgte, konnte dann kein Ethylenoxid mehr detektiert werden. Es wurden auch keine anderen Oxidationsprodukte wie CO_2 oder Acetaldehyd beobachtet. Folglich war der Silberkatalysator bereits nach einer TOS von 40 Minuten vollständig desak-

tiviert. Durch die in Kapitel 5.3.2.2 diskutierten Co-Feedexperimente mit Ethanol konnte gezeigt werden, dass Ethanol die Bildung von Ethylenoxid und CO_2 am Silberkatalysator zwar vollständig inhibieren kann, aber dass dabei das Ethanol am Silberkatalysator zu Acetaldehyd umgesetzt wird. Da bei diesen Experimenten auch kein Acetaldehyd im Produktgasstrom detektiert wurde, ist folglich eine Desaktivierung des Silberkatalysators durch Ethanol auszuschließen. Zusätzlich konnten auch keine Spuren von Diethylether beobachtet werden, die charakteristisch für einen Umsatzgradrückgang von Ethanol am Dehydratisierungskatalysator sind (vgl. Abbildungen 5.16 und 5.25).

Als Grund für die Desaktivierung des Silberkatalysators im Dual-Layer ist daher die Bildung höherer Olefine am Dehydratisierungskatalysator naheliegend. Wie durch die Co-Feedexperimente mit Propen, Penten und Hexen in Kapitel 5.3.2.3 gezeigt wurde, inhibieren diese den Ethenumsatz am silberbasierten Epoxidierungskatalysator. Die Olefine selbst wurden dabei allerdings nur in geringen Mengen oxidiert, was mit in guter Übereinstimmung mit dem Fehlen von CO_2 im Dual-Layer-Experiment mit dem H-ZSM-5 (30) steht. Wie zudem in den Vortests für das Dual-Layer gezeigt werden konnte, ist der H-ZSM-5 (30) der Dehydratisierungskatalysator, an dem unter Dual-Layer-Bedingungen die größte Menge an höheren Olefinen gebildet wird (vgl. Abbildung 5.39).

Als Ergebnis dieses Dual-Layers unter Verwendung des H-ZSM-5 (30) als Dehydratisierungskatalysator sind zwei Erkenntnisse festzuhalten: Zum einen bestätigt dieser Versuch durch die erste Messung, in der Ethylenoxid nachgewiesen werden konnte, dass Ethylenoxid prinzipiell aus Ethanol unter Verwendung des in dieser Arbeit entwickelten Dual-Layer-Konzepts möglich ist. Zum anderen zeigt dieser Versuch allerdings, dass für eine erfolgreiche Anwendung des Dual-Layers ein Dehydratisierungskatalysator eingesetzt werden muss, der signifikant geringere Mengen höherer Olefine produziert als der hier verwendete Zeolith-Katalysator H-ZSM-5 (30). Damit scheidet der H-ZSM-5 (95) Katalysator ebenfalls aus, wie ein Vergleich der beiden Katalysatoren in Abbildung 5.39 klar zeigt. Im Folgenden sollen daher die beiden nicht-mikroporösen Katalysatoren im Dual-Layer eingesetzt werden.

5.5.2.2 Verwendung von Wolframatokieselsäure als Dehydratisierungskatalysator

Für die Versuche mit auf Silica getragener Wolframatokieselsäure im Dual-Layer wurde der STA-Silica-Katalysator mit einer Beladung von 36 gew.% gewählt, da an diesem die höchste Standzeit bei fast vollständigem Ethanolumsatzgrad erreicht wurde (vgl. Abbildung 5.28). Analog zu den Untersuchungen des H-ZSM-5 (30) im Dual-Layer wurde die Reaktion ebenfalls in einem Reaktor durchgeführt und die selbe $GHSV$ von 7000 h^{-1} für die beiden Katalysatorbetten bei einer Reaktionstemperatur von $230 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt.

In Abbildung 5.40 sind die Selektivitäten von Ethylenoxid und Diethylether sowie der Ethenumsatzgrad gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Ethylenoxidselektivität

mit zunehmender Reaktionsdauer abnimmt, während der Ethenumsatzgrad weitestgehend konstant bleibt. Weiterhin ist ersichtlich, dass gegen Ende der Reaktion ab etwa 30 Stunden *TOS* die Selektivität von Diethylether zuzunehmen beginnt. Bei *TOS* = 22h kann ein kurzer Einbruch der Ethylenoxidselektivität und des Ethenumsatzgrades beobachtet werden. Dieser ist auf einen kurzzeitigen Temperaturrückgang im Reaktor auf 224 °C zurückzuführen, der anschließend wieder auf die ursprünglich eingestellten 230 °C korrigiert wurde.

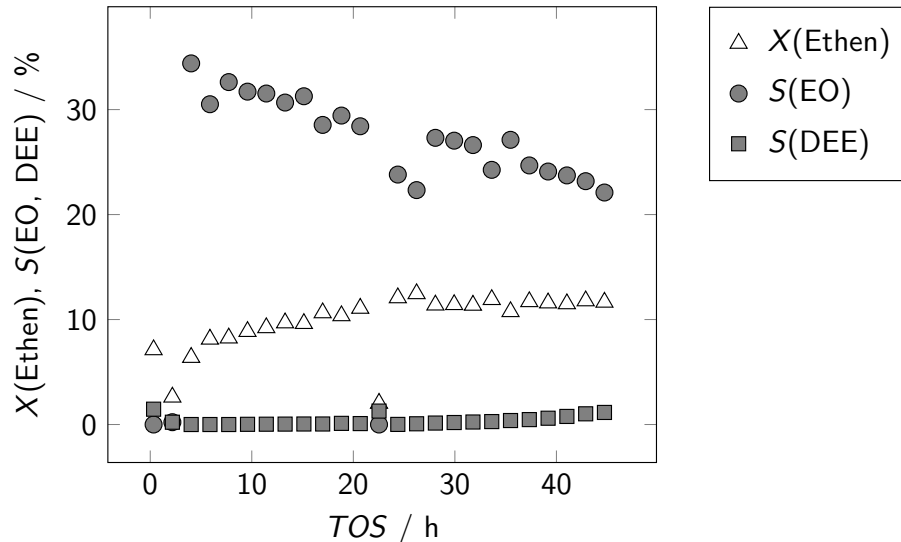


Abbildung 5.40: Ethylenoxid- und Diethyletherselektivitäten sowie Ethenumsatzgrade in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für ein Dual-Layer-Experiment im selben Reaktor mit STA-Silica als Dehydratisierungskatalysator. $GHSV = 7000 \text{ h}^{-1}$, Reaktionstemperatur 230 °C, Feed: 0,6 Vol.% Ethanol, 29,4 Vol.% Ethen und 8,0 Vol.% O_2 .

Der kontinuierliche, fast lineare Rückgang der Ethylenoxidselektivität mit zunehmender Reaktionsdauer könnte durch am Dehydratisierungskatalysator durchbrechendes Ethanol bedingt sein. Wie durch den Co-Feed von Ethanol in Kapitel 5.3.2.2 gezeigt werden konnte, bewirkt Ethanol ab Ethanolmengen über 250 ppm eine Abnahme der Ethylenoxidselektivität. Da von einer kontinuierlich zunehmenden Desaktivierung des Dehydratisierungskatalysators auszugehen ist, ist naheliegend, dass mit zunehmender Reaktionsdauer die am Dehydratisierungskatalysator durchbrechende Menge Ethanol zunimmt. Mit zunehmender Ethanolkonzentration am Silberkatalysator scheint ein kontinuierlicher Rückgang der Ethylenoxidselektivität naheliegend. In guter Übereinstimmung mit den Co-Feedexperimenten mit Ethanol in Kapitel 5.3.2.2 konnte Acetaldehyd nur in Spuren detektiert werden und die C-Bilanz lässt sich mit der CO_2 -Selektivität zufriedenstellend schließen.

Da nicht umgesetztes Ethanol, wie in Kapitel 5.3.2.2 gezeigt, am Silberkatalysator zu CO_2 umgesetzt wird, solange dort ebenfalls Ethen umgesetzt wird, besteht keine direkte Möglichkeit einen Ethanoldurchbruch am Dehydratisierungskatalysator nachzuweisen. Indirekt ist dies allerdings durch die Bildung von Diethylether möglich. Da Ethen sowohl durch direkte Dehydratisie-

nung von Ethanol als auch durch eine Folgereaktion aus Diethylether gebildet werden kann (vgl. Schema 2.7), sind besonders hohe Ethenselektivitäten nur bei sehr hohen Ethanolumsatzgraden zu beobachten. Erkennbar ist dies beispielsweise aus den Abbildungen 5.16 und 5.25. Dies bedeutet, dass mit einem Rückgang des Ethanolumsatzgrades die Ethenselektivität abnimmt, während die Diethyletherselektivität im gleichen Maß zunimmt. Die gegen Ende der Reaktion zu beobachtende Zunahme der Diethyletherselektivität ist damit ein indirekter Beweis für nicht umgesetztes Ethanol am Dehydratisierungskatalysator.

Um trotz des negativen Einflusses des durchbrechenden Ethanols einen Eindruck der Qualität des Dual-Layers mit der STA-Silica als Dehydratisierungskatalysator zu erhalten, wurde der Mittelwert der ersten 20 Stunden *TOS* in Abbildung 5.41 in das Diagramm mit der „Masterkurve“ eingetragen. Es ist ersichtlich, dass der Datenpunkt leicht unterhalb der „Masterkurve“ liegt. Eine mögliche Erklärung dafür kann die Anwesenheit von Ethanol im Produktgasstrom des Dehydratisierungskatalysators sein.

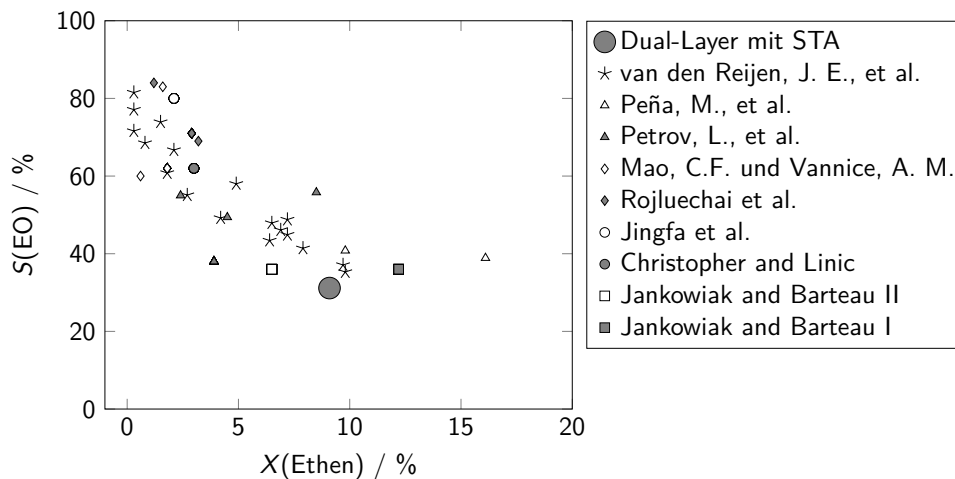


Abbildung 5.41: Einordnung des Mittelwerts der Ethylenoxidselektivität und des Ethenumsatzgrades aus dem Dual-Layer-Experiment unter Verwendung des STA-Silica-Katalysators. Der Wert ist zur Orientierung in die „Masterkurve“ bestehend aus Literaturdaten der Epoxidierung am Single-Layer-Silberkatalysator aufgetragen.^[18–26]

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Punkt ist, dass nicht umgesetztes Ethanol eben kein Ethen ist, welches am Silberkatalysator zu Ethylenoxid umgesetzt werden könnte. Rein rechnerisch wird der Ethenumsatzgrad jedoch auf die im Bypass bestimmte Menge an Ethen und Ethanol zurückgeführt, da letzteres im Idealfall vollständig zu Ethen umgesetzt wird. Dies hat den Hintergrund, dass bei der Durchführung der Dual-Layer-Experimente in nur einem Reaktor die Produktzusammensetzung nach dem Dehydratisierungskatalysator, die dann am Silberkatalysator ankommt, nicht ermittelt werden kann. Wird das Ethanol allerdings nicht vollständig zu Ethen umgesetzt, wird eine höhere umgesetzte Menge an Ethen und daraus ein höherer Ethenumsatz-

grad berechnet, als tatsächlich vorliegt. Da aus der umgesetzten Menge an Ethen nach Gleichung 4.4 die Selektivitäten bestimmt werden, führt dies zu kleineren berechneten Ethylenoxidselektivitäten als am Silberkatalysator tatsächlich erreicht werden. Daraus folgt, dass bezogen auf die eingesetzte Summe bestehend aus Ethen und Ethanol die Einordnung der Ethylenoxidselektivität auf der „Masterkurve“ so wie in Abbildung 5.45 zwar korrekt ist. Die Auftragung der Ethylenoxidselektivität gegen den Ethenumsatzgrad suggeriert aber, dass die geringere Ethylenoxidselektivität ausschließlich auf den Silberkatalysator zurückzuführen wäre. So sind in diesem Diagramm beispielsweise mögliche Blindumsätze des STA-Silica-Katalysators nicht darstellbar, die zu höheren Ethenumsatzgraden führen, wodurch die daraus berechnete Ethylenoxidselektivität geringer ausfällt. Dabei führen bereits geringe Blindumsätze am Dehydratisierungskatalysator aufgrund des geringen Ethenumsatzgrades am Silberkatalysator zu einem vergleichsweise hohen absoluten Fehler. Da sich durch den Versuchsaufbau, beide Katalysatoren in einem Reaktor zu kombinieren, der Produktgasstrom des Dehydratisierungskatalysators nicht analysiert werden kann, ist daher die in Abbildung 5.41 dargestellte Einordnung auf der „Masterkurve“ als Gesamtleistung des Dual-Layers mit STA-Silica als Dehydratisierungskatalysator zu verstehen.

An dieser Stelle kann zusammengefasst werden, dass in einem Reaktor mit einem Dual-Layer bestehend aus einem auf Wolframatokieselsäure basierenden Dehydratisierungskatalysator und einem Ethenepoxidierungskatalysator über 40 Stunden Ethylenoxid aus einem Feed aus 0,6 Vol.% Ethanol und 29,4 Vol.% Ethen hergestellt werden konnte. Die Einordnung der Ethylenoxidselektivitäten in die Literaturwerte der „Masterkurve“ zeigt, dass die hier durchgeführten Messungen geringfügig darunter liegen. Dies ist unter anderem auf einen Durchbruch von Ethanol auf den Silberkatalysator zu erklären, was zu keinem stationären Betriebszustand geführt hat. Durch Variation von Verweilzeiten und Reaktionstemperaturen am Dehydratisierungskatalysator sollte es möglich sein, einen stationären Betriebszustand des Dual-Layer-Konzepts mit der STA-Silica zu finden. Da bisher jedoch kein einfacher Weg beschrieben ist, den STA-Silica-Katalysator zu regenerieren, wurde im Folgenden das sulfatierte Zirkoniumdioxid als Dehydratisierungskatalysator im Dual-Layer eingesetzt.

5.5.2.3 Verwendung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid als Dehydratisierungskatalysator

Analog zu den Messungen mit dem H-ZSM-5- und dem STA-Silica-Katalysator im Dual-Layer, wurde auch das sulfatierte Zirkoniumdioxid zunächst in einem Reaktor zusammen mit dem Silberkatalysator eingesetzt. Dabei wurde ebenfalls analog zu den vorhergehenden Messungen an den jeweiligen Katalysatoren eine $GHSV$ von 7000 h^{-1} gewählt. Zwar konnte in der ersten GC-Messung die Bildung von Ethylenoxid im Dual-Layer beobachtet werden, die Katalysatoraktivität des Silberkatalysators brach danach jedoch vollständig ein (vgl. Abbildung A.9). Die Desaktivierung des Silberkatalysators konnte dabei jedoch nicht wie in Kapitel 5.5.2.1 mit dem H-ZSM-5 (30) auf die Bildung höherer Olefine am Dehydratisierungskatalysator zurückgeführt werden. Da auch

über eine längere Reaktionsdauer des Dual-Layers mit dem $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4}$ gew. %-Katalysator nur sehr geringe Mengen an höheren Olefinen detektiert werden konnten, was in guter Übereinstimmung mit den Vortests in Kapitel 5.5.1 steht. Die Spuren an höheren Olefinen, die während dieses Versuchs beobachtet wurden waren sehr gut vergleichbar mit den Mengen, die mit dem STA-Silica-Katalysator im Dual-Layer in Kapitel 5.5.2.2 beobachtet wurden. Des Weiteren konnte eine Desaktivierung durch nicht umgesetztes Ethanol oder Diethylether ebenfalls ausgeschlossen werden, da keine der beiden Substanzen oder die Oxidationsprodukte von Ethanol (Acetaldehyd und CO_2 vgl. Kapitel 5.3.2.2) im Produktgasstrom detektiert werden konnten. Folglich lag der Desaktivierung des Silberkatalysators eine andere, in dieser Arbeit bisher noch nicht untersuchte Ursache zugrunde.

Zur weiteren Untersuchung der Art der Desaktivierung des Silberkatalysators, wurde der Silberkatalysator aus dem Dual-Layer des beschriebenen Versuchs als Single-Layer eingesetzt. Mit dem Standard-Epoxidierungsfeed von 30,0 Vol. % Ethen und 8,0 Vol. % O_2 konnte dabei allerdings keine Reaktivierung des Silberkatalysators erreicht werden. Dies steht in klarem Gegensatz zu der reversiblen Desaktivierung, die bei den Co-Feedexperimenten für die höheren Olefine, Ethanol und Diethylether in Kapitel 5.3.2 beobachtet wurde. Die hier beobachtete irreversible Desaktivierung des Silberkatalysators legt damit nahe, dass es sich um einen anderen Desaktivierungsmechanismus handelt. Da zudem weder die eingestellte Feedzusammensetzung noch sonstige Reaktionsbedingungen variiert wurden, ist davon auszugehen, dass die desaktivierende Komponente entweder am Dehydratisierungskatalysator gebildet oder von diesem ausgetragen wurde. Mithilfe der Produktgasanalytik konnte dabei allerdings keine Komponente gefunden werden, die dafür infrage käme. Als *echte* Katalysatorgifte für einen typischen auf Silber basierenden Epoxidierungskatalysator gelten Ethin (Acetylen) oder reduzierte Schwefelverbindungen. Bei beiden Substanzen reichen jeweils sehr geringe Konzentrationen, um den Katalysator irreversibel zu desaktivieren.^[2]

Durch die Verwendung von sulfatiertem Zirkoniumdioxid als Dehydratisierungskatalysator liegt eine Desaktivierung mit Schwefelverbindungen nahe. Dabei ist das Sulfat nicht als Katalysatorgift für den Silberkatalysator eingestuft, sondern wird in der neusten Forschung^[7;77] sogar für die Bildung des elektrophilen Sauerstoffs am Silber in Betracht gezogen. Diese Sauerstoffspezies ist diejenige, welche zur selektiven Bildung von Ethylenoxid führt (siehe Kapitel 2.2.3).^[16]

Wenn Schwefelverbindungen den Silberkatalysator vergiften, müssen diese in ihrer reduzierten Form vorliegen. Möglich wäre eine solche Reduktion des Schwefels beispielsweise mit dem im Feed vorhandenen Ethanol, das mit besonders reaktiven Schwefelverbindungen Redoxreaktionen eingehen könnte. Ein Schwefelaustrag aus dem sulfatierten Zirkoniumdioxid war jedoch mittels ICP-OES im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festzustellen. Dies kann auf mehrere gleichzeitig auftretende Effekte zurückgeführt werden. So führen Kohlenwasserstoffablagerungen auf dem sulfatierten Zirkoniumdioxid zu einer Massenzunahme des Katalysators, was den Schwefelgehalt somit verändert und einen Vergleich zwischen dem frischen und dem in einer Reaktion getesteten Katalysator erschwert. Der Massenanteil von Kohlenwasserstoffablagerungen auf den Katalysa-

toren könnte jedoch mit CHN-Analysen bestimmt und so für den Katalysatorvergleich herausgerechnet werden. Allerdings ist davon auszugehen, dass frischer und getesteter Katalysator einen unterschiedlichen Hydratisierungsgrad und damit unterschiedliche Massenanteile an Wasser aufweisen. Dadurch entstehen sowohl bei der Elementaranalyse mittels ICP-OES als auch bei der CHN-Analyse Einwaagefehler, die durch thermogravimetrische Messungen zumindest teilweise herausgerechnet werden könnten. Der erhaltene Wert für den Schwefelgehalt des gebrauchten Katalysators wäre damit jedoch mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet. Da die Gesamtoberfläche des geträgerten Silberkatalysators mit nur $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nur sehr gering ist, ist es wahrscheinlich, dass sehr geringe Schwefelmengen ausreichen, die gesamte Silberoberfläche zu belegen und den Epoxidierungskatalysator somit zu deaktivieren. Daher ist anzunehmen, dass die ausgetragene Menge von Schwefel aus dem sulfatierten Zirkoniumdioxid, die benötigt wird, um den Silberkatalysator vollständig zu deaktivieren, kleiner ist als der Messfehler, der durch die Kombination aus den drei beschriebenen Analysemethoden entsteht. Wahrscheinlich reicht für die Desaktivierung des Silberkatalysators eine so geringe Konzentration an Schwefelverbindungen, dass diese unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten Analytik liegt.

Um prinzipiell zu zeigen, dass in einer stärker reduzierenden Reaktionsatmosphäre der Schwefel bei niedrigeren Reaktionstemperaturen ausgetragen wird, wurden temperaturprogrammierte Reduktionen (TPR) mit Wasserstoff durchgeführt. In Abbildung 5.42 sind die TPR-Profile zusammen mit der temperaturprogrammierten Desorption im Heliumstrom dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Desorptionsmaximum ohne Wasserstoff im Reaktionsgas bei über $800 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt (vgl. Abbildung 5.34). Unter Verwendung von 5 Vol.% H_2 verschiebt sich das Signal zu $640 \text{ }^\circ\text{C}$ und unter 15 Vol.% H_2 liegt es nur noch bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

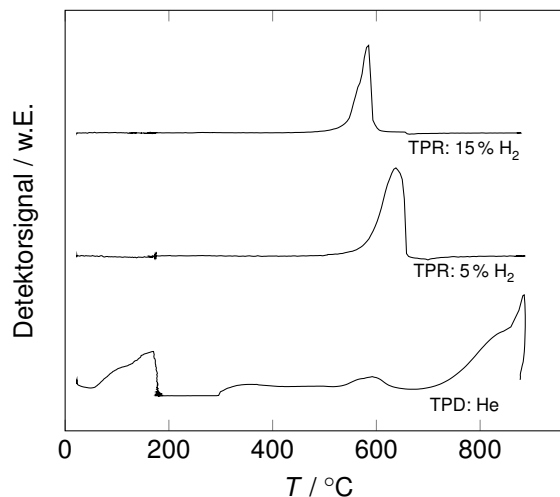


Abbildung 5.42: Temperaturprogrammierte Reduktion des sulfatierten Zirkoniumdioxids ($\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4 gew.}\%$) mit unterschiedlichen Mengen Wasserstoff sowie die temperaturprogrammierte Desorption im Heliumstrom.

Die temperaturprogrammierten Desorptionen und Reduktionen wurden jeweils mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) aufgezeichnet. Dadurch ist keine Identifizierung der desorbierenden Spezies möglich, sondern es werden lediglich Veränderungen in der Gaszusammensetzung erfasst. Beim Ausbau und Reinigen der Messzellen konnte für die durchgeführten TPR-Messungen allerdings ein starker Geruch nach faulen Eiern bemerkt werden, der die Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S) unter reduktiven Bedingungen nahelegt. Der WLD ist dabei nicht empfindlich genug, um Schwefelverbindungen im ppb Bereich nachzuweisen, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich geringste Mengen bereits bei niedrigeren Temperaturen als $600\text{ }^\circ\text{C}$ reduzieren lassen. Fakt ist allerdings, dass der überwiegende Teil des Sulfats auf der Zirkoniumdioxidoberfläche bei einer Temperatur reduziert wird und nicht bei mehreren Temperaturen, wie dies bei unterschiedlich adsorbierten Sulfatspezies der Fall wäre. Zudem liegt die mit 15 Vol.% H_2 beobachtete Reduktionstemperatur mit $600\text{ }^\circ\text{C}$ mindestens $350\text{ }^\circ\text{C}$ über der Reaktionstemperatur der Dehydratisierung. Es bleibt zwar schwer abzuschätzen wie groß das Reduktionspotential des Ethanol gegenüber dem Sulfat ist, da aber mittels ICP-OES kein Schwefelaustrag festgestellt werden konnte ist jedoch davon auszugehen, dass der Hauptteil des Sulfats bei der üblichen Reaktionstemperatur von $250\text{ }^\circ\text{C}$ nicht reduziert oder ausgetragen wird.

Um das sulfatierte Zirkoniumdioxid getrennt von dem Silberkatalysator anfahren zu können, wurde das Dual-Layer in den beiden Reaktoren der zweiten Versuchsanlage räumlich separiert. Ziel dabei war es, die Produktgaszusammensetzung des Dehydratisierungskatalysators und damit die Feedzusammensetzung zu kennen, welche den Silberkatalysator erreicht, wenn dieser zum Dehydratisierungskatalysator zugeschaltet wird. Der Versuchsablauf lief dabei wie folgt: Als Erstes wurden bei diesem Versuch beide Reaktoren im Bypass betrieben, um die Feedzusammensetzung (Dual-Layer-Feed: 0,6 Vol.% Ethanol, 29,4 Vol.% Ethen und 8,0 Vol.% O_2) für den Dehydratisierungskatalysator zu überprüfen. In einem nächsten Schritt wurde der Reaktor mit dem sulfatierten Zirkoniumdioxid zugeschaltet und sichergestellt, dass das zugeführte Ethanol vollständig umgesetzt wurde und nur geringe Mengen an höheren Olefinen gebildet wurden. Der erwartete Produktgasstrom entsprach dabei dem Standard-Epoxidierungsfeed (30,0 Vol.% Ethen, 8,0 Vol.% O_2). Unbekannte Substanzen bzw. Signale, die auf einen möglichen Austrag an Schwefel/Sulfat hindeuteten, konnten dabei nicht beobachtet werden. Nachdem der Produktgasstrom des Dehydratisierungskatalysators dem Standard-Epoxidierungsfeed entsprach, wurde nach einer Stunde Reaktionszeit der Silberkatalysator zugeschaltet. Nachdem der Dehydratisierungskatalysator und der Epoxidierungskatalysator in Reihe geschaltet wurden und dadurch ein in zwei Reaktoren separiertes Dual-Layer erhalten wurde, wurde das Produktspektrum, welches für eine Umsetzung des Standard-Epoxidierungsfeeds am Silberkatalysator erwartet wurde, erhalten. Als Reaktionsprodukte, wurden Ethylenoxid und CO_2 sowie Spuren von Acetaldehyd detektiert. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 5.43 dargestellt. Der dabei beobachtete Selektivitäts-Umsatzgradverlauf lässt sich zudem sehr gut in die Werte der „Masterkurve“ einordnen, wie in Abbildung 5.45 dargestellt ist.

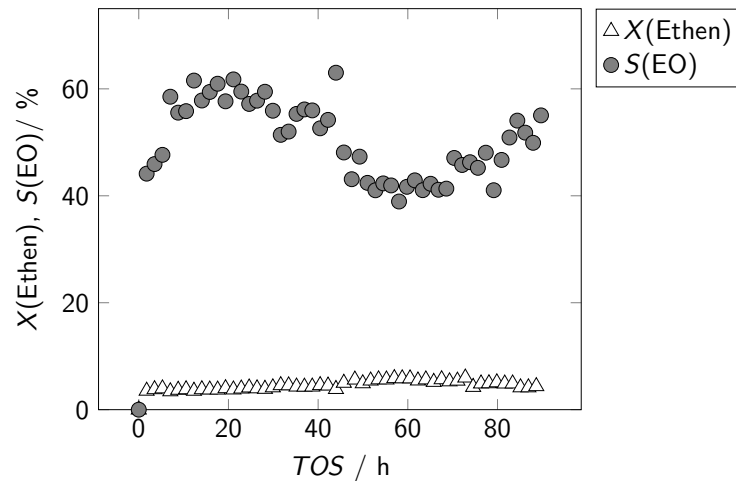


Abbildung 5.43: Ethenumsatzgrad und Ethylenoxidselektivität in Abhängigkeit der Reaktionsdauer in einem in zwei Reaktoren getrennten Dual-Layer mit $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-10,0 gew.}\%$ als Dehydratisierungskatalysator. Reaktionstemperatur $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 7000\text{ h}^{-1}$. Feed: 0,6 vol.% Ethanol, 29,4 vol.% Ethen und 8,0 vol.% O_2 .

Die Beobachtung, dass das sulfatierte Zirkoniumdioxid nach einer Vorkonditionierung unter Reaktionsbedingungen für das Dual-Layer-Konzept geeignet ist, ist ein Indiz für die Desaktivierung des Silberkatalysators durch Schwefelverbindungen, die zu Beginn der Reaktion durch Reduktion des Sulfats am Dehydratisierungskatalysator entstehen. Alternativ könnte auch Ethin den Epoxidierungskatalysator irreversibel desaktivieren. Allerdings ist nicht plausibel, dass das sulfatierte Zirkoniumdioxid Ethin als Nebenprodukt nur eine Stunde lang bildet und anschließend nicht mehr. Naheliegender wäre, dass bedingt durch die Katalysatorsynthese ein sehr geringer Anteil des Schwefels auf dem Katalysator leicht zu reduzieren ist und durch die Vorkonditionierung ausgeglichen wird. Der Austrag der desaktivierenden Schwefelverbindungen erfolgt somit während der Vorkonditionierung und ermöglicht dadurch erst den Einsatz des sulfatierten Zirkoniumdioxids im Dual-Layer. Da nur geringe Mengen an Schwefelverbindungen ausreichen, um den Epoxidierungskatalysator irreversibel zu desaktivieren ist es durchaus möglich, dass die Abnahme des Schwefelgehalts des Dehydratisierungskatalysators nicht mittels ICP-OES am Dehydratisierungskatalysator nachweisbar war. Auch dass diese Spezies nicht bei den temperaturprogrammierten Reduktionen (vgl. Abbildung 5.42) zu detektieren waren, lässt sich durch die vergleichsweise niedrige Sensitivität des WLD erklären.

Durch die Erkenntnisse des in Abbildung 5.43 dargestellten Versuchs, dass das sulfatierte Zirkoniumdioxid als Dehydratisierungskatalysator für das Dual-Layer-Konzept nach einer Vorkonditionierung geeignet ist, wurde die Dual-Layer-Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol in einem Reaktor nach vorhergegangener Konditionierung des sulfatierten Zirkoniumdioxids untersucht. Zur Vorkonditionierung des Dehydratisierungskatalysators wurde analog zu dem in zwei

getrennten Reaktoren durchgeführten Versuch (vgl. Abbildung 5.43) das sulfatierte Zirkoniumdioxid zuerst unter den Reaktionsbedingungen des Dual-Layers (0,6 Vol.% Ethanol, 29,4 Vol.% Ethen und 8,0 Vol.% O₂) für eine Stunde als Single-Layer betrieben. Anschließend wurde der so vorbehandelte Katalysator ausgebaut und zusammen mit dem Silberkatalysator in einem Reaktor als Dual-Layer wieder eingebaut. Die Reaktionsbedingungen des Dual-Layers entsprachen dabei exakt dem der Vorkonditionierung des Dehydratisierungskatalysators. Der zeitliche Reaktionsverlauf mit dem SO₄-ZrO₂-10,0 gew.-%-Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 235 °C ist in Abbildung 5.44a dargestellt. In Abbildung 5.44b ist der zeitliche Reaktionsverlauf des SO₄-ZrO₂-6,4 gew.-%-Katalysators ebenfalls unter den Dual-Layer-Bedingungen bei einer Reaktionstemperatur von 240 °C dargestellt.

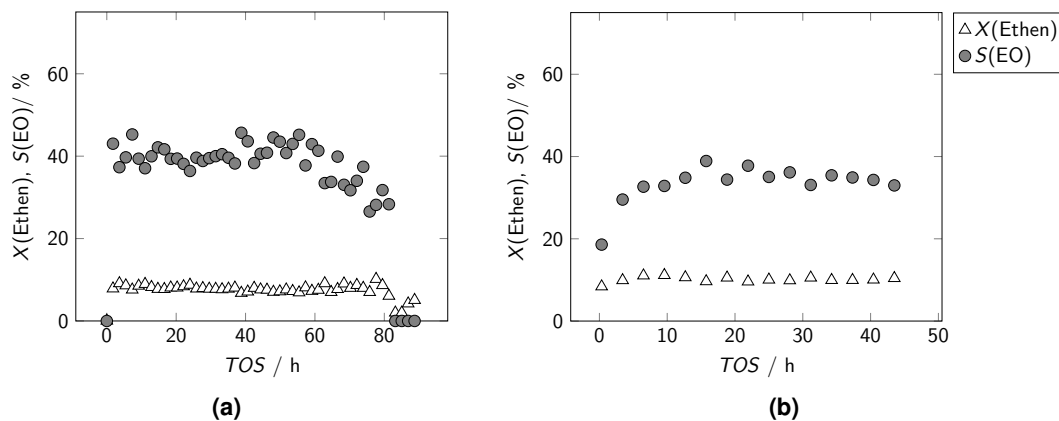


Abbildung 5.44: Ethenumsatzgrade und Ethylenoxidselektivitäten in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die Dual-Layer-Ethylenoxidsynthese in einem Reaktor in (a) für den SO₄-ZrO₂-10,0 gew.-%-Katalysator ($T = 235\text{ °C}$) und für den SO₄-ZrO₂-6,4 gew.-%-Katalysator bei $T = 240\text{ °C}$ in (b). $GHSV = 7000\text{ h}^{-1}$. Feed: 0,6 vol.% Ethanol, 29,4 vol.% Ethen und 8,0 vol.% O₂. In (b) wurde sunliquid®-Bio-Ethanol verwendet.

Wie bei dem Dual-Layer-Experiment mit zwei separierten und in Reihe geschalteten Reaktoren (siehe Abbildung 5.43), konnte durch die entsprechende Vorkonditionierung des sulfatierten Zirkoniumdioxids das Dual-Layer in nur einem Reaktor zusammengeführt werden. Überraschenderweise lieferte der SO₄-ZrO₂-10,0 gew.-%-Katalysator im Dual-Layer identische Ergebnisse wie der SO₄-ZrO₂-6,4 gew.-%-Katalysator (vgl. Abbildungen 5.44 a und b), obwohl der SO₄-ZrO₂-10,0 gew.-%-Katalysator bei dem Katalysatorscreening (vgl. Kapitel 5.4.5) signifikant schlechter abschnitt. Allerdings wurden bei dem Vergleich der beiden Katalysatoren nur deren Standzeiten mit fast vollständigem Ethanolumsatz miteinander betrachtet (siehe Abbildung 5.35). Da jedoch beide Katalysatoren höhere Olefine nur in Spuren produzierten und diese zudem in Säurezentrendichte und spezifischer Oberfläche eine hohe Ähnlichkeit aufweisen (vgl. Tabelle 5.5), ist deren identische Performance im Dual-Layer durchaus naheliegend.

Ebenfalls, wie der in Abbildung 5.43 gezeigte Reaktionsverlauf des in zwei Reaktoren separierte Dual-Layer-Experiments, liegen die Mittelwerte der in Abbildung 5.44 aufgetragenen Ethylenoxidselektivitäten auf der „Masterkurve“. In Abbildung 5.45 sind die Ethylenoxidselektivitäten aufgetragen, die mit den beiden sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren erreicht wurden. Da unter Verwendung beider sulfatierten Zirkoniumdioxide im Dual-Layer Ethylenoxidselektivitäten auf der „Masterkurve“ erhalten wurden ist festzuhalten, dass diese Katalysatoren besonders gut für das Dual-Layer-Konzept geeignet sind.

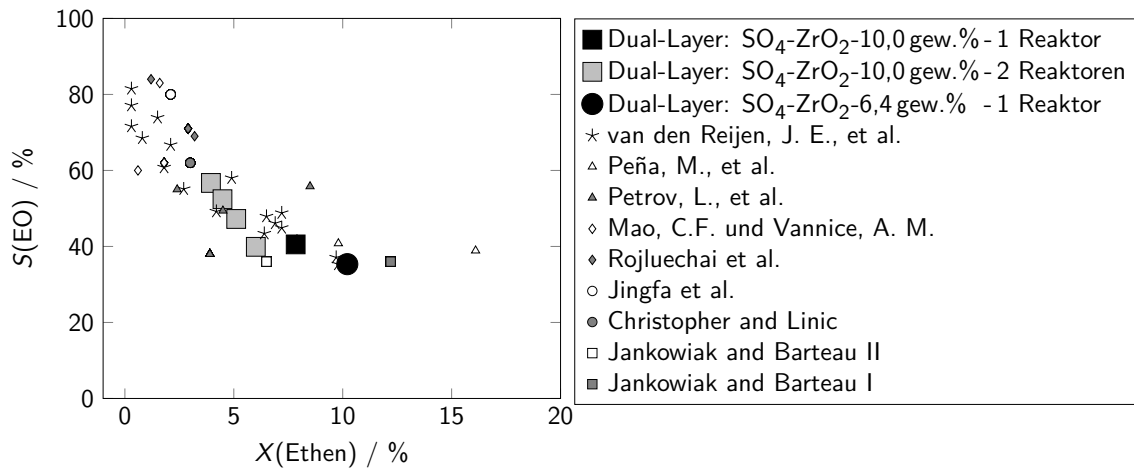


Abbildung 5.45: Ethylenoxidselektivität in Abhängigkeit des Ethenumsatzgrades aus den Dual-Layer-Experimenten unter Verwendung der sulfatierten Zirkoniumdioxide als Dehydratisierungskatalysatoren. Bei dem Experiment mit dem $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2\text{-6,4}$ gew.-%-Katalysator wurde sunliquid®-Bio-Ethanol im Feed eingesetzt. Die Werte sind zur Orientierung in die „Masterkurve“ bestehend aus Literaturdaten der Epoxidierung am Single-Layer-Silberkatalysator aufgetragen.^[18–26]

Bisher noch nicht diskutiert wurde die Tatsache, dass für das in Abbildung 5.44b dargestellte Dual-Layer-Experiment sunliquid®-Bio-Ethanol im Reaktionsfeed verwendet wurde. Die detaillierte Analyse des sunliquid®-Bio-Ethanol ist im Anhang in Abbildung A.10 zusammengestellt. Durch dieses Schlüsselexperiment konnte gezeigt werden, dass das in dieser Arbeit entwickelte Dual-Layer-Konzept zur quasi-direkten Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol nicht nur mit hochreinem Syntheseethanol (vgl. Tabelle 4.1) prinzipiell funktionieren kann. Dieses Experiment zeigt klar, dass mit bio-basiertem Ethanol als Reaktant über das Dual-Layer mit sulfatiertem Zirkoniumdioxid als Dehydratisierungskatalysator identische Ethylenoxidselektivitäten erreicht werden können wie bei der klassischen Single-Layer Ethylenoxidsynthese, bei der ausschließlich Ethen und Sauerstoff als Reaktanten eingesetzt werden.

Offen bleibt an dieser Stelle die Frage nach der Spezies, die den Silberkatalysator irreversibel inhibiert, wenn keine Vorkonditionierung des sulfatierten Zirkoniumdioxids durchgeführt wurde. Eine Analyse des Silberkatalysators mit ICP-OES, XRD und Transmissions-IR-Spektroskopie

konnte keine Unterschiede zwischen frischem Silberkatalysator und dem Silberkatalysator offenbaren, der durch nicht-vorkonditioniertes sulfatiertes Zirkoniumdioxid deaktiviert wurde. Bessere Chancen die deaktivierende Spezies auf dem Silberkatalysator zu identifizieren, wären sicherlich durch oberflächensensitivere Analysetechniken wie XPS gegeben. Dies war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurden nach bestem Wissen alle Syntheserouten zur direkten Herstellung von Ethylenoxid aus Ethanol, die bis zur Fertigstellung dieser Arbeit in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben waren, nachgestellt. Dabei musste allerdings festgestellt werden, dass keine der veröffentlichten Direktsynthesen reproduzierbar war. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde in dieser Arbeit das Konzept der Dual-Layer-Synthese von Ethylenoxid aus Ethanol entwickelt. Der Vorteil gegenüber dem konventionellen zweistufigen Herstellungsverfahren ist dabei die Einsparung der energie- und kostenintensiven Aufreinigung des intermediär gebildeten Ethens.

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit war daher die Realisierbarkeit einer solchen Dual-Layer-Synthese und welche Voraussetzungen dafür erfüllt sein müssen. Die Realisierbarkeit des Dual-Layers wurde in drei Schritten untersucht. Als Erstes wurde durch gezielte Co-Feedmessungen der Einfluss möglicher Feedverunreinigungen auf die Ethylenoxidbildung untersucht und damit Anforderungen an den Dehydratisierungskatalysator definiert. In einem zweiten Schritt wurde durch Testen unterschiedlicher Dehydratisierungskatalysatoren deren Eignung für ein Dual-Layer bewertet. Im letzten Schritt wurde durch die Kombination der Dehydratisierungs- und Epoxidierungskatalysatoren die Dual-Layer-Synthese von Ethylenoxid getestet. Dabei konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Dual-Layer-Synthese von Ethylenoxid über eine Reaktionszeit von 80 Stunden möglich ist. Die beobachtete Ethylenoxidselektivität war bei der Dual-Layer-Synthese nicht geringer als bei der klassischen Epoxidierung von hochreinem Ethen.

Durch den Co-Feed möglicher Nebenprodukte, wie höhere Olefine und Diethylether, konnte gezeigt werden, dass alle diese Reaktanten die Epoxidierung von Ethen inhibieren. Die Inhibierung wurde dabei als vollständig reversibel beobachtet und konnte auf eine Konkurrenzadsorption mit Ethen oder mit Sauerstoff im Reaktionsfeed zurückgeführt werden. Eine Sonderstellung unter den als Co-Feed zugeführten Reaktanten nimmt das Ethanol ein. Für Ethanol konnte gezeigt werden, dass dieses nicht nur durch eine Konkurrenzadsorption die Bildung von Ethylenoxid verhindert. Die Ergebnisse legen einen direkten Einfluss des Ethanols auf die Population der Sauerstoffspezies am Silberkatalysator nahe, wodurch eine Verschiebung der Selektivitäten von Ethylenoxid zu

CO₂ beobachtet werden konnte. Erst bei Ethanolmengen ab 2000 ppm im Reaktionsfeed wurde der Ethenumsatz vollständig unterdrückt. Als Folge dessen wurde das zugeführte Ethanol nicht mehr totaloxidiert, sondern selektiv zu Acetaldehyd umgesetzt. In der Fachliteratur sind sowohl die Totaloxidation von Acetaldehyd unter Epoxidierungsbedingungen als auch die Selektivoxidation von Ethanol zu Acetaldehyd an Silberkatalysatoren bekannt. Ein „Umschalten“ des Silberkatalysators zwischen diesen Oxidationspfaden, abhängig von der Menge des zugeführten Ethanols, wurde in dieser Arbeit das erste mal beschrieben. Um dieses Verhalten besser zu verstehen, sind jedoch tiefergehende Untersuchungen notwendig. Eine Möglichkeit stellt die Untersuchung mittels XPS in Kombination mit *in-situ* Titration des Silberkatalysators mit Ethanol dar, wodurch der Einfluss des Ethanols auf die unterschiedlichen Sauerstoffspezies am Silberkatalysator beobachtet werden könnte.

Bei der Untersuchung verschiedener Dehydratisierungskatalysatoren konnte gezeigt werden, dass es große Unterschiede zwischen mikroporösen und nicht-mikroporösen Katalysatoren bezüglich der Bildung höherer Olefine gibt. Erstere produzieren dabei deutlich höhere Mengen der für die Ethenepoxidierung störenden höheren Olefine. Zurückgeführt wurde dies auf eine erhöhte Stoßwahrscheinlichkeit mit weiteren aktiven, sauren Zentren bei der Diffusion des gewünschten Dehydratisierungsprodukts Ethen aus den Mikroporen. Durch die Vermeidung von Mikroporen wie bei der auf Silica geträgerten Wolframatokieselsäure oder dem sulfatierten Zirkoniumdioxid, wurden die Diffusionswege verkürzt und die Stoßwahrscheinlichkeit mit aktiven Zentren verringert. Als Folge dessen wurden Folgereaktionen zu höheren Olefinen weniger stark begünstigt.

Der Vergleich der untersuchten Dehydratisierungskatalysatoren konnte zudem zeigen, dass für die Ethanoldehydratisierung die zur Verfügung stehende Anzahl an Säurezentren bei gleicher Art des Katalysators (z.B. ZSM-5-Katalysator) ein wichtiges Kriterium ist. Es gilt, je mehr Säurezentren, desto reaktiver der Katalysator. Dabei konnte ebenfalls beobachtet werden, dass mit steigender Säurezentrendichte der Katalysatoren Folgereaktionen begünstigt werden. Der Vergleich der unterschiedlichen sauren Katalysatoren machte deutlich, dass die Art des Dehydratisierungskatalysators einen mindestens ebenso großen Einfluss auf Reaktivität und Produktzusammensetzung hat. Außerdem zeigte der Vergleich der Dehydratisierungskatalysatoren, dass diese nicht die Standzeit eines Silberkatalysators von zwei bis fünf Jahren erreichen, da diese vorher durch Verkokung desaktiviert werden. Folglich muss der Dehydratisierungskatalysator für eine Anwendung in einem Dual-Layer regenerierbar sein. Dies ist eine der Eigenschaften, die das sulfatierte Zirkoniumdioxid zu dem geeignetsten Dehydratisierungskatalysator macht, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Weiterführende Arbeiten sollten sich mit dem sulfatierten Zirkoniumdioxid als Dehydratisierungskatalysator auseinandersetzen. Nicht untersucht wurden unterschiedliche Synthesemethoden des Katalysators sowie Variationen von Katalysatoroberfläche und Sulfatbeladung. Auch der Einfluss der Kristallphase des Zirkoniumdioxids auf die Katalysatoreigenschaften ist nicht verstan-

den. Zudem ist es sinnvoll die Regeneration des sulfatierte Zirkoniumdioxids weiter zu untersuchen. Um den Prozess näher an industrielle Bedingungen heranzuführen, ist es außerdem wichtig den Einfluss der übrigen Parameter näher zu verstehen. Dazu zählen der Druck, die dem Reaktionsfeed im technischen Maßstab zugegebenen chlorhaltigen Moderatoren sowie, dass im technischen Prozess Methan und nicht Stickstoff als inertes Trägergas verwendet wird.

Literaturverzeichnis

- [1] PELL, A. S.; PILCHER, G.: Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 3. -Ethylene oxide, trimethylene oxide, tetrahydrofuran and tetrahydropy, *Transactions of the Faraday Society*, **1965**, *61* (0), 71–77, DOI: 10.1039/TF9656100071.
- [2] REBSDAT, S.; MAYER, D.: Ethylene Oxide in: BOHNET, M. (Hrsg.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. 47, **1999- // 2003-**, Wiley Interscience and Wiley-Blackwell, [Hoboken, NJ], ISBN 3527306730, S. 74, DOI: 10.1002/14356007.a10{ }117.
- [3] MENDES, G. C. C.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M.: Ethylene oxide sterilization of medical devices: A review, *American journal of infection control*, **2007**, *35* (9), 574–581, DOI: 10.1016/j.ajic.2006.10.014.
- [4] CRETIER, G.; PODEVIN, C.; ROCCA, J.-L.: Analysis of aliphatic alcohol ethoxylates in terms of alkyl and ethylene oxide chain lengths by reversed-phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection, *Journal of Chromatography A*, **2000**, *874* (2), 305–310, DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00095-9.
- [5] FRAUENKRON, M.; MELDER, J.-P.; RUIDER, G.; ROSSBACHER, R.; HÖKE, H.: *Ethanolamines and Propanolamines: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2010**, Wiley, Chichester, ISBN 9783527306732, DOI: 10.1002/14356007.a10{ }001.
- [6] WURTZ, A.: Ueber das Aethylenoxyd, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **1859**, *110* (1), 125–128, DOI: 10.1002/jlac.18591100116.
- [7] WYRWICH, R.; JONES, T. E.; GÜNTHER, S.; MORITZ, W.; EHRENSPERGER, M.; BÖCKLEIN, S.; ZELLER, P.; LÜNSER, A.; LOCATELLI, A.; MENTES, T. O.; NIÑO, M. N.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R.; PICCININ, S.; WINTTERLIN, J.: LEED-I(V) Structure Analysis of the $(7 \times \sqrt{3})$ rect SO_4 Phase on Ag(111):Precursor to the Active Species of the Ag-Catalyzed Ethylene Epoxidation, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2018**, *122* (47), 26998–27004, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09309.
- [8] LEFORT, T. E.: Procédé d'obtention de l'oxyde d'éthylène en vue notamment de la préparation de l'éthylèneglycol et de ses dérivés, FR DE CATALYSE GENERALISEE SOC, **1933**, Pat. FR739562 (A).
- [9] RIZKALLA, N.; CASTAGNOLA, NORMA, B.; DESAI, G.: Process for initiating a highly selective ethylene oxide catalyst, Scientific Design Co Inc, **2011**, Pat. US 2011/0152549 A1.
- [10] LANGEHEINECKE, K.; JANY, P.; THIELEKE, G.; LANGEHEINECKE, K.; KAUFMANN, A.: *Thermodynamik für Ingenieure*, **2013**, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, DOI: 10.1007/978-3-658-03169-5.
- [11] STULL, D. R.; WESTRUM, E. F.; SINKE, G. C.: *The chemical thermodynamics of organic compounds*, **1969**, Wiley, New York, ISBN 0471834904.
- [12] JESS, A.; WASSERSCHIED, P.: *Chemical technology: An integral textbook*, CourseSmart, **2013**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-30446-2.

- [13] NIELSEN, R. P.; LA ROCHELLE, J. H.: Ethylene oxide process, Shell Oil Company, **1977**, Pat. US 4012425 A.
- [14] LAURITZEN, A. M.: Ethylene Oxide Catalyst and Process for the Catalytic Production of Ethylene Oxide, Shell Internationale Research Maatschappij B.V., **1987**, Pat. EP 0266015 B1.
- [15] NIELSEN, R. P.: Chemical production of metallic silver deposits, Shell Oil Co, **1972**, Pat. US 3702259 A.
- [16] PU, T.; TIAN, H.; FORD, M. E.; RANGARAJAN, S.; WACHS, I. E.: Overview of Selective Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide by Ag Catalysts, *ACS Catalysis*, **2019**, *9* (12), 10727–10750, DOI: 10.1021/acscatal.9b03443.
- [17] BERTY, J. M.: Inhibitor action of chlorinated hydrocarbons in oxidation of ethylene to ethylene oxide, *Chemical Engineering Communications*, **1989**, *82* (1), 229–232, DOI: 10.1080/00986448908940644.
- [18] VAN DEN REIJEN, J. E.; KANUNGO, S.; WELLING, T.; VERSLUIJS-HELDER, M.; NIJHUIS, T. A.; DE JONG, K. P.; DE JONGH, P. E.: Preparation and particle size effects of Ag/ α -Al₂O₃ catalysts for ethylene epoxidation, *Journal of Catalysis*, **2017**, *356*, 65–74, DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.001.
- [19] PEÑA, M. A.; CARR, D. M.; YEUNG, K. L.; VARMA, A.: Ethylene epoxidation in a catalytic packed-bed membrane reactor, *Chemical Engineering Science*, **1998**, *53* (22), 3821–3834, DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00189-4.
- [20] PETROV, L.; ELIYAS, A.; SHOPOV, D.: A kinetic model of steady state ethylene epoxidation over a supported silver catalyst, *Applied Catalysis*, **1985**, *18* (1), 87–103, DOI: 10.1016/S0166-9834(00)80301-2.
- [21] MAO, C. F.; VANNICE, M. A.: High surface area α -aluminas III. Oxidation of ethylene, ethylene oxide, and acetaldehyde over silver dispersed on high surface area α -alumina, *Applied Catalysis A: General*, **1995**, *122* (1), 61–76, DOI: 10.1016/0926-860X(94)00214-2.
- [22] ROJLUECHAI, S.; CHAVADEJ, S.; SCHWANK, J. W.; MEEYOO, V.: Catalytic activity of ethylene oxidation over Au, Ag and Au-Ag catalysts: Support effect, *Catalysis Communications*, **2007**, *8* (1), 57–64, DOI: 10.1016/j.catcom.2006.05.029.
- [23] JINGFA, D.; JUN, Y.; SHI, Z.; XIAOHONG, Y.: Promoting effects of Re and Cs on silver catalyst in ethylene epoxidation, *Journal of Catalysis*, **1992**, *138* (1), 395–399, DOI: 10.1016/0021-9517(92)90033-E.
- [24] CHRISTOPHER, P.; LINIC, S.: Engineering selectivity in heterogeneous catalysis: Ag nanowires as selective ethylene epoxidation catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130* (34), 11264–11265, DOI: 10.1021/ja803818k.
- [25] JANKOWIAK, J.; BARTEAU, M. A.: Ethylene epoxidation over silver and copper-silver bimetallic catalysts: I. Kinetics and selectivity, *Journal of Catalysis*, **2005**, *236* (2), 366–378, DOI: 10.1016/j.jcat.2005.10.018.
- [26] JANKOWIAK, J. T.; BARTEAU, M. A.: Ethylene epoxidation over silver and copper-silver bimetallic catalysts: II. Cs and Cl promotion, *Journal of Catalysis*, **2005**, *236* (2), 379–386, DOI: 10.1016/j.jcat.2005.10.017.
- [27] CAMPBELL, C. T.: The selective epoxidation of ethylene catalyzed by Ag(111): A comparison with Ag(110), *Journal of Catalysis*, **1985**, *94* (2), 436–444, DOI: 10.1016/0021-9517(85)90208-8.
- [28] HUS, M.; HELLMAN, A.: Ethylene Epoxidation on Ag(100), Ag(110), and Ag(111): A Joint Ab Initio and Kinetic Monte Carlo Study and Comparison with Experiments, *ACS Catalysis*, **2019**, *9* (2), 1183–1196, DOI: 10.1021/acscatal.8b04512.
- [29] VAN HOOF, A. J. F.; HERMANS, E. A. R.; VAN BAVEL, A. P.; FRIEDRICH, H.; HENSEN, E. J. M.: Structure Sensitivity of Silver-Catalyzed Ethylene Epoxidation, *ACS Catalysis*, **2019**, *9* (11), 9829–9839, DOI: 10.1021/acscatal.9b02720.
- [30] WOODWARD, J. W.; LINDGREN, R. G.; CORCORAN, W. H.: The effects of dislocation density and crystal orientation on the kinetics of the catalyzed oxidation of ethylene over a single crystal of silver, *Journal of Catalysis*, **1972**, *25* (2), 292–301, DOI: 10.1016/0021-9517(72)90229-1.
- [31] GRANT, R. B.; LAMBERT, R. M.: A single crystal study of the silver-catalysed selective oxidation and total oxidation of ethylene, *Journal of Catalysis*, **1985**, *92* (2), 364–375, DOI: 10.1016/0021-9517(85)

90270-2.

- [32] CHEN, C.-J.; HARRIS, J. W.; BHAN, A.: Kinetics of Ethylene Epoxidation on a Promoted Ag/ α -Al₂O₃ Catalyst-The Effects of Product and Chloride Co-Feeds on Rates and Selectivity, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, **2018**, *24* (47), 12405–12415, DOI: 10.1002/chem.201801356.
- [33] ZHU, L.; XU, H.; NAN, Y.; XIE, Y.; ZHU, J.; CHENG, D.: The synergistic effect between crystal planes and promoters on Ag-catalyzed ethylene epoxidation, *Applied Surface Science*, **2019**, *476*, 115–122, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.076.
- [34] BHASIN, M. M.: Catalyst composition for oxidation of ethylene to ethylene oxide, Union Carbide Chemicals and Plastics, **1991**, Pat. US5057481 (A).
- [35] LEOFANTI, G.; TAUSZIK, G. R.; PADOVAN, M.: Oxidation of ethylene to ethylene oxide: A TPR study on fresh and aged catalysts, *Journal of Thermal Analysis*, **1985**, *30* (6), 1267–1272, DOI: 10.1007/BF01914295.
- [36] MONTRASI, G. L.; TAUSZIK, G. R.; SOLARI, M.; LEOFANTI, G.: Oxidation of ethylene to ethylene oxide: Catalyst deactivation in an industrial run, *Applied Catalysis*, **1983**, *5* (3), 359–369, DOI: 10.1016/0166-9834(83)80163-8.
- [37] MROSS, W. D.: Disperse Festkörper als Katalysatoren, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1984**, *88* (11), 1042–1053, DOI: 10.1002/bbpc.198400005.
- [38] YONG, Y.-S.; KENNEDY, E. M.; CANT, N. W.: Oxide catalysed reactions of ethylene oxide under conditions relevant to ethylene epoxidation over supported silver, *Applied Catalysis*, **1991**, *76* (1), 31–48, DOI: 10.1016/0166-9834(91)80003-F.
- [39] LEE, J. K.; VERYKIOS, X. E.; PITCHAI, R.: Support participation in chemistry of ethylene oxidation on silver catalysts, *Applied Catalysis*, **1988**, *44*, 223–237, DOI: 10.1016/S0166-9834(00)80055-X.
- [40] LANG, S.; BENZ, M.; OBENAU, U.; HIMMELMANN, R.; HUNGER, M.: Novel Approach for the Characterization of Lewis Acidic Solid Catalysts by Solid-State NMR Spectroscopy, *ChemCatChem*, **2016**, *8* (12), 2031–2036, DOI: 10.1002/cctc.201600372.
- [41] VAN DEN REIJEN, J. E.; VERSLUIS, W. C.; KANUNGO, S.; D'ANGELO, M. F.; DE JONG, K. P.; DE JONGH, P. E.: From qualitative to quantitative understanding of support effects on the selectivity in silver catalyzed ethylene epoxidation, *Catalysis Today*, **2019**, *338*, 31–39, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.04.049.
- [42] HARRIOTT, P.: The oxidation of ethylene using silver on different supports, *Journal of Catalysis*, **1971**, *21* (1), 56–65, DOI: 10.1016/0021-9517(71)90120-5.
- [43] JUNG, K.-H.; CHUNG, K.-H.; KIM, M.-Y.; KIM, J.-H.; SEO, G.: IR Study of the Secondary Reaction of Ethylene Oxide over Silver Catalyst Supported on Mesoporous Material, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **1999**, *16* (3), 396–400, DOI: 10.1007/BF02707132.
- [44] LODZIANA, Z.; NØRSKOV, J. K.; STOLTZE, P.: The stability of the hydroxylated (0001) surface of α -Al₂O₃, *The Journal of Chemical Physics*, **2003**, *118* (24), 11179–11188, DOI: 10.1063/1.1574798.
- [45] KANO, H.; NISHIMURA, T.; AYAME, A.: Supported silver catalysts for the oxidation of ethylene: The effects of thermal treatment of alumina as catalyst support, *Journal of Catalysis*, **1979**, *57* (3), 372–379, DOI: 10.1016/0021-9517(79)90003-4.
- [46] VAN SANTEN, R. A.; KUIPERS, H.: The Mechanism of Ethylene Epoxidation, *Advances in Catalysis*, **1987**, *35* (35), 265–321, DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60095-4.
- [47] TWIGG, G. H.: The catalytic oxidation of ethylene, *Transactions of the Faraday Society*, **1946**, *42*, 284, DOI: 10.1039/TF9464200284.
- [48] PRAUSER, G.; FISCHER, G.; DIALER, K.: Acetaldehyde as Main Product of the Oxidation of Ethylene Oxide on a Silver Catalyst, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1980**, *19* (5), 407–408, DOI: 10.1002/anie.198004071.
- [49] KENSON, R. E.; LAPKIN, M.: Kinetics and mechanism of ethylene oxidation. Reactions of ethylene and ethylene oxide on a silver catalyst, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, *74* (7), 1493–1502, DOI: 10.1021/j100702a017.
- [50] SALMI, T.; HERNÁNDEZ CARUCCI, J.; ROCHE, M.; ERÄNEN, K.; WÄRNÄ, J.; MURZIN, D.: Microreactors as tools in kinetic investigations: Ethylene oxide formation on silver catalyst, *Chemical Engineering*

- Science*, **2013**, *87*, 306–314, DOI: 10.1016/j.ces.2012.10.016.
- [51] BORMAN, P. C.; WESTERTERP, K. R.: An Experimental Study of the Kinetics of the Selective Oxidation of Ethene over a Silver on α -Alumina Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, *34* (1), 49–58, DOI: 10.1021/ie00040a002.
- [52] LAFARGA, D.; AL-JUAIED, M. A.; BONDY, C. M.; VARMA, A.: Ethylene Epoxidation on Ag-Cs/ α -Al₂O₃ Catalyst: Experimental Results and Strategy for Kinetic Parameter Determination, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, *39* (7), 2148–2156, DOI: 10.1021/ie990939x.
- [53] GHAZALI, S.; PARK, D. W.; GAU, G.: Kinetics of ethylene epoxidation on a silver catalyst, *Applied Catalysis*, **1983**, *6* (2), 195–208, DOI: 10.1016/0166-9834(83)80264-4.
- [54] CARUCCI, J. R. H.; HALONEN, V.; ERÄNEN, K.; WÄRNÄ, J.; OJALA, S.; HUUHTANEN, M.; KEISKI, R.; SALMI, T.: Ethylene Oxide Formation in a Microreactor: From Qualitative Kinetics to Detailed Modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, *49* (21), 10897–10907, DOI: 10.1021/ie100521j.
- [55] KURSAWE, A.: Partial Oxidation of Ethene to Ethylene Oxide in Microchannel Reactors, Dissertation, Technische Universität, Chemnitz, **2009**.
- [56] KLUGHERZ, P. D.; HARRIOTT, P.: Kinetics of ethylene oxidation on a supported silver catalyst, *AIChE Journal*, **1971**, *17* (4), 856–866, DOI: 10.1002/aic.690170417.
- [57] METCALF, P. L.; HARRIOTT, P.: Kinetics of Silver-Catalyzed Ethylene Oxidation, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **1972**, *11* (4), 478–484, DOI: 10.1021/i260044a004.
- [58] STOUKIDES, M.; PAVLOU, S.: Ethylene Oxidation on Silver Catalysts: Effect of Ethylene Oxide and of External Transfer Limitations, *Chemical Engineering Communications*, **1986**, *44* (1-6), 53–74, DOI: 10.1080/00986448608911346.
- [59] SCHOUTEN, E.; BORMAN, P. C.; WESTERTERP, K. R.: Influence of reaction products on the selective oxidation of ethene, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **1996**, *35* (2), 107–120, DOI: 10.1016/0255-2701(95)04117-6.
- [60] HAYES, K. E.: The Role of Reaction Products in the Silver-Catalyzed Oxidation of Ethylene, *Canadian Journal of Chemistry*, **1960**, *38* (11), 2256–2268, DOI: 10.1139/v60-302.
- [61] LIU, W.; ELIYAS, A.; PETROV, L.: Influence of feed water vapour on the selective oxidation of ethylene over silver catalyst, *Applied Catalysis*, **1990**, *61* (1), 265–274, DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82149-1.
- [62] KILTY, P. A.; SACHTLER, W. M. H.: The mechanism of the selective oxidation of ethylene to ethylene oxide, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **1974**, *10* (1), 1–16, DOI: 10.1080/01614947408079624.
- [63] LINIC, S.; BARTEAU, M. A.: Control of ethylene epoxidation selectivity by surface oxametallacycles, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125* (14), 4034–4035, DOI: 10.1021/ja029076g.
- [64] LINIC, S.; PIAO, H.; ADIB, K.; BARTEAU, M. A.: Ethylene epoxidation on Ag: Identification of the crucial surface intermediate by experimental and theoretical investigation of its electronic structure, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2004**, *43* (22), 2918–2921, DOI: 10.1002/anie.200353584.
- [65] LUKASKI, A. C.; BARTEAU, M. A.: Investigation of Ethylene Oxide on Clean and Oxygen-Covered Ag(110) Surfaces, *Catalysis Letters*, **2009**, *128* (1-2), 9–17, DOI: 10.1007/s10562-008-9802-0.
- [66] LINIC, S.; BARTEAU, M. A.: Formation of a Stable Surface Oxametallacycle that Produces Ethylene Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124* (2), 310–317, DOI: 10.1021/ja0118136.
- [67] BOCQUET, M.-L.; LOFFREDA, D.: Ethene epoxidation selectivity inhibited by twisted oxametallacycle: a DFT study on Ag surface-oxide, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127* (49), 17207–17215, DOI: 10.1021/ja051397f.
- [68] ÖZBEK, M. O.; VAN SANTEN, R. A.: The Mechanism of Ethylene Epoxidation Catalysis, *Catalysis Letters*, **2013**, *143* (2), 131–141, DOI: 10.1007/s10562-012-0957-3.
- [69] BACKX, C.; MOOLHYSEN, J.; GEENEN, P.; VAN SANTEN, R. A.: Reactivity of oxygen adsorbed on silver powder in the epoxidation of ethylene, *Journal of Catalysis*, **1981**, *72* (2), 364–368, DOI: 10.1016/0021-9517(81)90019-1.
- [70] HARRIS, J. W.; BHAN, A.: Moderation of chlorine coverage and ethylene epoxidation kinetics via ethane

- oxychlorination over promoted Ag/ α -Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, **2018**, *367*, 62–71, DOI: 10.1016/j.jcat.2018.08.021.
- [71] HARRIS, J. W.; LE WANG; DEWILDE, J. F.: Kinetic Modeling of Ethylene Epoxidation Kinetics as a Function of Chlorine Coverage over a Highly Promoted Silver Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, *58* (41), 19061–19071, DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04312.
- [72] BUKHTIYAROV, V. I.; BORONIN, A. I.; SAVCHENKO, V. I.: Two oxygen states and the role of carbon in partial oxidation of ethylene over silver, *Surface Science*, **1990**, *232* (1-2), L205–L209, DOI: 10.1016/0039-6028(90)90580-2.
- [73] BUKHTIYAROV, V. I.; PROSVIRIN, I. P.; KVON, R. I.: Study of reactivity of oxygen states adsorbed at a silver surface towards C₂H₄ by XPS, TPD and TPR, *Surface Science*, **1994**, *320* (1-2), L47–L50, DOI: 10.1016/0039-6028(94)00562-1.
- [74] BUKHTIYAROV, V.: Stages in the Modification of a Silver Surface for Catalysis of the Partial Oxidation of Ethylene II. Action of the Reaction Medium, *Journal of Catalysis*, **1994**, *150* (2), 268–273, DOI: 10.1006/jcat.1994.1345.
- [75] BÖCKLEIN, S.; GÜNTHER, S.; WINTERLIN, J.: High-pressure scanning tunneling microscopy of a silver surface during catalytic formation of ethylene oxide, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2013**, *52* (21), 5518–5521, DOI: 10.1002/anie.201210209.
- [76] CARBONIO, E. A.; ROCHA, T. C. R.; KLYUSHIN, A. Y.; PÍS, I.; MAGNANO, E.; NAPPINI, S.; PICCININ, S.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R.; JONES, T. E.: Are multiple oxygen species selective in ethylene epoxidation on silver?, *Chemical science*, **2018**, *9* (4), 990–998, DOI: 10.1039/c7sc04728b.
- [77] JONES, T. E.; WYRWICH, R.; BÖCKLEIN, S.; CARBONIO, E. A.; GREINER, M. T.; KLYUSHIN, A. Y.; MORITZ, W.; LOCATELLI, A.; MENTES, T. O.; NIÑO, M. A.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R.; GÜNTHER, S.; WINTERLIN, J.; PICCININ, S.: The Selective Species in Ethylene Epoxidation on Silver, *ACS Catalysis*, **2018**, *8* (5), 3844–3852, DOI: 10.1021/acscatal.8b00660.
- [78] AUSFELDER, F.; BAZZANELLA, A.; MÖLLER, A.; GERES, R.; KOHN, A.; LENZ, S.: *Roadmap Chemie 2050: Auf dem Weg zu einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie in Deutschland*, **2019**, ISBN 978-3-89746-223-6.
- [79] BASF: *Energieeffizienz weiter steigern*, **31.01.2020**, <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/we-produce-safely-and-efficiently/energy-and-climate-protection/carbon-management/energy-and-process-efficiency.html>.
- [80] WAGEMANN, K.: Herstellung von Grundchemikalien auf Basis nachwachsender Rohstoffe als Alternative zur Petrochemie?, *Chemie Ingenieur Technik*, **2014**, *86* (12), 2115–2134, DOI: 10.1002/cite.201400108.
- [81] SUN, Y.; CHENG, J.: Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, **2002**, *83* (1), 1–11, DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
- [82] GRAY, K. A.; ZHAO, L.; EMTAGE, M.: Bioethanol, *Current opinion in chemical biology*, **2006**, *10* (2), 141–146, DOI: 10.1016/j.cbpa.2006.02.035.
- [83] JERNBERG, J.; NØRREGÅRD, Y.; OLOFSSON, M.; PRESSON, O.; THULIN, M.: *Ethanol Dehydration to Green Ethylene: Catalysts, processes, difficulties and a plant design with an economic evaluation*, **2015**.
- [84] KARAPINAR, D.; HUAN, N. T.; RANJBAR SAHRAIE, N.; LI, J.; WAKERLEY, D.; TOUATI, N.; ZANNA, S.; TAVERNA, D.; GALVÃO TIZEI, L. H.; ZITOLO, A.; JAOUEN, F.; MOUGEL, V.; FONTECAVE, M.: Electroreduction of CO₂ on Single-Site Copper-Nitrogen-Doped Carbon Material: Selective Formation of Ethanol and Reversible Restructuration of the Metal Sites, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2019**, *58* (42), 15098–15103, DOI: 10.1002/anie.201907994.
- [85] LI, Y. C.; WANG, Z.; YUAN, T.; NAM, D.-H.; LUO, M.; WICKS, J.; CHEN, B.; LI, J.; LI, F.; DE ARQUER, F. P. G.; WANG, Y.; DINH, C.-T.; VOZNY, O.; SINTON, D.; SARGENT, E. H.: Binding Site Diversity Promotes CO₂ Electroreduction to Ethanol, *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, *141* (21), 8584–8591, DOI: 10.1021/jacs.9b02945.
- [86] ZHUANG, T.-T.; LIANG, Z.-Q.; SEIFITOKALDANI, A.; LI, Y.; DE LUNA, P.; BURDYN, T.; CHE, F.; MENG, F.; MIN, Y.; QUINTERO-BERMEDEZ, R.; DINH, C. T.; PANG, Y.; ZHONG, M.; ZHANG, B.; LI, J.; CHEN, P.-N.; ZHENG, X.-L.; LIANG, H.; GE, W.-N.; YE, B.-J.; SINTON, D.; YU, S.-H.; SARGENT, E. H.: Steering

- post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols, *Nature Catalysis*, **2018**, *1* (6), 421–428, DOI: 10.1038/s41929-018-0084-7.
- [87] SONG, Y.; CHEN, W.; ZHAO, C.; LI, S.; WEI, W.; SUN, Y.: Metal-Free Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon for Electroreduction of CO₂ to Ethanol, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, **2017**, *56* (36), 10840–10844, DOI: 10.1002/anie.201706777.
- [88] HULEA, V.: Toward Platform Chemicals from Bio-Based Ethylene: Heterogeneous Catalysts and Processes, *ACS Catalysis*, **2018**, *8* (4), 3263–3279, DOI: 10.1021/acscatal.7b04294.
- [89] ZIMMERMANN, H.; WALZL, R.: Ethylene in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. 106, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ISBN 9783527306732, S. 53, DOI: 10.1002/14356007.a10{ }045.pub3.
- [90] ZHANG, M.; YU, Y.: Dehydration of Ethanol to Ethylene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, *52* (28), 9505–9514, DOI: 10.1021/ie401157c.
- [91] TIAN, P.; WEI, Y.; YE, M.; LIU, Z.: Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization, *ACS Catalysis*, **2015**, *5* (3), 1922–1938, DOI: 10.1021/acscatal.5b00007.
- [92] DAI, W.; WU, G.; LI, L.; GUAN, N.; HUNGER, M.: Mechanisms of the Deactivation of SAPO-34 Materials with Different Crystal Sizes Applied as MTO Catalysts, *ACS Catalysis*, **2013**, *3* (4), 588–596, DOI: 10.1021/cs400007v.
- [93] BEHR, A.; KLEYENSTEIBER, A.; HARTGE, U.: Alternative Synthesewege zum Ethylen, *Chemie Ingenieur Technik*, **2010**, *82* (3), 201–213, DOI: 10.1002/cite.200900122.
- [94] KRAUS, M.; KNÖZINGER, H.: Elimination and Addition Reactions in: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Solid-State Reactions*, **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ISBN 978-3527312412, S. 3592–3603, DOI: 10.1002/9783527619474.ch15c.
- [95] KNÖZINGER, H.: The dehydration of alcohols in: PATAI, S. (Hrsg.), *The Hydroxyl Group, The chemistry of functional groups*, **1971**, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, ISBN 9780470771259, S. 641–718, DOI: 10.1002/9780470771259.ch12.
- [96] ROY, S.; MPOURMPAKIS, G.; HONG, D.-Y.; VLACHOS, D. G.; BHAN, A.; GORTE, R. J.: Mechanistic Study of Alcohol Dehydration on γ -Al₂O₃, *ACS Catalysis*, **2012**, *2* (9), 1846–1853, DOI: 10.1021/cs300176d.
- [97] DEWILDE, J. F.; CHIANG, H.; HICKMAN, D. A.; HO, C. R.; BHAN, A.: Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on γ -Al₂O₃: The Critical Role of Dimer Inhibition, *ACS Catalysis*, **2013**, *3* (4), 798–807, DOI: 10.1021/cs400051k.
- [98] KOSTESTKY, P.; YU, J.; GORTE, R. J.; MPOURMPAKIS, G.: Structure-activity relationships on metal-oxides: Alcohol dehydration, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4* (11), 3861–3869, DOI: 10.1039/C4CY00632A.
- [99] TREIBMANN, D.; SIMON, A.: IR-spektroskopische Untersuchung der Chemisorption von Äthanol und Isopropanol an verschiedenen Aluminiumoxiden, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1966**, *70* (5), 562–570.
- [100] GREENLER, R. G.: Infrared Study of the Adsorption of Methanol and Ethanol on Aluminum Oxide, *The Journal of Chemical Physics*, **1962**, *37* (9), 2094–2100, DOI: 10.1063/1.1733430.
- [101] KNÖZINGER, H.; SPANNHEIMER, H.; KINSHOFER, G.: Adsorption Properties of Alumina, IV*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1969**, *68* (3_6), 306–308, DOI: 10.1524/zbch.1969.68.3{ }6.306.
- [102] KNÖZINGER, H.; SCHEGLILA, A.: The dehydration of alcohols on alumina: XII. Kinetic isotope effects in the olefin formation from butanols, *Journal of Catalysis*, **1970**, *17* (2), 252–263, DOI: 10.1016/0021-9517(70)90098-9.
- [103] JAIN, J. R.; PILLAI, C. N.: Catalytic dehydration of alcohols over alumina Mechanism of ether formation, *Journal of Catalysis*, **1967**, *9* (4), 322–330, DOI: 10.1016/0021-9517(67)90260-6.
- [104] SANTILLI, D. S.; GATES, B. C.: Hydrocarbon Reaction Mechanisms in: ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 12 von Solid-State Reactions*, **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ISBN 978-3527312412, S. 137, DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0088.

- [105] KNÖZINGER, H.; KÖHNE, R.: The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme, *Journal of Catalysis*, **1966**, *5* (2), 264–270, DOI: 10.1016/S0021-9517(66)80007-6.
- [106] KNÖZINGER, H.: Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid, *Angewandte Chemie*, **1968**, *80* (19), 778–792, DOI: 10.1002/ange.19680801903.
- [107] KNÖZINGER, H.; SCHEGLILA, A.: Primäre kinetische Isotopieeffekte bei der Dehydratisierung von Alkoholen an Al₂O₃, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1969**, *63* (1_4), 197–198, DOI: 10.1524/zpch.1969.63.1{ }4.197.
- [108] KNÖZINGER, H.; BÜHL, H.; KOCHLOEFL, K.: The dehydration of alcohols on alumina: XIV. Reactivity and mechanism, *Journal of Catalysis*, **1972**, *24* (1), 57–68, DOI: 10.1016/0021-9517(72)90007-3.
- [109] PERI, J. B.: Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry γ -Alumina, *The Journal of Physical Chemistry*, **1965**, *69* (1), 231–239, DOI: 10.1021/j100885a034.
- [110] SINFELT, J. H.: Kinetics of Ethylene Hydrogenation over Alumina, *The Journal of Physical Chemistry*, **1964**, *68* (2), 232–237, DOI: 10.1021/j100784a003.
- [111] WEITKAMP, J.: Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics*, **2000**, *131* (1), 175–188, DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00632-9.
- [112] DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES: , **12.2019**, https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.
- [113] LOEWENSTEIN, W.: The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates, *American Mineralogist*, **1954**, *39* (1-2), 92–96, <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/39/1-2/92/4245819/am-1954-92.pdf>.
- [114] NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K.: *Characterization and Design of Zeolite Catalysts*, Vol. 141, **2010**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-642-12619-2, DOI: 10.1007/978-3-642-12620-8.
- [115] HIRSCHLER, A. E.: The measurement of catalyst acidity using indicators forming stable surface carbonium ions, *Journal of Catalysis*, **1963**, *2* (5), 428–439, DOI: 10.1016/0021-9517(63)90108-8.
- [116] CSICSERY, S. M.: Shape-selective catalysis in zeolites, *Zeolites*, **1984**, *4* (3), 202–213, DOI: 10.1016/0144-2449(84)90024-1.
- [117] WEITKAMP, J.; HUNGER, M.: Acid and Base Catalysis on Zeolites in: GEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A. (Hrsg.), *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Vol. 168 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2007**, Elsevier professional, s.l., ISBN 9780444530639, S. 787–835, DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80810-X.
- [118] MADEIRA, F. F.; GNEP, N. S.; MAGNOUX, P.; MAURY, S.; CADRAN, N.: Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, *367* (1-2), 39–46, DOI: 10.1016/j.apcata.2009.07.033.
- [119] LIN, B.; ZHANG, Q.; WANG, Y.: Catalytic Conversion of Ethylene to Propylene and Butenes over H-ZSM-5, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, *48* (24), 10788–10795, DOI: 10.1021/ie901227p.
- [120] OIKAWA, H.; SHIBATA, Y.; INAZU, K.; IWASE, Y.; MURAI, K.; HYODO, S.; KOBAYASHI, G.; BABA, T.: Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, *312*, 181–185, DOI: 10.1016/j.apcata.2006.06.045.
- [121] LI, J.; WEI, Y.; LIU, G.; QI, Y.; TIAN, P.; LI, B.; HE, Y.; LIU, Z.: Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: Correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology, *Catalysis Today*, **2011**, *171* (1), 221–228, DOI: 10.1016/j.cattod.2011.02.027.
- [122] CHIANG, H.; BHAN, A.: Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites, *Journal of Catalysis*, **2010**, *271* (2), 251–261, DOI: 10.1016/j.jcat.2010.01.021.
- [123] POTTER, M. E.; CHOLERTON, M. E.; KEZINA, J.; BOUNDS, R.; CARRAVETTA, M.; MANZOLI, M.; GIANOTTI, E.; LEFENFELD, M.; RAJA, R.: Role of Isolated Acid Sites and Influence of Pore Diameter in the Low-Temperature Dehydration of Ethanol, *ACS Catalysis*, **2014**, *4* (11), 4161–4169, DOI: 10.1021/cs501092b.

- [124] BRÜCKMAN, K.; CHE, M.; HABER, J.; TATIBOUET, J. M.: On the physicochemical and catalytic properties of $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ supported on silica, *Catalysis Letters*, **1994**, *25* (3-4), 225–240, DOI: 10.1007/BF00816303.
- [125] KLEMPERER, W. G.: *Kegginstructure*, **12.2019**, <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Kegginstructure.jpg>.
- [126] OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M.: Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds, *Advances in Catalysis*, **1996**, *41*, 113–252, DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60041-3.
- [127] ALTENAU, J. J.; POPE, M. T.; PRADOS, R. A.; SO, H.: Models for heteropoly blues. Degrees of valence trapping in vanadium(IV)- and molybdenum(V)-substituted Keggin anions, *Inorganic Chemistry*, **1975**, *14* (2), 417–421, DOI: 10.1021/ic50144a042.
- [128] KOZHEVNIKOV, I. V.: Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions, *Chemical Reviews*, **1998**, *98* (1), 171–198, DOI: 10.1021/cr960400y.
- [129] JOZEFOWICZ, L. C.; KARGE, H. G.; VASILYEVA, E.; MOFFAT, J. B.: A microcalorimetric investigation of heteropolyacids, *Microporous Materials*, **1993**, *1* (5), 313–322, DOI: 10.1016/0927-6513(93)80047-X.
- [130] AUROUX, A.; VEDRINE, J.: Microcalorimetric Characterization Of Acidity And Basicity Of Various Metallic Oxides in: IMELIK, B. (Hrsg.), *Catalysis by acids and bases*, Vol. 20 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1985**, Elsevier, Amsterdam and New York, ISBN 9780444424495, S. 311–318, DOI: 10.1016/S0167-2991(09)60180-4.
- [131] OKUHARA, T.; NISHIMURA, T.; WATANABE, H.; MISONO, M.: Insoluble heteropoly compounds as highly active catalysts for liquid-phase reactions, *Journal of Molecular Catalysis*, **1992**, *74* (1-3), 247–256, DOI: 10.1016/0304-5102(92)80242-9.
- [132] NOWINSKA, K.; FIEDOROW, R.; ADAMIEC, J.: Catalytic activity of supported heteropoly acids for reactions requiring strong acid centres, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, *87* (5), 749–753, DOI: 10.1039/FT9918700749.
- [133] FURUTA, M.; SAKATA, K.; MISONO, M.; YONEDA, Y.: Structure and Acidity of 12-Molybdophosphoric Acid and its Salts in Solid State as Characterized by Infrared Spectroscopy, *Chemistry Letters*, **1979**, *8* (1), 31–34, DOI: 10.1246/cl.1979.31.
- [134] OKUHARA, T.; KASAI, A.; HAYAKAWA, N.; YONEDA, Y.; MISONO, M.: Catalysis by heteropoly compounds. VI. The role of the bulk acid sites in catalytic reactions over $Na_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, *Journal of Catalysis*, **1983**, *83* (1), 121–130, DOI: 10.1016/0021-9517(83)90035-0.
- [135] OKUHARA, T.; ARAI, T.; ICHIKI, T.; LEE, K. Y.; MISONO, M.: Dehydration mechanism of ethanol in the pseudoliquid phase of $H_{3-x}Cs_xPW_{12}O_{40}$, *Journal of Molecular Catalysis*, **1989**, *55* (1), 293–301, DOI: 10.1016/0304-5102(89)80263-9.
- [136] OKUHARA, T.; TATEMATSU, S.; LEE, K. Y.; MISONO, M.: Catalysis by Heteropoly Compounds. XII. Absorption Properties of 12-Tungstophosphoric Acid and Its Salts, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1989**, *62* (3), 717–723, DOI: 10.1246/bcsj.62.717.
- [137] KAMIYA, Y.; OOKA, Y.; OBARA, C.; OHNISHI, R.; FUJITA, T.; KURATA, Y.; TSUJI, K.; NAKAJYO, T.; OKUHARA, T.: Alkylation-acylation of p-xylene with γ -butyrolactone or vinylacetic acid catalyzed by heteropolyacid supported on silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, *262* (1-2), 77–85, DOI: 10.1016/j.molcata.2006.08.055.
- [138] MISONO, M.: Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten, *Catalysis Reviews*, **1987**, *29* (2-3), 269–321, DOI: 10.1080/01614948708078072.
- [139] GREGG, S. J.; TAYYAB, M. M.: Test of the nonane method for micropore evaluation. Use of nitrogen, n-hexane and carbon tetrachloride as adsorptives with ammonium phosphomolybdate, phosphotungstate and silicomolybdate as absorbents, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1978**, *74* (0), 348, DOI: 10.1039/f19787400348.
- [140] OKUHARA, T.; NISHIMURA, T.; MISONO, M.: Microporous Heteropoly Compound as a Shape Selective Catalyst : $Cs_{2.2}H_{0.8}PW_{12}O_{40}$, *Chemistry Letters*, **1995**, *24* (2), 155–156, DOI: 10.1246/cl.1995.155.
- [141] OKUHARA, T.; NISHIMURA, T.; WATANABE, H.; NA, K.; MISONO, M.: 4.8 Novel Catalysis of Cesium Salt of Heteropoly Acid and its Characterization by Solid-state NMR in: HATTORI, H.; MISONO, M.; ONO,

- Y. (Hrsg.), *Acid-base catalysis II*, Vol. 90 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, Kodansha and Elsevier, Tokyo and Amsterdam and New York, ISBN 9780444986559, S. 419–428, DOI: 10.1016/S0167-2991(08)61853-4.
- [142] JOO, J. B.; VU, A.; ZHANG, Q.; DAHL, M.; GU, M.; ZAERA, F.; YIN, Y.: A sulfated ZrO₂ hollow nanostructure as an acid catalyst in the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *ChemSusChem*, **2013**, *6* (10), 2001–2008, DOI: 10.1002/cssc.201300416.
- [143] SKRDLA, P.; LINDEMANN, C.: Dehydration of 2-butanol by a sulfated zirconia/γ-alumina mixed metal oxide catalyst inside a gas chromatograph injection port, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, *246* (2), 227–235, DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00022-X.
- [144] HSU, Y.-S.; WANG, Y.-L.; KO, A.-N.: Effect of Sulfation of Zirconia on Catalytic Performance in the Dehydration of Aliphatic Alcohols, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2009**, *56* (2), 314–322, DOI: 10.1002/jccs.200900046.
- [145] SULLIVAN, D.; METRO, S.; PUJADÓ, P. R.: Isomerization in Petroleum Processing in: TREESE, S. A.; PUJADÓ, P. R.; JONES, D. S. J. (Hrsg.), *Handbook of Petroleum Processing*, **2015**, Springer International Publishing, Cham and s.l., ISBN 9783319145280, S. 479–497.
- [146] HINO, M.; ARATA, K.: Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of H₀ ≤ −16,04, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, (18), 851–852, DOI: 10.1039/C39800000851.
- [147] ZI, G.; JIAN-MIN, C.; WEI-MING, H.; YI, T.: 4.22 Characterization of Solid Superacidity by n-Alkane Isomerization Reactions at Low Temperature in: HATTORI, H.; MISONO, M.; ONO, Y. (Hrsg.), *Acid-base catalysis II*, Vol. 90 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, Kodansha and Elsevier, Tokyo and Amsterdam and New York, ISBN 9780444986559, S. 507–518, DOI: 10.1016/S0167-2991(08)61867-4.
- [148] WIBERG, E.; WIBERG, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., verb. und stark umgearbeitete und verb. Aufl. / von nils wiberg Ed., **2007**, Walter de Gruyter, Berlin and New York, ISBN 978-3110177701.
- [149] MIRANDA M., C. D.; RAMÍREZ S., A. E.; JURADO, S. G.; VERA, C. R.: Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂-SO₄²⁻ as a function of the crystal structure, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2015**, *398*, 325–335, DOI: 10.1016/j.molcata.2014.12.015.
- [150] KATADA, N.; ENDO, J.-I.; NOTSU, K.-I.; YASUNOBU, N.; NAITO, N.; NIWA, M.: Superacidity and Catalytic Activity of Sulfated Zirconia, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104* (44), 10321–10328, DOI: 10.1021/jp002212o.
- [151] SEMMER, V.; BATAMACK, P.; DORÉMIEUX-MORIN, C.; VINCENT, R.; FRAISSARD, J.: The Acid Strength of Sulfated Zirconia Measured by Two 1H NMR Techniques in the Presence of Water: 4 K Broad-Line and 300 K High Resolution MAS, *Journal of Catalysis*, **1996**, *161* (1), 186–193, DOI: 10.1006/jcat.1996.0175.
- [152] PARTINGTON, S. R.: A process for the dehydration of ethanol to produce ethene, BP P.L.C., **2010**, Pat. WO2010146332A1.
- [153] BAILEY, C.; BOLTON, L. W.; GRACEY, B. P.; LEE, M. K.; PARTINGTON, S. R.: Process for producing ethylene, BP Chemicals Limited, Middlesex, **2007**, Pat. WO2007/063281.
- [154] ROZA, L.; FALEIROS, E. L.: Method for producing olefins from ethanol fuel, Braskem SA, **2014**, Pat. WO2014127436 (A1).
- [155] BRASKEM: *I'M GREENT POLYETHYLENE*, **08.2019**, <http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/Im-greenTM-Polyethylene>.
- [156] COUPARD, V.; PLENNEVAUX, T.: Thermo-mechanically integrated process for the production of ethylene oxide from a flow of ethanol, IFP Energies Nouvelle, **2014**, Pat. US 9,346,773 B2.
- [157] WINNICK; C.N.; RIDGEWOOD, N. J.: Catalytic Process for Dehydration Of Alcohols, Scientific Design Co Inc., **1980**, Pat. US4207424A.
- [158] CHEMATUR ENGINEERING AB: *Ethylene from Ethanol*, **08.2019**, <https://issuu.com/chematurengineering/docs/ethylene?e=15816430/13267069>.
- [159] MOHSENZADEH, A.; ZAMANI, A.; TAHERZADEH, M. J.: Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation, *ChemBioEng Reviews*, **2017**, *4* (2), 75–91, DOI: 10.1002/cben.201600025.

- [160] ROKICKI, A.; DURAND, J.; MORIN, R. A.; SUCHANEK, W.: Epoxidation process, SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., **2014**, Pat. WO 2014/018474 A1.
- [161] ECKERT, M.; FLEISCHMANN, G.; JIRA, R.; BOLT, H. M.; GOLKA, K.: Acetaldehyde in: BOHNET, M. (Hrsg.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. 43, **1999- // 2003-**, Wiley Interscience and Wiley-Blackwell, [Hoboken, NJ], ISBN 3527306730, S. 1169, DOI: 10.1002/14356007.a01{ }031.pub2.
- [162] FISCHER, K.; VESTER, K.: Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Isomerisierung von Olefinoxyden, Hoechst AG, **1958**, Pat. DE 1035635 B.
- [163] CHANG, Y.-C.; KO, A.-N.: Vapor Phase Reactions of Acetaldehyde over Type X Zeolites, *Applied Catalysis A: General*, **2000**, *190* (1-2), 149–155, DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00293-8.
- [164] LIPPITS, M. J.: Catalytic Behavior of Cu, Ag and Au Nanoparticles: A Comparison, Dissertation, Universität Leiden, Leiden, **2010**.
- [165] LIPPITS, M. J.; NIEUWENHUYTS, B. E.: Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on gold-based catalysts Effect of CeOx and Li2O addition on the selectivity, *Journal of Catalysis*, **2010**, *274* (2), 142–149, DOI: 10.1016/j.jcat.2010.06.011.
- [166] LIPPITS, M. J.; NIEUWENHUYTS, B. E.: Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on copper and silver nanoparticles, *Catalysis Today*, **2010**, *154* (1-2), 127–132, DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.019.
- [167] SILBAUGH, T. L.; DEVLAMINCK, P.; SOFRANKO, J. A.; BARTEAU, M. A.: Selective oxidation of ethanol over Ag, Cu and Au nanoparticles supported on Li₂O/γ-Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, **2018**, *364*, 40–47, DOI: 10.1016/j.jcat.2018.05.011.
- [168] LOMATE, S.: Développement de catalyseurs performants pour l'oxydation sélective d'éthanol en oxyde d'éthylène, Dissertation, L'Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, **2015**.
- [169] MARTINS, C. X.; MOTA, C. J. A.: Studies on Direct Conversion of Ethanol into Ethylene Oxide on Zeolites, *Revista Virtual de Química*, **2014**, *6* (5), DOI: 10.5935/1984-6835.20140084.
- [170] RIZKALLA, N.; KLEIN, R.; MILNE STEPHEN: Ethylene oxide catalyst, Scientific Design Co Inc, **2008**, Pat. EP0975615B1.
- [171] BUCHHOLZ, A.; WANG, W.; XU, M.; ARNOLD, A.; HUNGER, M.: Thermal stability and dehydroxylation of Brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2002**, *56* (3), 267–278, DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00491-2.
- [172] AHMED, A. I.; EL-HAKAM, S. A.; SAMRA, S. E.; EL-KHOULY, A. A.; KHDER, A. S.: Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, *317* (1-3), 62–70, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.09.043.
- [173] DDBST GMBH: *Antoine Parameter Ethanol*, **12.2019**, <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe?component=Ethanol>.
- [174] KÜHL, G. H.; SCHWEIZER, A. E.: Structural stability of sodium ammonium zeolite X, *Journal of Catalysis*, **1975**, *38* (1), 469–476, DOI: 10.1016/0021-9517(75)90109-8.
- [175] BUSCA, G.: Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid-Base Materials in: BUSCA, G. (Hrsg.), *Heterogeneous Catalytic Materials*, **2014**, Elsevier Science, Burlington, ISBN 9780444595249, S. 197–249, DOI: 10.1016/B978-0-444-59524-9.00007-9.
- [176] FRAUENKRON, M.; MÜLLER, U.; HARDER, W.; UNGER, J.; MELDER, J.-P.; MEIER, A.; HIMMEL, W.: Verfahren zu Herstellung von Ethanolaminen, BASF SE, **2014**, Pat. WO 2001/094290.
- [177] VAN MILLIGEN, H. J.; VEENSTRA, P.: Process for the preparation of alkylene glycol, Shell International B.V., **2009**, Pat. WO2009071651A1.
- [178] SANTACESARIA, E.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; DI SERIO, M.: Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, *179*, 209–220, DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.043.
- [179] SCHÜTH, F.; HESSE, V.; UNGER, K. K.: Precipitation and Coprecipitation in: ERTL, G.; KNÖZINGER,

- H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Solid-State Reactions, **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, ISBN 978-3527312412, S. 100–119.
- [180] KIM, J. Y.; RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; LEE, P. L.: Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125* (35), 10684–10692, DOI: 10.1021/ja0301673.
- [181] KIM, J. Y.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; LEE, P. L.; RODRIGUEZ, J. A.: Reaction of CuO with hydrogen studied by using synchrotron-based x-ray diffraction, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2004**, *16* (33), S3479–S3484, DOI: 10.1088/0953-8984/16/33/008.
- [182] LEE, C.-C.; CHEN, H.-T.: Ethylene Epoxidation Catalyzed by a Cu₃₈ Nanoparticle: A Computational Study, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01181.
- [183] TORRES, D.; LOPEZ, N.; ILLAS, F.; LAMBERT, R. M.: Why Copper Is Intrinsically More Selective than Silver in Alkene Epoxidation: Ethylene Oxidation on Cu(111) versus Ag(111), *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127* (31), 10774–10775, DOI: 10.1021/ja043227t.
- [184] GREINER, M. T.; JONES, T. E.; JOHNSON, B. E.; ROCHA, T. C. R.; WANG, Z. J.; ARMBRUSTER, M.; WILLINGER, M.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLOGL, R.: The oxidation of copper catalysts during ethylene epoxidation, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **2015**, *17* (38), 25073–25089, DOI: 10.1039/c5cp03722k.
- [185] GREINER, M. T.; JONES, T. E.; KLYUSHIN, A.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R.: Ethylene Epoxidation at the Phase Transition of Copper Oxides, *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, *139* (34), 11825–11832, DOI: 10.1021/jacs.7b05004.
- [186] WACHS, I. E.; MADIX, R. J.: The oxidation of ethanol on Cu(110) and Ag(110) catalysts, *Applications of Surface Science*, **1978**, *1* (3), 303–328, DOI: 10.1016/0378-5963(78)90034-X.
- [187] LINIC, S.; BARTEAU, M. A.: Construction of a reaction coordinate and a microkinetic model for ethylene epoxidation on silver from DFT calculations and surface science experiments, *Journal of Catalysis*, **2003**, *214* (2), 200–212, DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00156-2.
- [188] LIDE, D. R. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 85. ed. Ed., **2004**, CRC Press, Boca Raton, ISBN 0849304857.
- [189] NIJHUIS, T. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A.; WECKHUYSEN, B. M.: The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2006**, *45* (10), 3447–3459, DOI: 10.1021/ie0513090.
- [190] AKIMOTO, M.; ICHIKAWA, K.; ECHIGOYA, E.: Kinetic and adsorption studies on vapor-phase catalytic oxidation of olefins over silver, *Journal of Catalysis*, **1982**, *76* (2), 333–344, DOI: 10.1016/0021-9517(82)90264-0.
- [191] BUN, S.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA, S.; MASAI, M.: Ethanol conversion over ion-exchanged ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis*, **1990**, *59* (1), 13–29, DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82184-3.
- [192] JIANG, Y.; HUANG, J.; DAI, W.; HUNGER, M.: Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts, *Solid state nuclear magnetic resonance*, **2011**, *39* (3-4), 116–141, DOI: 10.1016/j.ssnmr.2011.03.007.
- [193] LÓNYI, F.; VALYON, J.: On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, *47* (2-3), 293–301, DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00389-4.
- [194] MESHARAM, N. R.; HEGDE, S. G.; KULKARNI, S. B.: Active sites on ZSM-5 zeolites for toluene disproportionation, *Zeolites*, **1986**, *6* (6), 434–438, DOI: 10.1016/0144-2449(86)90026-6.
- [195] VAN OERS, C. J.; GÓRA-MAREK, K.; PRELOT, B.; DATKA, J.; MEYNEN, V.; COOL, P.: Demonstrating the benefits and pitfalls of various acidity characterization techniques by a case study on bimodal aluminosilicates, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **2014**, *30* (7), 1880–1887, DOI: 10.1021/la4034194.
- [196] GÓMEZ-ÁLVAREZ, P.; NOYA, E. G.; LOMBA, E.; VALENCIA, S.; PIRES, J.: Study of Short-Chain Alcohol and Alcohol-Water Adsorption in MEL and MFI Zeolites, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **2018**, *34* (43), 12739–12750, DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02326.
- [197] EMIG, G.; KLEMM, E.: *Chemische Reaktionstechnik*, **2017**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidel-

- berg, ISBN 978-3-662-49267-3, DOI: 10.1007/978-3-662-49268-0.
- [198] ZUO, H.; KLEMM, E.: Selective oxidation of methane with H₂O₂ over Fe-silicalite-1: An investigation of the influence of crystal sizes, calcination temperatures and acidities, *Applied Catalysis A: General*, **2019**, *583*, 117121, DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117121.
- [199] LUKYANOV, D. B.; SHTRAL, V. I.; KHADZHIEV, S. N.: A kinetic model for the hexane cracking reaction over H-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, **1994**, *146* (1), 87–92, DOI: 10.1016/0021-9517(94)90011-6.
- [200] MOSER, W. R.; THOMPSON, R. W.; CHIANG, C.; TONG, H.: Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene, *Journal of Catalysis*, **1989**, *117* (1), 19–32, DOI: 10.1016/0021-9517(89)90217-0.
- [201] PHILLIPS, C. B.; DATTA, R.: Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1997**, *36* (11), 4466–4475, DOI: 10.1021/ie9702542.
- [202] ZHOU, H.; WANG, Y.; WEI, F.; WANG, D.; WANG, Z.: Kinetics of the reactions of the light alkenes over SAPO-34, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, *348* (1), 135–141, DOI: 10.1016/j.apcata.2008.06.033.
- [203] WU, L.; ZHOU, T.; CUI, Q.; WANG, H.; HU, Y.; HUANG, H.: The Catalytic Dehydration of Bio-ethanol to Ethylene on SAPO-34 Catalysts, *Petroleum Science and Technology*, **2013**, *31* (22), 2414–2421, DOI: 10.1080/10916466.2011.572102.
- [204] BEZOUKHANOVA, C. P.; KALVACHEV, Y. A.: Alcohol Reactivity on Zeolites and Molecular Sieves, *Catalysis Reviews*, **1994**, *36* (1), 125–143, DOI: 10.1080/01614949408013922.
- [205] EVONIK INDUSTRIES AG: *Product Information AEROSIL 200V*.
- [206] MISONO, M.: Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society, *Catalysis Today*, **2009**, *144* (3-4), 285–291, DOI: 10.1016/j.cattod.2008.10.054.
- [207] SONG, X.; SAYARI, A.: Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress, *Catalysis Reviews*, **1996**, *38* (3), 329–412, DOI: 10.1080/01614949608006462.
- [208] DE WISPELAERE, K.; WONDERGEM, C. S.; ENSING, B.; HEMELSOET, K.; MEIJER, E. J.; WECKHUYSEN, B. M.; VAN SPEYBROECK, V.; RUIZ-MARTÍNEZ, J.: Insight into the Effect of Water on the Methanol-to-Olefins Conversion in H-SAPO-34 from Molecular Simulations and in Situ Microspectroscopy, *ACS Catalysis*, **2016**, *6* (3), 1991–2002, DOI: 10.1021/acscatal.5b02139.
- [209] MARCHI, A. J.; FROMENT, G. F.: Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves, *Applied Catalysis*, **1991**, *71* (1), 139–152, DOI: 10.1016/0166-9834(91)85011-J.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturformel von Ethylenoxid.	9
2.2	Fließbild einer technischen Ethenoxidsyntheseanlage.	12
2.3	Typisches Selektivitäts-Umsatzgrad-Diagramm für die Epoxidierung von Ethen.	14
2.4	Darstellung eines Oxometallazyklus bei der Ethenepoxidierung.	21
2.5	Überblick über die Verwendung von Ethen als Grundchemikalie.	24
2.6	Einflüsse auf den Eliminierungsmechanismus.	27
2.7	Struktur eines Kegginanions.	34
2.8	Auftragung der Säurezentrendichte gegen den Beladungsgrad für STA.	35
2.9	Fließbild einer typischen Ethanoldehydratisierungsanlage mit der zugehörigen Produktaufreinigung.	38
4.1	Fließbild der Versuchsanlage 2.	52
4.2	Bilanzierungsexperimente zur Validierung der Versuchsanlage.	58
5.1	XRDs der untersuchten X-Zeolithe.	61
5.2	Darstellung der katalytischen Ergebnisse nach LIPPITS und NIEUWENHUYS.	64
5.3	Darstellung eigener katalytischer Ergebnisse und der Ergebnisse von SILBAUGH et al.	66
5.4	Katalytische Ergebnisse von LOMATE.	67
5.5	Katalytische Ergebnisse von ^[168] zur Sauerstoffvariation.	68
5.6	Darstellung eigener temperaturprogrammierter Reduktionen und XRDs sowie die Daten LOMATE ^[168]	69
5.7	Katalytische Daten zu Reproduktion von LOMATE.	70
5.8	Einordnung der eigenen Epoxidierungsergebnisse in die „Masterkurve“.	76
5.9	Co-Feed von Wasser zur Epoxidierung von Ethen.	77
5.10	Co-Feed von EtOH zur Epoxidierung von Ethen.	79

5.11 Co-Feed von EtOH in der Epoxidierung von Ethen und Einordnung in den Stand des Wissens.	81
5.12 Ethylenoxidselektivität und Ethenumsatzgrad gegen die Temperatur des Reaktormantels für Ethanol Co-Feedexperimente.	82
5.13 Co-Feed von Diethylether zur Epoxidierung von Ethen.	85
5.14 Co-Feed von 4 Vol.% Propen zur Epoxidierung von Ethen.	86
5.15 Co-Feed von 2 Vol.% 2,3-Dimethylbuten und 3,5 Vol.% 2-Penten (cis/trans) zur Ethenepoxidierung.	87
5.16 Dehydratisierung von Ethanol an γ -Al ₂ O ₃	89
5.17 ¹ H-NMR-Spektren der H-ZSM-5-Zeolithe	91
5.18 Ammoniak-Desorbgramme der H-ZSM-5-Zeolithe. Aus Darstellungsgründen wurden die einzelnen Spektren auf die jeweilige Maximalintensität normiert.	92
5.19 Auftragung der Säurezentrendichte gegen den Aluminiumgehalt der H-ZSM-5-Zeolithe.	93
5.20 REM-Aufnahmen der untersuchten H-ZSM-5-Zeolithe.	95
5.21 Messungen zur inneren Stofftransportlimitierung mit H-ZSM-5 (95).	96
5.22 Temperaturverläufe von Ethanolumsatzgrad und Ethenselektivität der H-ZSM-5-Zeolithe.	98
5.23 Variation der <i>GHSV</i> für den H-ZSM-5 (95) bei der Ethanoldehydratisierung.	99
5.24 Auftragung der Olefinselektivität bei unterschiedlichen <i>GHSV</i> des H-ZSM-5 (95) Katalysators.	100
5.25 Selektivitäten und Ethanolumsatzgrad in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für den H-SAPO-34 bei einer <i>GHSV</i> von 7000 h ⁻¹	102
5.26 Vergleich Olefinzusammensetzung von H-SAPO-34 und H-ZSM-5 (95).	103
5.27 Ethanolumsatzgrad-Katalysatorbelastungsdiagramm für STA-Silica und H-ZSM-5 (30).	105
5.28 Katalysatorstandzeiten und BET-Oberflächen der STA-Katalysatoren aufgetragen gegen den STA Beladungsgrad.	106
5.29 Katalysatorstandzeiten der mit Cäsiumionen ausgetauschten STA.	109
5.30 Auftragung der Summe der Selektivitäten zu den höheren Olefinen für die cäsiumausgetauschten STA-Katalysatoren.	110
5.31 Auftragung der Regenerationsexperimente der STA-Silica.	112
5.32 Auftragung der Regenerationsexperimente der cäsiumausgetauschter STA.	113
5.33 Pulverdiffraktogramme, Sulfatbeladung und Kalziniertemperatur der unterschiedlichen sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren.	115
5.34 Desorbgramme der sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren unter Helium als Trägergas.	117

5.35	Verlauf des Ethanolumsatzgrades mit der Reaktionsdauer zum Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C und einer <i>GHSV</i> von 14000 h ⁻¹	118
5.36	Auftragung der Regenerationsexperimente von sulfatiertem Zirkoniumdioxid. . .	119
5.37	Vergleich des Ethanolumsatzgrades der unterschiedlichen Dehydratisierungskatalysatoren.	121
5.38	Thermodynamische Gleichgewichtsumsatzgrade der Ethanoldehydratisierung. . .	125
5.39	Balkendiagramm zur Darstellung der gebildeten Menge höherer Olefine unter Epoxidierungsbedingungen und Dual-Layerbedingungen.	126
5.40	Reaktionsverlaufs eines Dual-Layers mit STA-Silica.	130
5.41	Einordnung des Dual-Layers mit Wolframatokieselsäure in die Masterkuve. . . .	131
5.42	Temperaturprogrammierte Reduktion mit unterschiedlichen Mengen an Wasserstoff des sulfatierten Zirkoniumdioxids.	134
5.43	Ethenumsatzgrad und Ethylenoxidselektivität in Abhängigkeit der Reaktionsdauer in einem in zwei Reaktoren getrennten Dual-Layer mit SO ₄ -ZrO ₂ -10,0 gew.% als Dehydratisierungskatalysator. Reaktionstemperatur <i>T</i> = 230 °C, <i>GHSV</i> = 7000 h ⁻¹ . Feed: 0,6 vol.% Ethanol, 29,4 vol.% Ethen und 8,0 vol.% O ₂	136
5.44	Selektivitäts- Umsatzgrad-Diagramme für die Dual-Layer mit sulfatiertem Zirkoniumdioxid in einem und zwei Reaktoren.	137
5.45	Einordnung der Dual-Layer-Experimente mit sulfatiertem Zirkoniumoxid in die „Masterkurve“.	138
A.1	Fließbild der Versuchsanordnung 1.	166
A.2	Beispielhaft ausgewählte Chromatogramme eines Dual-Layerversuchs.	167
A.3	Kalibrationsgeraden des Gaschromatographen	168
A.4	Pulverröntgendiffraktogramme der untersuchten H-ZSM-5 Zeolithe.	168
A.5	Ethanolkonzentration am Reaktorausgang in Abhängigkeit der Verweilzeit τ für den H-ZSM-5 (30) bei einer Reaktionstemperatur von <i>T</i> = 225 °C.	169
A.6	Pulverröntgendiffraktogramme des H-SAPO-34 vor und nach der Reaktion. . . .	169
A.7	XRDs der Wolframat-Kieselsäure auf Silica	170
A.8	TEM-EDX Aufnahmen eines STA Silica Katalysators.	171
A.9	Selektivitäts- und Umsatzgradverläufe eines Dual-Layers mit unkonditioniertem sulfatierten Zirkoniumdioxid.	171
A.10	Spezifikation von sunliquid®-Bio-Ethanol.	172

Schemaverzeichnis

2.1	Synthese von Ethylenoxid nach WURTZ.	10
2.2	Direktoxidation von Ethen mit Sauerstoff zu Ethylenoxid.	11
2.3	Isomerisierung von Ethylenoxid zu Acetaldehyd.	16
2.4	Dreiecksschema für die Direktoxidation von Ethen.	17
2.5	Allgemeines Energieprofil einer chemischen Reaktion	25
2.6	Allgemeine Darstellung einer Eliminierungsreaktion. LG steht dabei für die Abgangsgruppe.	26
2.7	Dreiecksschema der Ethanoldehydratisierung.	28
2.8	Reaktionsschema der Reaktionswege zur Umsetzung von Ethanol zu Ethylenoxid.	39
2.9	Reaktion von Ethanol zu Ethylenoxid und Wasserstoff.	41
5.1	Energiediagramm der Isomerisierung von AA zu EO und MEG.	62
5.2	Konzept des Dual-Layer-Ethylenoxidprozesses.	73
5.3	Reaktionsschema der Ethenepoxidierung mit Einfluss von Ethanol.	80

Tabellenverzeichnis

4.1	Verwendete Chemikalien und Gase sowie deren Bezugsquelle und Reinheit. . . .	45
4.2	Verwendete H-ZSM-5-Zeolithe und deren Bezugsquelle. Die in Klammern angegebenen Zahlen geben das jeweilige $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis an.	48
5.1	BET-Oberflächen der X-Zeolithe vor und nach Reaktion.	60
5.2	N_2 -BET-Oberflächen und Porenvolumina der in dieser Arbeit untersuchten H-ZSM-5-Zeolithe.	90
5.3	Partikeldurchmesser, Säurezentrendichten und WEISZ-Moduln.	94
5.4	N_2 -BET-Oberflächen und Verhältnis von Cäsiumionen zu Kegginanionen, der mit Cäsium ausgetauschten STA-Katalysatoren mit einer STA-Beladung von 36 gew.%. 108	
5.5	N_2 -BET-Oberflächen und Säurezentrendichten der in dieser Arbeit untersuchten sulfatierten Zirkoniumdioxidkatalysatoren.	114
5.6	Vergleich der Dehydratisierungskatalysatoren.	122
A.1	Zusammengefasste Informationen über die für die in der Masterkurve herangezogenen katalytischen Daten.	165
A.2	Zusammenfassung der Kalibrierfaktoren der Gaschromatographen.	166

Tabelle A.1: Zusammengefasste Informationen über die für die in der Masterkurve herangezogenen katalytischen Daten.

Quelle	Katalysator	Feed	Temperatur
VAN DEN REIJEN et al. ^[18]	15 gew.% Ag/ α -Al ₂ O ₃	8,5 Vol.% O ₂ , 30 Vol.% Ethen	190-260 °C
PEÑA et al. ^[19]	13,5 gew.% Ag/ α -Al ₂ O ₃ , Cs Promotor	3 Vol.% O ₂ , 12 Vol.% Ethen	210-270 °C
PETROV et al. ^[20]	20 gew.% Ag/ α -Al ₂ O ₃ , Ca Promotor	20 Vol.% O ₂ , 60 Vol.% Ethen	264 °C
MAO und VANNICE ^[21]	16,5 gew.% Ag/ α -Al ₂ O ₃	8 Vol.% O ₂ , 30 Vol.% Ethen	230 °C
ROJLUECHAI et al. ^[22]	13,18 gew.% Ag/ α -Al ₂ O ₃	6 Vol.% O ₂ , 6 Vol.% Ethen	255 °C
JINGFA et al. ^[23]	Silberfolie	7,19 Vol.% O ₂ , 23,8 Vol.% Ethen	237 °C
CHRISTOPHER und LINIC ^[24]	Ag Draht / α -Al ₂ O ₃	10 Vol.% O ₂ , 60 Vol.% Ethen	237 °C
JANKOWIAK und BARTEAU ^[25]	11 gew.% Ag/ α -Al ₂ O ₃ , Cs Promotor	10 Vol.% O ₂ , 10 Vol.% Ethen	267 °C
JANKOWIAK und BARTEAU ^[26]	11 gew.% Ag, 0,5 mol % Cu / α -Al ₂ O ₃ , Cs Promotor	10 Vol.% O ₂ , 10 Vol.% Ethen	267 °C

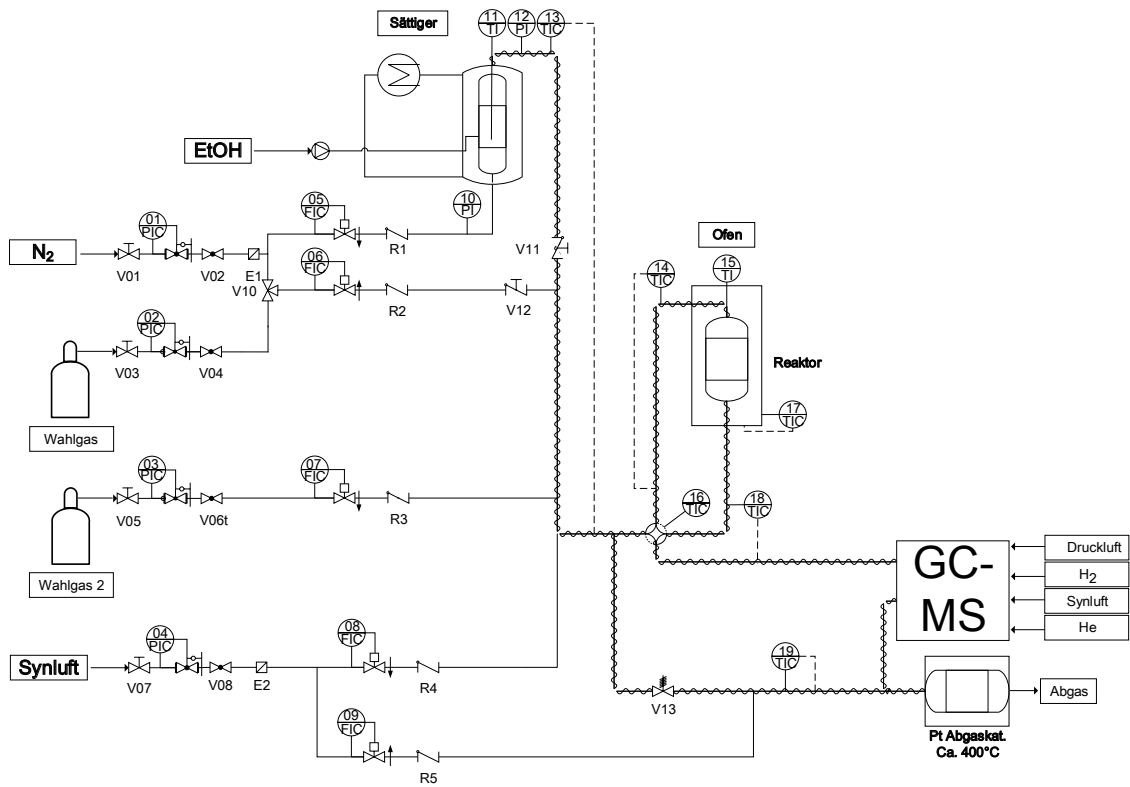


Abbildung A.1: Fließbild der Versuchsanlage 1.

Tabelle A.2: Zusammenfassung der Kalibrierfaktoren der Gaschromatographen.

Detektor		Anlage 1		Anlage 2	
FID	Substanz	<i>m</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>	<i>R</i> ²
	Ethen	1,298E+08	0,9969	1,663E+03	0,9999
	Ethylenoxid	6,225E+07	0,9996	1,266E+03	0,9999
	Acetaldehyd	7,494E+09	0,9994	n.k.	-
	Ethylacetat	1,717E+10	0,9968	n.k.	-
	Ethanol	1,098E+10	0,9992	1,417E+03	0,9993
	Diethylether	2,662E+10	0,9978	n.k.	-
WLD	Substanz	<i>m</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>	<i>R</i> ²
	Sauerstoff	2,811E+09	0,9990	7,526E+01	0,9999
	CO ₂	3,412E+09	0,9988	1,425E+02	0,9999
	CO	2,823E+09	0,9973	n.k.	-
	Methan	2,249E+09	0,9972	9,429E+01	0,9997

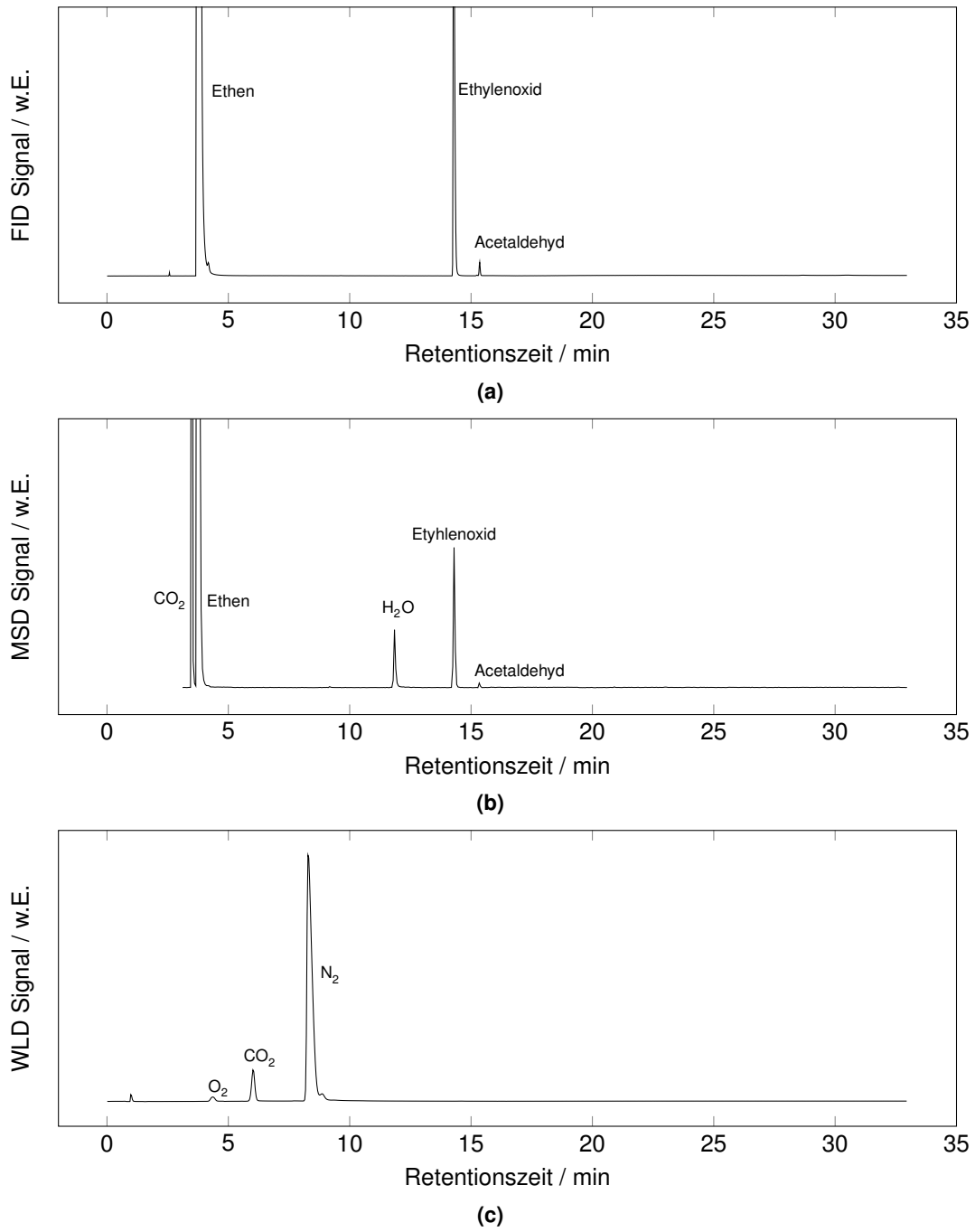


Abbildung A.2: Beispielhaft ausgewählte Chromatogramme eines Dual-Layer Versuchs.

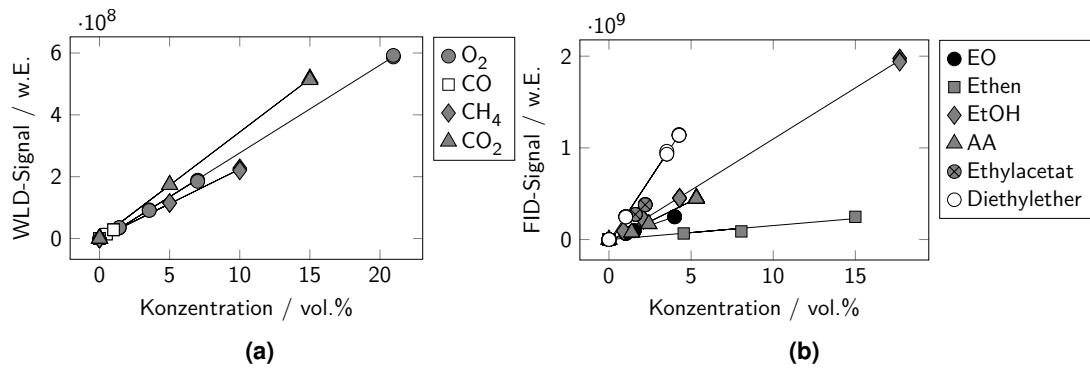


Abbildung A.3: Kalibrierung der Komponenten auf dem WLD und FID Kanal des Gaschromatographen an Experimentieranlage 1.

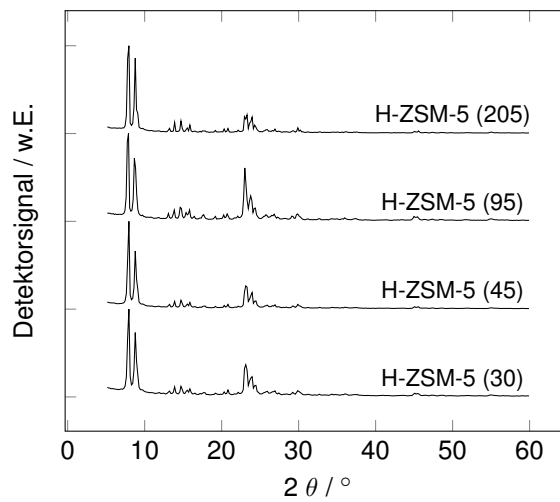


Abbildung A.4: Pulverröntgendiffraktogramme der untersuchten H-ZSM-5 Zeolithe.

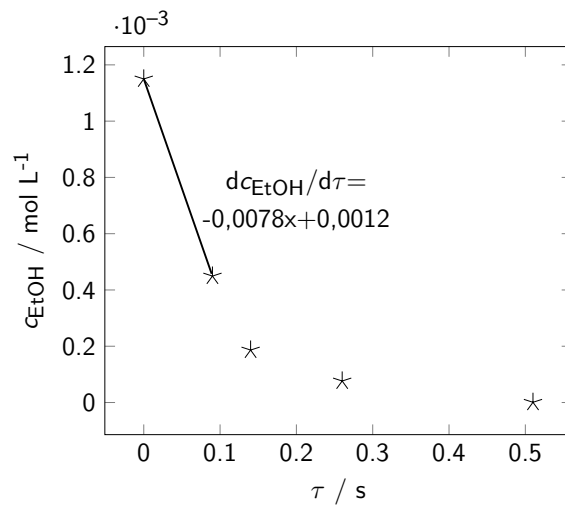


Abbildung A.5: Ethanolkonzentration am Reaktorausgang in Abhängigkeit der Verweilzeit τ für den H-ZSM-5 (30) bei einer Reaktionstemperatur von $T = 225^\circ\text{C}$.

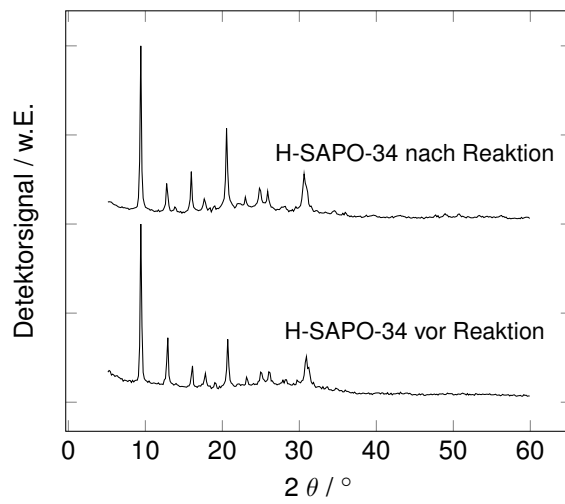


Abbildung A.6: Pulverröntgendiffraktogramme des H-SAPO-34 vor und nach der Reaktion.

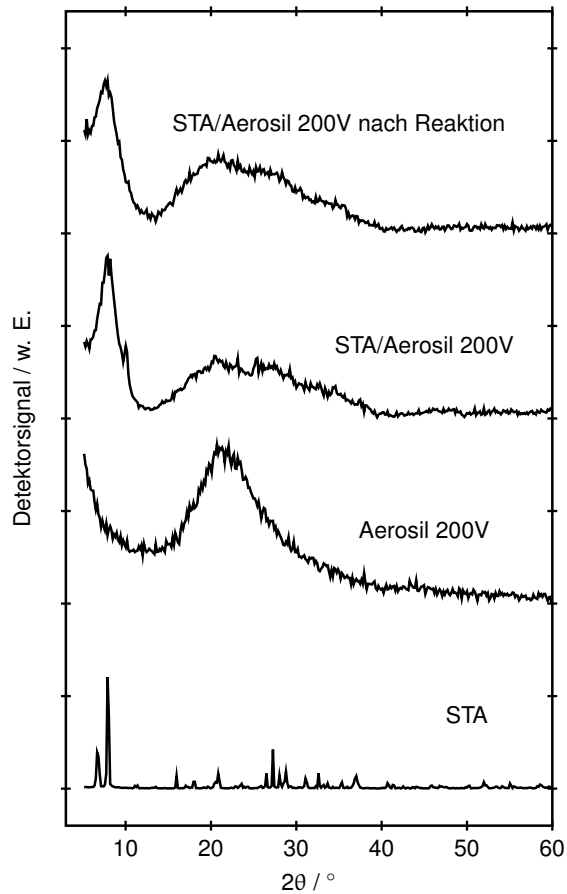


Abbildung A.7: Pulverröntgendiffraktogramme des untersuchten Wolframoto-Kieseläurekatalysators vor und nach der Reaktion sowie die Pulverröntgendiffraktogramme der reinen Wolframoto-Kieselensäure und des Silicaträgers Aerosil 200V.

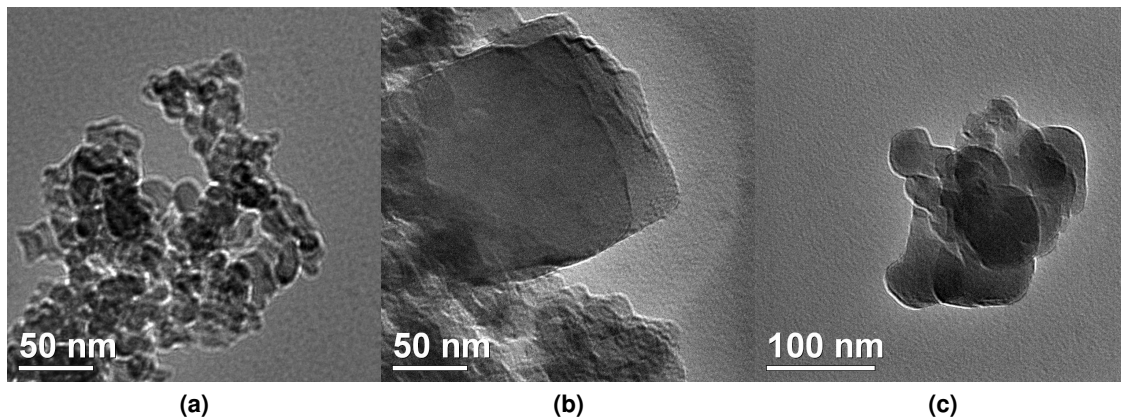


Abbildung A.8: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen der Wolframatokieselsäure mit 36 gew.% Beladung. In den Aufnahmen wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) der Massenanteil an Wolfram ermittelt. Dieser beläuft sich für A.8a auf 29,9 gew.%, für A.8b auf 97,3 gew.% und für A.8c auf 3,8 gew.%.

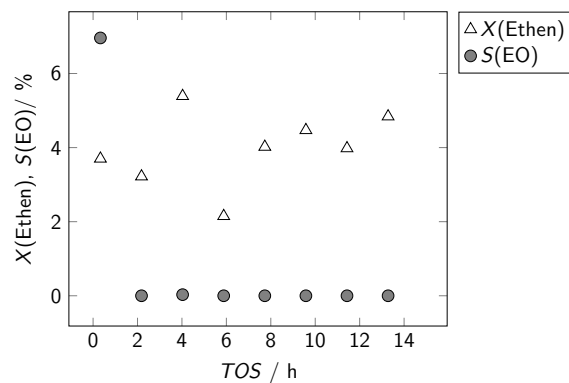


Abbildung A.9: Selektivitäts- und Umsatzgradverläufe eines Dual-Layers mit unkonditioniertem sulfatierten Zirkoniumdioxid.

Property	Unit	Limits		Test method ^a
		minimum	maximum	(See Clause 2. Normative references)
Ethanol + higher saturated alcohols content	% (m/m)	98,7		prEN 15721 ^b
Higher saturated (C3-C5) mono-alcohols content ^c	% (m/m)		2,0	prEN 15721 ^b
Methanol content	% (m/m)		1,0	prEN 15721 ^b
Water content ^d	% (m/m)		0,300	EN 15489 EN 15692
Total acidity (expressed as acetic acid)	% (m/m)		0,007	EN 15491
Electrical conductivity ^e	µS/cm		2,5	EN 15938
Appearance		clear and colourless		EN 15769
Inorganic chloride content	mg/kg		1,5	EN 15492
Sulfate content	mg/kg		3,0	EN 15492
Copper content ^f	mg/kg		0,100	EN 15488 EN 15837
Phosphorus content ^g	mg/l		0,15	EN 15487 EN 15837
Involatile material content	mg/100 ml		10	EN 15691
Sulfur content ^f	mg/kg		10,0	EN 15485 EN 15486

Abbildung A.10: Spezifikation von sunliquid®-Bio-Ethanol.