



VIRTUELLES INSTITUT NRW

STROM ZU GAS UND WÄRME

VIRTUELLES INSTITUT „STROM ZU GAS UND WÄRME“

BAND VI

POWER2C4

GEMEINSAMER ABSCHLUSSBERICHT DES KOMPETENZZENTRUMS (2018 – 2022)

Der gemeinsame Abschlussbericht des Kompetenzzentrums „Virtuelles Institut Strom zu Gas und Wärme“ umfasst insgesamt sechs Bände:

- Band I: Systemmodellierung zur Identifikation von innovativen PtX-Anwendungen*
- Band II: Lebenszyklusorientierte Analysen und Kritikalitätsanalyse von Power-to-X-Optionen*
- Band III: Bewertung des Einsatzes und der Auswirkungen alternativer Kraftstoffe für die Entwicklung der zukünftigen regionalen Infrastruktur*
- Band IV: PtX-Versuchsplattform - Optimierung, Modellierung und Scale-up von Flexibilitätsoptionen*
- Band V: Smart Heating - Bivalente Power-to-Heat-Systeme in Wohngebäuden*
- Band VI: Power2C4*

Fördermittelgeber:

Das Kompetenzzentrum „Virtuelles Institut - Strom zu Gas und Wärme“ wird gefördert durch das „Operationelle Programm zur Förderung von Investitionen in Wachstum und Beschäftigung für Nordrhein-Westfalen aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung“ (OP EFRE NRW) sowie durch das Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen.



EUROPÄISCHE UNION
Investition in unsere Zukunft
Europäischer Fonds
für regionale Entwicklung

Ministerium für Wirtschaft, Innovation,
Digitalisierung und Energie
des Landes Nordrhein-Westfalen



Empfohlene Zitierweise:

Virtuelles Institut Strom zu Gas und Wärme NRW, Abschlussbericht Kompetenzzentrum Virtuelles Institut – Strom zu Gas und Wärme, Band VI – Power2C4, November 2022

Titelbild: © Gina Sanders / Fotolia

Datum: 01.11.2022

Website: <http://strom-zu-gas-und-waerme.de/>

Autoren:



Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Marc Greuel, Dr. Daniel Maga, Dr. Markus Hiebel, Dr. Barbara Zeidler-Fandrich

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungen	III
Management Summary.....	1
1. Motivation und Zielsetzung.....	2
2. Methoden und Durchführung	4
2.1. Katalysatorsynthese und -charakterisierung.....	4
2.1.1 Synthese des Saponiten	5
2.1.2 Scale-up der Saponitsynthese.....	6
2.1.3 Katalysatorcharakterisierung.....	7
2.2. Katalysatoroptimierung.....	8
2.2.1 Austausch der Oktaedermetalle	9
2.2.2 Austausch der Zwischenschichtkationen	10
2.2.3 Kapillarimprägnierung	10
2.3. Katalysortestung.....	12
2.3.1 Katalysorteststand	12
2.3.2 Reaktionsbedingungen beim Katalysatorscreening.....	16
2.4. Versuchsparameteroptimierung	18
3. Diskussion der Ergebnisse	19
3.1. Katalysatorsynthese	20
3.1.1 Ergebnisse des Scale-ups der Saponitsynthese	20
3.1.2 Ergebnisse der modifizierten Katalysatorsynthesen.....	26
3.2. Katalysatorscreening	33
3.2.1 Katalytische Testung der Saponiten mit ausgetauschten Oktaedermetallen.....	33
3.2.2 Katalytische Testung der Saponite mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen.....	36
3.2.3 Katalytische Testung mit kapillarimprägnierten Saponiten.....	39
3.2.4 Katalytische Testung mit kombinierten Modifikationen der Saponite.....	41
3.3. Reaktionstechnische Untersuchungen	44
3.3.1 Ergebnisse der Versuchsparameteroptimierung	44

3.3.2	Ergebnisse der Langzeitmessungen und Regeneration des Katalysators	48
3.4.	Prozessbewertung des P2C4-Prozesses.....	51
3.4.1	Kopplung von Ethanol- und Butadiensynthese zu einem P2C4-Prozess.....	52
3.4.2	Nachhaltigkeitsbewertung.....	53
3.4.2.1.	Datenquellen für die Bewertung der Klimawirkung.....	53
3.4.2.2.	Ergebnisse der Wirkungsabschätzung.....	57
4.	Zusammenfassung und Ausblick	62
	Literaturangaben.....	64
	Abbildungsverzeichnis.....	68
	Tabellenverzeichnis.....	71
	Anhang	72
a.	Detaillierte Beschreibung der Mg-Saponitsynthese	72
b.	Detaillierte Beschreibung des Scale-ups der Mg-Saponitsynthese	74
c.	Zusätzliche Charakterisierungsergebnisse.....	77
d.	Zusätzliche Daten Lebenszyklusanalyse (LCA)	87

ABKÜRZUNGEN

1,3-Butadien	BD / C ₄ H ₆
Acetaldehyd	AcA
Adsorption von Stickstoff mittels der Brunauer-Emmett-Teller-Methode	BET
Alpha-Aluminiumoxid	α -Al ₂ O ₃
Aluminium	Al
Aluminiumnitrat Nonahydrat	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Aluminium - Magic angle spinning – nuclear magnetic resonance	Al MAS-NMR
Ammoniak	NH ₃
Ammoniumcarbonat	(NH ₄) ₂ CO ₃
Anzahl der Kohlenstoffatome im Produkt i	$N_{c,i}$
Argon	Ar
Ausbeute des Produkts i	Y _i
Ausgangsmolenstrom von Ethanol	$n_{eth,a}$
Calcium	Ca
Carbon Capture and Utilization	CCU
Cation Exchange	CE
Chrom	Cr
Chrom(III)oxid	Cr ₂ O ₃
Chromchlorid	CrCl ₂
Diethylether	DEE
Direct Air capture	DAC
Dreiwegeventil	PV
Dynamische Differenzkalorimetrie	DSC
Eingangsmolenstrom von Ethanol	$n_{eth,e}$
Eisen	Fe
Eisen(III)-oxidhydroxid	FeO(OH)
Eisensulfat Heptahydrat	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Elektrokatalytische CO ₂ -Reduktion/electrocatalytic captured CO ₂ reduction	ECCR
Ethanol	EtOH / C ₂ H ₅ OH
Ethanol zu Butadien-Reaktion	ETB
Flammenionisationsdetektor	FID
Flüssigkeitsregler	LFC
Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie	FTIR
Fraunhofer UMSICHT	FU
Gasraumgeschwindigkeit	GHSV
Gewichtsprozent	wt%
Gewichtsprozent des auf der Oberfläche aufgebracht Metall	C%
Gewichtsraumgeschwindigkeit	WHSV
Hafnium	Hf
Hochdruck-Flüssigkeitspumpe	HPLC
Imprägniertes Metall	IM
Incipient wetness impregnation	IWI
Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie	ICP-OES
Katalysatorlaufzeit/time on stream	TOS
Kobalt	Co

Kobaltnitrat Hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kohlendioxid	CO_2
Kohlenmonoxid	CO
Kohlenstoff	C
Kohlenstoffatome in Ethanol	$N_{C,eth}$
Kohlenwasserstoffe	KWs
Kupfer	Cu
Kupfernitratrihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kupferoxid	CuO
Life Cycle Assessment	LCA
Lithium	Li
Magnesium	Mg
Magnesiumnitrat Hexahydrat	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mangan	Mn
Mangan(III)oxid	Mn_2O_3
Mangannitrat Tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Masse	m
Mears-Kriterium	C_{MR}
Meerwein-Ponndorf-Valley Reduktion	MVP
Metall	M
Molekulargewicht	M
Molekulargewicht von 1,3-Butadien = $54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_{BD}
Molekulargewicht von Ethanol = $46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_{EtOH}
Molenstrom von Produkt i	n_i
Molprozent	mol%
Natrium	Na
Natriumchlorid	NaCl
Natriumhydroxid	NaOH
Natriumsilikat	Na_2SiO_3
Nickel	Ni
Nickelnitrat Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Oktaedermetall	Me
Online-Gaschromatograph	GC
Polybutylensuccinat	PBS
Polybutylenterephthalat	PBT
Polytetrahydrofuran	PTHF
Positive Ladung mit Ladungszahl z	z^+
Power-to-C4-Technologie	P2C4
Produktivität des Produkts i	P_i
Protonen	H^+
Rasterelektronenmikroskopie mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie	REM-EDX
Röntgendiffraktometrie	XRD
Röntgenphotoelektronenspektroskopie	XPS
Sauerstoffatom	O
Säure/Base-Verhältnis	S/B-Verhältnis
Selektivität des Produkts i	S_i
Silber	Ag
Silizium	Si

Silizium - Magic angle spinning – nuclear magnetic resonance	Si MAS-NMR
Standardtemperatur und –druck	STP
statistische Versuchsplanung/design of experiment	DoE
Stickstoffgas	N ₂
Stoffmenge	n
Styrol-Butadien-Kautschuk	SBR
Temperaturprogrammierte Desorption mittels Ammoniak (NH ₃) oder Kohlendioxid (CO ₂)	TPD
Thermoelement	TIC
Thermogravimetrische Analyse	TGA
Umsatz Ethanol	X
Vanadium	V
Vanadiumchlorid	VCl ₂
Verdampfer/Mischer	CEM
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	TCD
Wasser	H ₂ O
Wasserstoffatom	H
Wasserstoffgas	H ₂
Weisz-Prater-Kriterium	C _{WP}
Zink	Zn
Zinknitrat Hexahydrat	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Zirkonium	Zr
Zirkoniumoxid	ZrO ₂
Zwischenschichtkation	ZK

MANAGEMENT SUMMARY

Butadien ist ein wichtiges Monomer zur Herstellung verschiedenster Polymere, welche unter anderem Anwendung in der Automobilindustrie finden. Bisher wird Butadien hauptsächlich bei der Weiterverarbeitung von fossilen Rohstoffen gewonnen und stellt daher eine Quelle für CO₂-Emissionen dar. Im Rahmen dieses Projekts wird eine emissionsärmere und nachhaltigere Syntheseroute von Butadien aus Ethanol untersucht. Weiterhin wird ein Gesamtkonzept zur Etablierung eines Power-to-Butadien-Konzepts vorgestellt.

In einem ersten Schritt wird ein neues Katalysatorsystem auf Basis eines synthetischen Saponiten für die Umsetzung von Ethanol zu Butadien identifiziert und anschließend synthetisiert. Die erhaltenen Materialien werden umfassend mittels verschiedenster Charakterisierungsmethoden auf ihre spezifischen Eigenschaften wie die Kristallstruktur, die elementare Zusammensetzung sowie die Oberflächengröße, -azidität, -basisität und -morphologie untersucht.

Die Testung der katalytischen Aktivität erfolgt in einer eigens konstruierten Versuchsanlage. Aufbauend auf einem ersten Screening der Katalysatoren werden die für die ETB-Reaktion potenziell aussichtsreichen Materialien weiter optimiert und mögliche Struktur-Aktivitätsbeziehungen identifiziert. Fokussiert wird hierbei der Einfluss der Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften des Katalysators. Der Einfluss einer Variation der Reaktionsparameter (WHSV, GHSV, Partikelgröße) auf die Produktverteilung wird mit dem bis dato aussichtsreichsten Katalysatorsystem untersucht. Verglichen mit dem unmodifizierten Katalysatorausgangsmaterial lässt sich die Butadien-Selektivität im Rahmen der Katalysatoroptimierung deutlich erhöhen. Die Ergebnisse zeigen aber noch weiteres Potenzial zur Verbesserung der Katalysatorperformance.

Aufbauend auf den gemessenen Daten wird die Produktaufbereitung simulativ bilanziert und die erhaltenen Produkt- und Energiedaten in einer Lebenszyklusanalyse (Life Cycle Analysis, LCA) zur Nachhaltigkeitsbewertung des Power-to-Butadien-Prozesses genutzt. Im Rahmen der LCA-Bewertung werden elf verschiedene Szenarien für die Synthese von Butadien aus Ethanol betrachtet. Hierbei steht neben unterschiedlichen Katalysatoren die Herstellungsmethode von Ethanol und die eingesetzte Energiequelle im Fokus. Die Ergebnisse der Prozessbewertung zeigen, dass der Lebedev-Prozess je nach verwendeter Ethanol- und Energiequelle, das Potenzial hat Butadien und damit auch Styrol-Butadien-Kautschuk aus biobasiertem Ethanol oder CO₂-basiertem Ethanol herzustellen. Einen wichtigen Faktor stellt dabei ebenfalls der eingesetzte Katalysator für die Butadiensynthese dar, welcher eine hohe Butadien-Selektivität erfordert, um den Auftrennungsaufwand zu reduzieren. Die Nutzung von Restbiomasseströmen, wie Bagasse oder Stroh, eröffnet die Möglichkeit Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Zudem trägt ein Strommix mit höheren Anteilen an erneuerbaren Energien wie erwartet zur Treibhausgasreduktion bei.

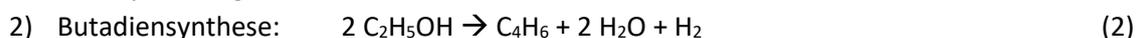
1. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Bearbeitet durch: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (FU)

Eine der größten Herausforderungen der heutigen Zeit ist die Verringerung der globalen Erwärmung. Im Zentrum steht dabei der steigende Kohlendioxid (CO₂)-Ausstoß in die Atmosphäre, der mit der Klimaerwärmung und dem Klimawandel in Verbindung gebracht werden kann. Die Verwendung von fossilen Rohstoffen zur Energie- und Chemikaliengewinnung setzt bei der Verbrennung pro Tonne an fossilem Kohlenstoff mehr als dreieinhalb Tonnen CO₂ in die Atmosphäre frei. Weiterhin ist die Nutzung von fossilen Energieträgern nicht nachhaltig, da ihre Vorräte begrenzt sind. Um die Klimaerwärmung zu verlangsamen, werden regenerative, nachhaltige und CO₂-neutrale Alternativen zu fossilen Brennstoffen oder CO₂-speichernde oder -nutzende Verfahren und Materialien benötigt. [1]

Das vorliegende Projekt zielt auf die Entwicklung eines neuartigen Power2X-Verfahrens zur Herstellung von 1,3-Butadien (BD). Power2X-Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sie elektrischen Strom zum Beispiel in Form von chemischen Bindungen speichern. Hierbei ist es vorteilhaft, Produkte mit möglichst hohem Wertschöpfungspotenzial herzustellen. BD ist eine Plattformchemikalie unter anderem für die Herstellung von Polymeren. Neben Polybutadien, welches in Autoreifen Anwendung findet, können Polytetrahydrofuran (PTHF), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polybutylensuccinat (PBS) aus Butadien hergestellt werden. [2] Aktuell wird Butadien zu 95 % als Nebenprodukt beim thermischen Zersetzen (Steamcracken) von Rohbenzin (Naphtha) zu Ethen gewonnen. Ziel ist, sich von dieser erdölbasierten Prozesskette durch die Entwicklung alternativer Herstellungsverfahren auf Basis regenerativer Energie und nachwachsender Rohstoffe zu lösen. Da sich die Rohstoffbasis für Ethen immer mehr in Richtung Schiefergas verschiebt, sinkt die Produktionskapazität für BD. Die Folge sind höhere Butadienpreise und somit Interesse an einem alternativen Herstellungsprozess. [3]

Im Rahmen der Arbeiten soll ein neues katalytisches Verfahren entwickelt werden, das die Herstellung von BD unter Einsatz regenerativ erzeugten Stroms erlaubt. Das Verfahren besteht aus zwei Prozessschritten. Zunächst wird Ethanol aus CO₂ und elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff im Rahmen einer Hydrierungsreaktion erzeugt. Im zweiten Schritt wird das gebildete Ethanol zur Synthese von Butadien verwendet. [4]



Schritt 1, die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Ethanol aus Synthesegas, ist Gegenstand einer Vielzahl von Forschungsaktivitäten [5] und wird hier nicht im Detail betrachtet. Vielmehr steht die Weiterveredelung des Ethanols zu Butadien sowie die Verfahrenskopplung der beiden Schritte im Fokus des Interesses. Eine spezielle Herausforderung ist hierbei der über mehrere gekoppelte Reaktionsschritte verlaufende Reaktionsmechanismus der Butadiensynthese aus Ethanol (*Abbildung 1-1*). Jeder Zwischenschritt des Mechanismus, als Einzelprozess betrachtet, benötigt einen

Katalysator mit spezieller Funktionalität, welche eine Umsetzung mit hoher Aktivität und entsprechender Selektivität gewährleistet. [3, 6]

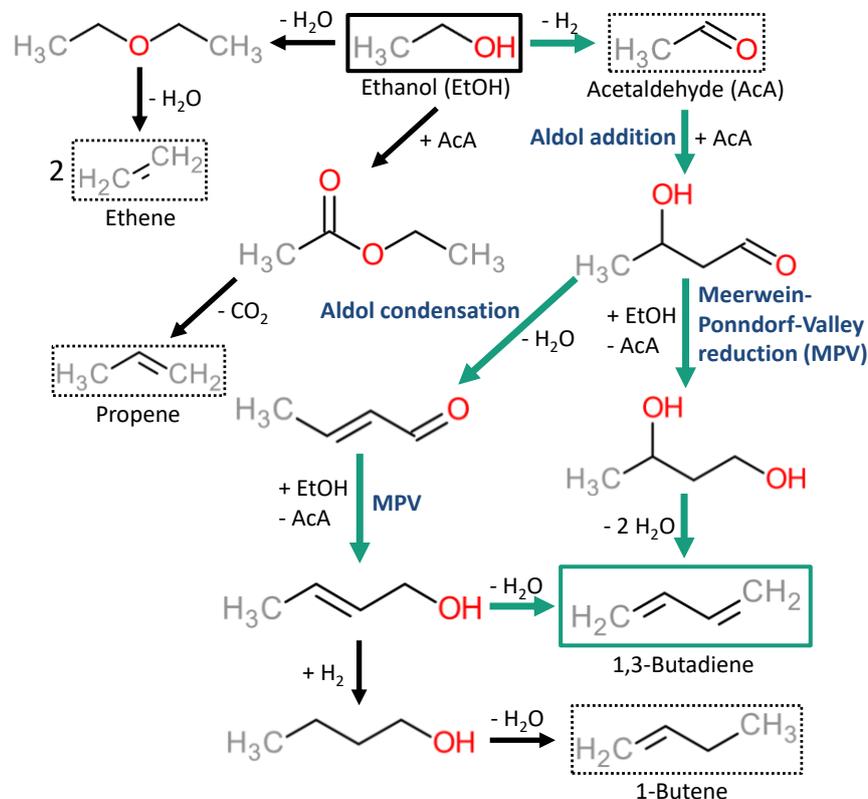


Abbildung 1-1: Reaktionsmechanismus zur Reaktion von Ethanol zu Butadien inklusive möglicher Nebenprodukte; grüne Pfeile repräsentieren die am häufigsten postulierten Reaktionswege. [3, 6, 7]

Die oben beschriebene, mehrstufige Umsetzung von Ethanol zu BD (ethanol to butadiene – ETB) kann über ein einstufiges (Lebedev-Prozess) oder ein zweistufiges (Ostromislensky-Prozess) Verfahren erfolgen. [3, 6] Für die einstufige Umsetzung von Ethanol zu BD besteht die Herausforderung darin, die für die Gesamtreaktion benötigten verschiedenen katalytischen Eigenschaften in einem System zu vereinen. Mit solch einem multifunktionellen Katalysator kann die Umsetzung von Ethanol zu Butadien ohne reaktionstechnische Zwischenschritte in einem direkten Prozess, und somit energie- und ressourceneffizienter, realisiert werden. Hierzu wird ein vielversprechendes Katalysatormaterial auf Saponitbasis entwickelt. Ausgehend vom Grundmaterial können synthetische Saponite vielfältig modifiziert und an den jeweiligen Anwendungsfall sowie die gewünschte Produktzusammensetzung angepasst werden. Im Rahmen des Projekts werden unterschiedliche Modifikationen durchgeführt, die hergestellten Materialien charakterisiert und für die ETB-Reaktion in einer Laboranlage getestet. Ziel ist die Identifikation von Zusammenhängen zwischen Struktur und Performance der Katalysatoren bezüglich der ETB-Reaktion, sodass die Präparation basierend auf diesen Ergebnissen angepasst und verbessert werden kann. Zusätzlich werden aussichtsreiche Prozessparameter identifiziert, welche zusammen mit den Eckdaten des ersten Schritts zur Ethanolsynthese aus Synthesegas die Grundlage für die Bewertung eines nachhaltigen Gesamtprozesses im Rahmen des Power2X-Konzepts bilden.

2. METHODEN UND DURCHFÜHRUNG

Bearbeitet durch: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (FU)

HIGHLIGHT BOX: WICHTIGSTE ERKENNTNISSE DES KAPITELS

Für die Synthese des Grundmaterials wurde eine mehrstufige Vorschrift eingesetzt und ausgehend vom 500 mL-Maßstab ein Scale-up auf 20 L beschrieben. Die Modifizierung des zugrundeliegenden Katalysators fand durch Austausch von Metallen in Oktaederschichten, Kationenaustausch in den Zwischenschichten und Imprägnierung der Oberfläche statt. Zur Charakterisierung standen mit BET, ICP-OES, XRD, TPD und REM-EDX verschiedene Methoden zur Analyse der Oberflächenstruktur und der elementaren Zusammensetzung der Materialien zur Verfügung.

Die Katalysortestung erfolgte in einem eigens konstruierten Versuchsanlagenaufbau, bestehend aus einem Verdampfer, einem Rohrreaktor und einer Online-Gasanalytik. Mit ihrer Hilfe wurde ein Screening der Katalysatoren in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 450 °C durchgeführt. Unter Einsatz des bis dato aussichtsreichsten Katalysatorsystems fand ferner ein Langzeitversuch über 192 Stunden mit anschließender Regeneration des Katalysators sowie eine Variation wichtiger Versuchsparameter wie der Gasraumgeschwindigkeit (GHSV), der Gewichtsraumgeschwindigkeit (WHSV) und der Partikelgröße statt.

2.1. Katalysatorsynthese und -charakterisierung

Die Arbeiten in diesem Vorhaben basieren auf der Verwendung von Saponiten [8, 9] als potenziell geeignetem Katalysatorsystem. Saponite sind quellbare Tonminerale, welche aus zwei tetraedrischen -O-Si-O- Schichten und einer dazwischenliegenden zentralen oktaedrischen -O-Mg-O- Schicht bestehen. Diese Sandwichstruktur wird im Weiteren als T-O-T-Schicht bezeichnet. Saponite zählen zu den Schichtsilikaten und besitzen die allgemeine Summenformel $M_{x/z}^{z+}[\text{Mg}_6][\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x]\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 0.4-1.2$. Eine bestimmte Menge der Si^{4+} -Kationen in der tetraedrischen Schicht werden durch Al^{3+} ausgetauscht, wodurch diese Schichten negative Ladungen tragen. Durch austauschbare Kationen wie Na^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ und Mg^{2+} (allgemeiner: M^{z+}) in den Zwischenschichten zwischen den T-O-T-Schichten werden diese Ladungen ausgeglichen. Eine schematische Zeichnung der Saponitstruktur ist in der folgenden *Abbildung 2-1* gezeigt. Saponite zeichnen sich durch hohe spezifische Oberflächen, Oberflächenazidität und Kationenaustauschbarkeit aus, welche sie attraktiv für verschiedene

Anwendungen machen, wie zum Beispiel für Absorbermaterialien, Katalysatoren oder Trägermaterialien für Katalysatoren.

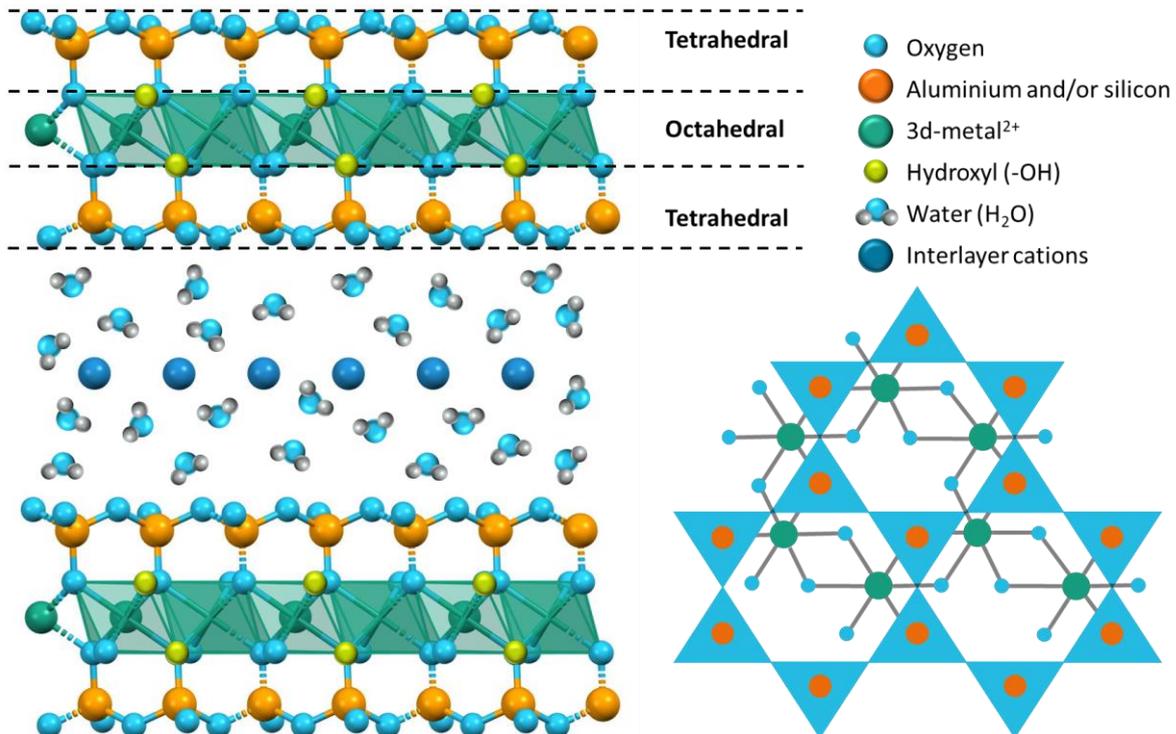


Abbildung 2-1: Links: Struktur eines Saponiten, zwei tetraedrische Schichten aus Si⁴⁺ und/oder Al³⁺ (orange) umgeben die zentrale oktaedrische Schicht (grün) aus divalenten Kationen (M²⁺) und/oder Al³⁺; die negativen Ladungen der Schichtstruktur werden durch Zwischenschichtkationen (dunkelblau) kompensiert, welche von Wasser umgeben und hydratisiert sind. Rechts: Obenansicht der Saponitstruktur. [9]

Die folgenden Abschnitte geben einen Einblick in die Synthese dieser Saponiten und die verwendeten Modifizierungs- und Charakterisierungsmethoden. Weiterhin werden die Versuchsanlage und die Durchführung der Katalysatorrestungen sowie das Vorgehen bei der Versuchsparameteroptimierung beschrieben.

2.1.1 Synthese des Saponiten

Die Synthese der Katalysatoren erfolgt wie im Folgenden beschrieben. In einem ersten Schritt wird, ausgehend von einer basischen Aluminiumnitratlösung (Lösung B) und einer wässrigen Natriumsilikatlösung (Lösung A), ein Alumosilikat-Gel ausgefällt. Dieses Gel wird nach einer Stunde Ruhen mit Wasser verdünnt. Anschließend wird eine weitere wässrige Metallsalzlösung (z. B. Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, ...) (Lösung C) hinzugegeben. Diese Metalle werden während der folgenden Reaktion in das Alumosilikat inkorporiert. Nach der Filtration wird der Feststoff bei 130 °C im Ofen getrocknet, gemahlen und im Anschluss bei 500 °C (oder 400 °C bei Zink enthaltenden Proben) für 3 Stunden im

Luftstrom kalziniert. Der schematische Ablauf der Saponitsynthese mit Magnesium ist in *Abbildung 2-2* gezeigt.

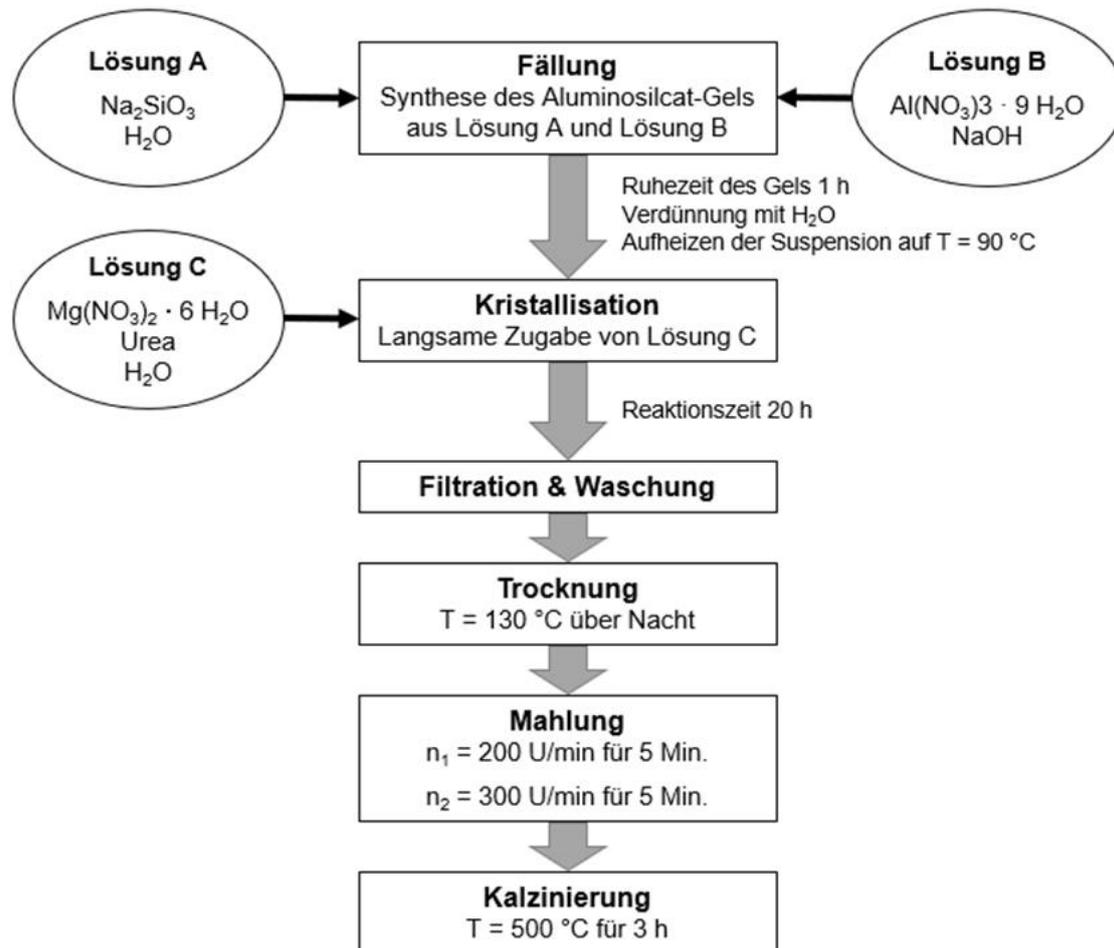


Abbildung 2-2: Schematische Synthesevorschrift der Mg-Saponitsynthese.

Der resultierende Katalysator wird im Folgenden als Mg-Saponit (Mg-Sap) bezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung mit den verwendeten Mengen und Syntheseschritten der Saponitsynthese sind im Anhang (a. Detaillierte Beschreibung der Mg-Saponitsynthese) zu finden.

2.1.2 Scale-up der Saponitsynthese

Das Scale-up der Synthese erfolgte auf Basis der in *Abbildung 2-2* gezeigten Vorschrift für die Mg-Saponitsynthese. Hierbei wurde die zunächst gewonnene Katalysatormasse im 500 mL-Maßstab durch folgende Modifikationen erhöht:

1. Erhöhung der Eduktkonzentrationen in den Lösungen A, B und C um 28 %
2. Verdopplung der Lösungen A, B und C bei gleicher Gelverdünnung
3. Kombination der Modifikationen 1 und 2

Die eingesetzten Mengen und Volumina der Chemikalien beim Scale-up im 500 mL sind im Anhang (b. *Detaillierte Beschreibung des Scale-ups der Mg-Saponitsynthese*) in *Tabelle b-1* dargestellt.

Auf Basis der Modifikation 3 wurden weitere Scale-ups auf einen 2 L- und einen 20 L-Maßstab (*Abbildung b-1* und *Abbildung b-2*) durchgeführt. Für eine detaillierte Beschreibung der Katalysatoraufreinigung sowie die verwendeten Mengen der Chemikalien und die Betriebsparameter für das 2 L- und 20 L-Scale-up wird auf den Anhang (b. *Detaillierte Beschreibung des Scale-ups der Mg-Saponitsynthese*) *Tabelle b-2* und *Tabelle b-3* verwiesen. Die Ergebnisse des Katalysatorscale-ups werden im Weiteren in Abschnitt 3.1.1 Ergebnisse des Scale-ups der Saponitsynthese behandelt.

2.1.3 Katalysatorcharakterisierung

Die Charakterisierung der synthetisierten Katalysatoren erfolgte mittels BET, ICP-OES, XRD, REM und EDX, sowie TPD-Messungen. Hierbei ermöglichen die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden die Bestimmung verschiedener Materialeigenschaften. In Kombination mit den Ergebnissen der Katalysatorartestung sind auf diese Weise Rückschlüsse auf Struktur-Aktivitätsbeziehungen möglich. Einen Überblick, welche Materialeigenschaften durch die verschiedenen Charakterisierungsmethoden ermittelt werden können, liefert die folgende *Tabelle 2-1*.

Tabelle 2-1: Übersicht der eingesetzten Charakterisierungsmethoden.

Charakterisierungsmethode	Bestimmte Eigenschaft des Materials
Röntgendiffraktometrie (XRD)	Kristallstruktur
Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES)	Elementare Zusammensetzung
Adsorption von Stickstoff mittels der Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET)	Größe der Oberfläche
Temperaturprogrammierte Desorption mittels Ammoniak (NH ₃) oder Kohlendioxid (CO ₂) (TPD)	Oberflächenazidität und -basizität
Rasterelektronenmikroskopie mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	Oberflächenmorphologie und chemische Zusammensetzung

2.2. Katalysatoroptimierung

Künstliche Saponiten können im Zuge ihrer Synthese weitreichend modifiziert werden. So kann z. B. ihre grundlegende chemische Zusammensetzung durch den Einsatz von unterschiedlichen Aluminium (Al)- zu Silizium (Si)-Verhältnissen (Al/Si) und Variation der Magnesiumkationen (Mg^{2+}) in Lösung C (*Abbildung 2-2*) durch andere divalente metallische Kationen (z. B. $Fe^{2+/3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) in den Oktaederschichten der Struktur verändert werden. Weiterhin können die Zwischenschichtkationen (*Abbildung 2-1*), welche zwischen den Sandwichstrukturen der Saponite eingelagert sind, ausgetauscht werden (cation exchange (CE)). Dabei ist die Verwendung von zum Beispiel H^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} oder Ag^+ möglich. Zusätzlich kann eine sogenannte Kapillarimprägnierung (Incipient wetness impregnation (IWI)) durchgeführt werden, bei der ein Material mit einer Metalllösung mit einer definierten Konzentration und einem definierten Volumen in Kontakt gebracht wird. Das Volumen der Lösung entspricht hierbei dem vorher ermittelten Porenvolumen des Katalysatormaterials. Durch die Kapillarkräfte innerhalb der Poren werden diese mit der Imprägnierlösung gefüllt. Anschließend wird das Material getrocknet und kalziniert, wodurch Metall oder Metalloxidpartikel in den Poren ausgebildet werden. Die erhaltenen Katalysatoren werden im Weiteren wie folgt bezeichnet:

ZK-Me-Sap-IM-IWI-C%

ZK = Zwischenschichtkation (Na^+ , H^+ , Ag^+)

Me = eingesetztes Oktaedermetall (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg)

IM = imprägniertes Metall (Ag, Cu, Zn, Zr, Hf)

IWI = incipient wetness impregnation (Kapillarimprägnierung)

C% = Gewichtsprozent des auf der Oberfläche aufgetragenen Metalls (1, 4, 8 [wt%])

Werden einzelne Modifikationen nicht durchgeführt, entfallen die entsprechenden Teile in der Bezeichnung des Katalysators. Somit erhält der reine Magnesiumsaponit die Bezeichnung Mg-Sap. Für einen Magnesiumsaponiten in der Na^+ -Form mit zusätzlich auf der Oberfläche imprägnierten 4 wt% Cu, ergibt sich die Bezeichnung Na^+ -Mg-Sap-Cu-IWI-4. Zu Vergleichszwecken wurde ferner die Synthese eines Materials ohne Zugabe eines Metalls in Lösung C (siehe *Abbildung 2-2*) durchgeführt, wodurch ein „Precursorkatalysator“, benannt 0-Sap, erhalten wurde.

Tabelle 2-2 liefert eine Übersicht der in diesem Vorhaben hergestellten und untersuchten Katalysatoren. Darüber hinaus existiert eine Vielzahl weiterer Modifizierungen, die aufgrund der begrenzten Projektmittel nicht betrachtet werden konnten, aber gegebenenfalls in einem Folgeprojekt oder für andere Anwendungen in der heterogenen Katalyse getestet werden könnten.

Tabelle 2-2: Synthetisierte und modifizierte Katalysatoren für den Einsatz in der ETB-Reaktion.

Grundmaterial	Metall-modifikation	Modifizierungsmethode	Beladung [%] oder Austausch [%]	Probenname
Saponite	Magnesium		100	Mg-Sap
	Vanadium		100	V-Sap
	Chrom		100	Cr-Sap
	Mangan		100	Mn-Sap
	Eisen	Oktaederschichten	100	Fe-Sap
	Kobalt		100	Co-Sap
	Nickel		100	Ni-Sap
	Kupfer		100	Cu-Sap
	Zink		100	Zn-Sap
	Kupfer + Zink		50:50	CuZn-Sap
Mg-Sap	Ag	IWI	1	Mg-Sap-Ag-IWI-1
			4	Mg-Sap-Ag-IWI-4
	Cu	IWI	1	Mg-Sap-Cu-IWI-1
			4	Mg-Sap-Cu-IWI-4
	Zn	IWI	1	Mg-Sap-Zn-IWI-1
			4	Mg-Sap-Zn-IWI-4
	Zr	IWI	1	Mg-Sap-Zr-IWI-1
	Hf	IWI	1	Mg-Sap-Hf-IWI-1
	Ag + Zr	IWI	Je 1	Mg-Sap-AgZr-IWI-1
			Je 4	Mg-Sap-AgZr-IWI-4
Mg-Sap	Ag ⁺	CE		Ag ⁺ -Mg-Sap
	Na ⁺		1	Na ⁺ -Mg-Sap
	H ⁺			H ⁺ -Mg-Sap
Zn-Sap	Zr	Oktaederschicht + IWI	1	Zn-Sap-Zr-IWI-1
			4	Zn-Sap-Zr-IWI-4
			8	Zn-Sap-Zr-IWI-8
CuZn-Sap			1	CuZn-Sap-Zr-IWI-1

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Katalysatorsynthesen und -modifikationen beschrieben. Die synthetisierten Katalysatoren wurden anschließend mittels der oben beschriebenen Methoden charakterisiert und auf ihre katalytische Aktivität getestet, wie in 2.3 Katalysatortestung beschrieben.

2.2.1 Austausch der Oktaedermetalle

Die grundlegende Synthese der Saponite mit ausgetauschten Oktaedermetallen erfolgt nach der in 2.1.1 Synthese des Saponiten beschriebenen Synthese des Mg-Saponiten. Zur Variation der Oktaedermetalle wurde die wässrige $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ Lösung (Lösung C in Abbildung 2-1) durch andere Metall-salzlösungen (z. B. VCl_2 , $CrCl_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$,

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) ausgetauscht, wodurch diese Metalle in das Alumosilikat inkorporiert werden sollen. Hierbei wurden ebenfalls Mischungen von zwei unterschiedlichen Metallen (Cu + Zn mit einem Cu:Zn-Verhältnis von 1:1) genutzt. Die anderen Arbeitsschritte während der Synthese wurden beibehalten.

2.2.2 Austausch der Zwischenschichtkationen

Im Rahmen des Projekts werden drei unterschiedliche Kationenaustausche (mit Na^+ , H^+ und Ag^+), wie nachfolgend kurz beschrieben, durchgeführt.

Für den Kationenaustausch (cation exchange (CE)) mit Natrium (Na) als Metall wurden 5 g Mg-Saponit in ein 200 mL-Becherglas gegeben und unter Rühren 100 mL einer 1 M NaCl-Lösung (28,22 g NaCl in 500 mL H_2O) hinzugegeben. Der zweite Schritt umfasst die Temperierung der Suspension auf 80 °C für eine Stunde. Danach wurde der Feststoff abfiltriert, mit 1 M NaCl-Lösung gewaschen und erneut in einem Becherglas mit 100 mL 1 M NaCl-Lösung suspendiert, auf 80 °C aufgeheizt und für eine Stunde gerührt. Diese Vorgehensweise wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde der Feststoff im Büchnertrichter mit jeweils 150 mL destilliertem Wasser, Ethanol und abschließend Isopropanol gewaschen. Der letzte Schritt umfasste die Trocknung des abgetrennten Feststoffs über Nacht bei 130 °C und anschließender Kalzinierung bei 500 °C für 4 Stunden unter Luft. Der gebildete Katalysator wird im Folgenden als Na^+ -Mg-Sap bezeichnet.

Der Kationenaustausch mit Protonen (H^+) fand analog zu dem oben beschriebenen Austausch mit Natrium als Metall statt, mit dem Unterschied, dass dem Mg-Saponit 100 mL einer 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (78,57 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in 500 mL H_2O) zugegeben wurde, die ersten drei Waschungen mit 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung erfolgten und die Kalzinierungstemperatur bei 550 °C lag. Der gebildete Katalysator wird im Folgenden als H^+ -Mg-Sap bezeichnet.

Für den Kationenaustausch mit Silber wurden 0,063 g Silbernitrat in 370 mL destilliertem Wasser gelöst, um eine 1 mM Silbernitratlösung zu erhalten. Diese wurde unter ständigem Rühren zu einer Saponitsuspension (4 g Mg-Sap in 100 mL Wasser) gegeben und die erhaltene Mischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend erfolgte eine Filtration des erhaltenen Feststoffs mit anschließender Trocknung über Nacht bei 130 °C. Der gebildete Katalysator wird im Folgenden als Ag^+ -Mg-Sap bezeichnet.

2.2.3 Kapillarimprägnierung

Bei dieser Methode wurden Ag, Cu, Zn, Hf und Zr auf der Oberfläche des Katalysators imprägniert. Hierzu wurde eine bestimmte Menge eines Metallsalzes in destilliertem Wasser aufgelöst. Das Volumen des destillierten Wassers entsprach dem Porenvolumen des Katalysators (mittels BET-Messung bestimmt), und die Menge des Metallsalzes, die für die gewünschte Metallbeladung erforderlich ist, wurde wie folgt berechnet:

$$m(\text{Katalysator}) = m(\text{Metall}) + m(\text{Saponite}) \quad 2.1$$

$$m(\text{Metall}) = \frac{m\%(\text{Metall}) \cdot m(\text{Katalysator})}{100} \quad 2.2$$

$$m(\text{Metallvorläufersalz}) = \frac{M(\text{Metallvorläufersalz}) \cdot m(\text{Metall})}{M(\text{Metall})} \quad 2.3$$

Hierbei beschreibt m die Masse des jeweiligen Materials und M das dazugehörige Molekulargewicht. Die Metallvorläuferlösung wurde tropfenweise auf die Katalysatoroberflächen gegeben und der Feststoff dann über Nacht bei 130 °C getrocknet und anschließend 3 Stunden lang bei 500 °C kalziniert. Die Heizrate betrug dabei 10 °C·min⁻¹.

2.3. Katalysatorrestung

In diesem Abschnitt werden die Einzelheiten des Versuchsaufbaus für die ETB-Reaktion, die zur Bestimmung der Produktzusammensetzung genutzten Analysetechniken und die verwendeten Reaktionsbedingungen erläutert.

2.3.1 Katalysatorreststand

Die folgende *Abbildung 2-3* zeigt das Prozessbild (R & I Fließschema) der Versuchsanlage für die Katalysatorrestungen mit den drei Bereichen Medienversorgung (links), Prozess (Mitte) und Analytik (rechts). Neben einer Stickstoff- und Ethanolversorgung für die Erzeugung eines N₂-Ethanol-Reaktionsgemisches sind weitere Gasanschlüsse für Wasserstoff und Luft vorhanden. Mit ihrer Hilfe kann die Katalyse in unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt bzw. der Katalysator vor der Reaktion reduziert oder regeneriert werden. Die Regelung der Gaszufüsse erfolgt durch Massendurchflussregler (MFCs) der Firma Bronkhorst®. Die Dosierung des Ethanols (ROTISOI V, HPLC Gradient Grade, Roth) erfolgt aus einem Vorratsbehälter heraus, wobei der im Verdampfer/Mischer (CEM) von Bronkhorst® benötigte Druck sowie die Durchflussmenge an Ethanol in einem Flüssigkeitskreislauf unter Einsatz einer Hochdruck-Flüssigkeitspumpe (HPLC) (FLOM Corporation, Dual Pump, Serie KP-11) und eines Flüssigkeitsflussreglers (LFC) von Bronkhorst® mit einem Betriebsbereich von 0,5 – 5 g·h⁻¹ eingestellt werden. Im CEM wird das flüssige Ethanol erhitzt, verdampft und mit Stickstoff gemischt. Das Gemisch wird anschließend über das Dreiwegeventil (PV2) entweder über die Leitung (3) in den Reaktor oder über den Bypass (2) zur Analytik geleitet. Der aus dem Reaktor austretende Produktstrom gelangt über das Dreiwegeventil (PV3) entweder zur Abtrennung der flüssigen Produkte zum Kondensator (Leitung (6)) oder über Leitung (7) direkt in den Gaschromatographen, wodurch eine online-Analyse der Produktzusammensetzung möglich ist. Die Analyse des Produktstroms erfolgt mit einem Online-Gaschromatographen (GC) Modell GC-2014 von Shimadzu corporations, Japan, welcher mit zwei verschiedenen Detektoren ausgestattet ist - einem Flammenionisationsdetektor (FID) zur Messung aller Kohlenwasserstoffe und Oxygenate und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) zur Messung aller Produkte, insbesondere von Wasser, Inertgasen, Kohlendioxid und Wasserstoff.

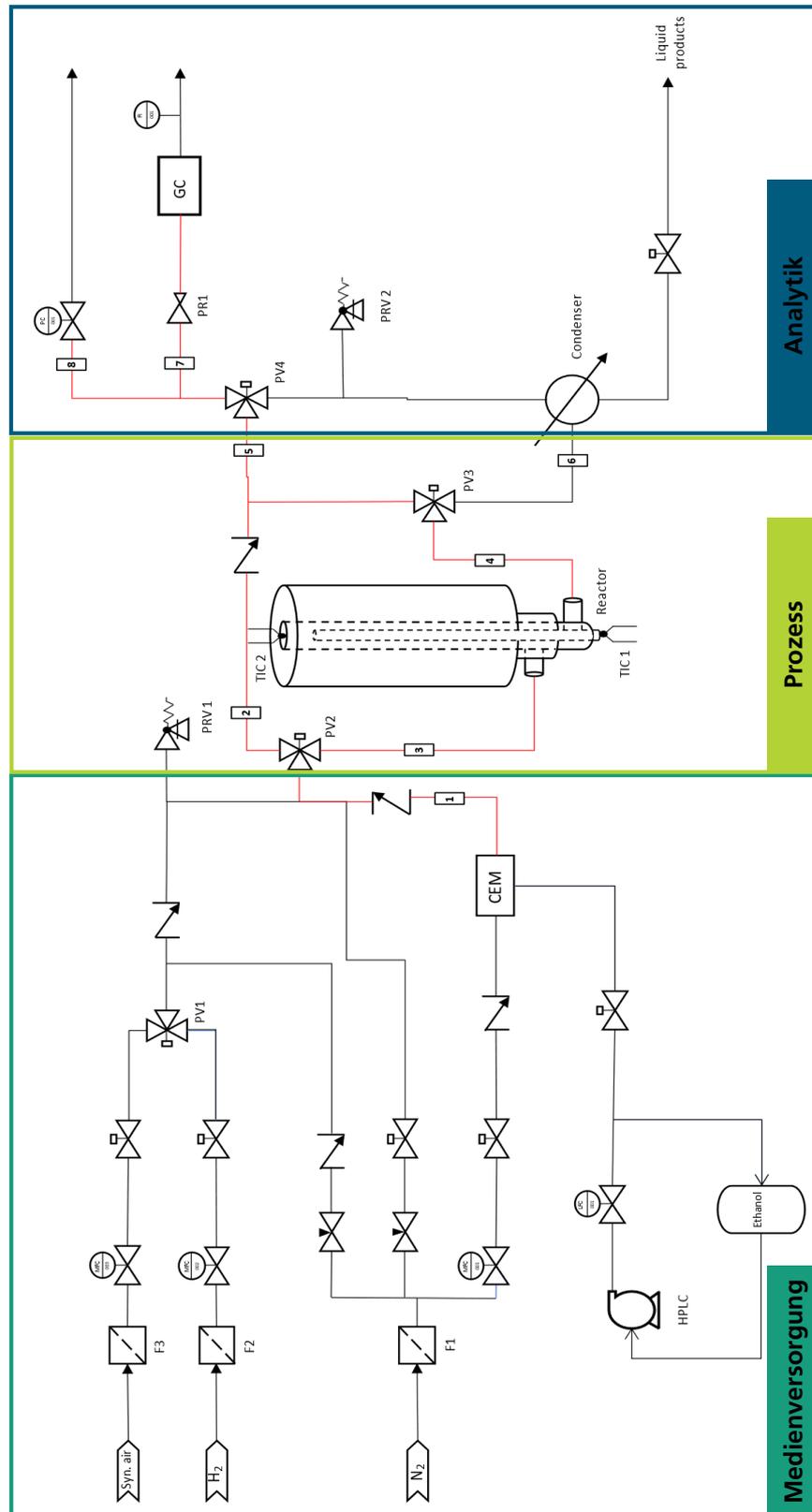


Abbildung 2-3: R & I Fließbild der Versuchsanlage für die katalytische Testung der Materialien in der ETB-Reaktion.

Die folgende *Abbildung 2-4* zeigt ein Foto der Versuchsanlage zur Testung der Katalysatoren in der ETB-Reaktion.

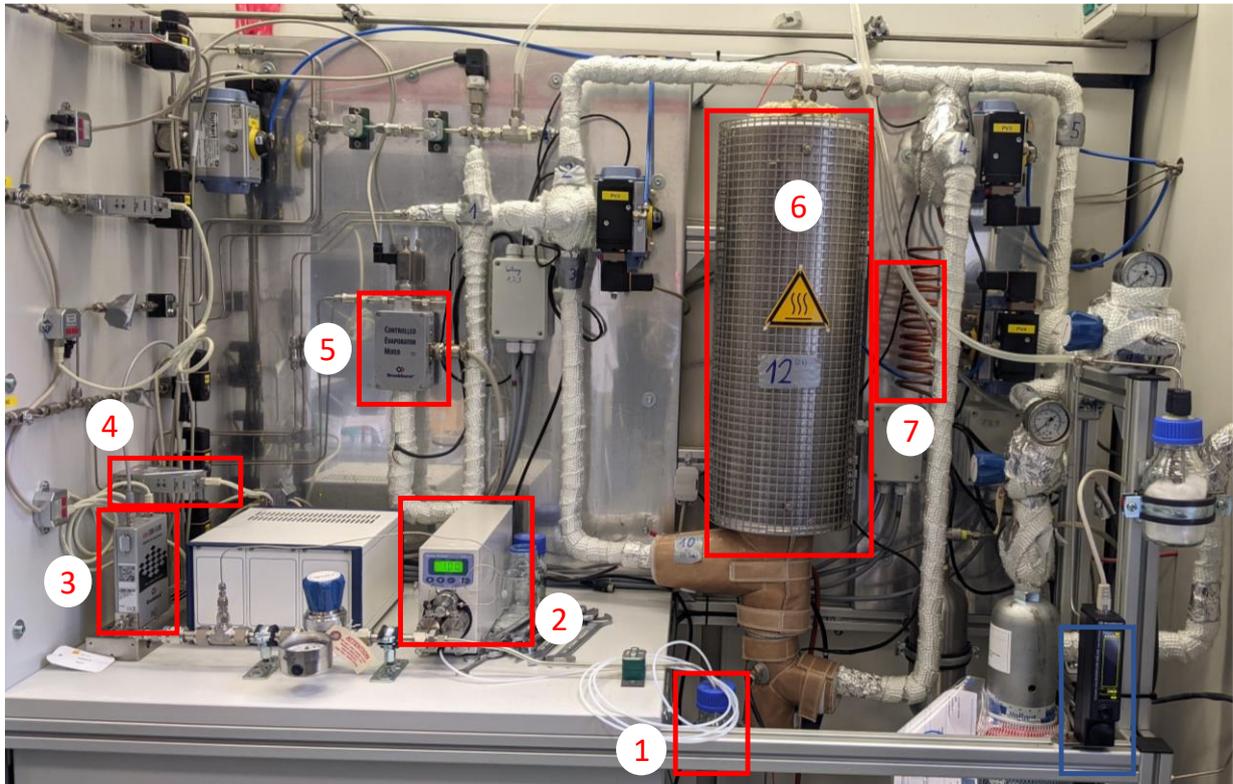


Abbildung 2-4: Versuchsanlage für die Katalysatortests der Ethanol-1,3-Butadien-Reaktion, die roten Kästen markieren die wichtigsten Anlagenteile: 1) Vorratsbehälter für flüssiges Ethanol, 2) HPLC-Pumpe, 3) Flüssigkeitsdurchflussregler für Ethanol, 4) Massendurchflussregler für N₂, 5) Verdampfer/Mischer, 6) Reaktor und 7) Kondensator.

Der Reaktor ist aus zwei konzentrisch angeordneten Edelstahlrohren als Doppelwandreaktor ausgeführt (*Abbildung 2-5*) und befindet sich zur Beheizung in einem Rohröfen. Die Gasmischung strömt nach Eintritt in den Reaktor zunächst von unten nach oben durch den äußeren Ringspalt und wird dabei erhitzt. Am oberen Ende des Reaktors gelangt das Gas dann in das innere Rohr, in dem die eigentliche Reaktion stattfindet. Hierzu ist, 33 cm vom oberen Ende des Innenrohrs entfernt, ein Gitter angebracht, auf dem das Katalysatorbett aufgeschichtet wird. Die Maße des Reaktors können *Tabelle 2-3* entnommen werden. Zur Temperaturmessung sind zwei verschiebbare Thermoelemente (TIC1) und (TIC2) vor und nach dem Katalysatorbett installiert. Die Durchführung von Reaktionen bei höheren Drücken ist durch den Druckregler (PC001) in Leitung (8) möglich. Zur besseren Temperaturkontrolle sind die in *Abbildung 2-3* rot markierten Leitungen mit Heizdrähten auf 100 °C beheizt und mit einem Glasfasermaterial isoliert. Die Anlagensteuerung und Messdatenerfassung erfolgen mit LabVIEW, einer System-Engineering-Software von National Instruments TM.

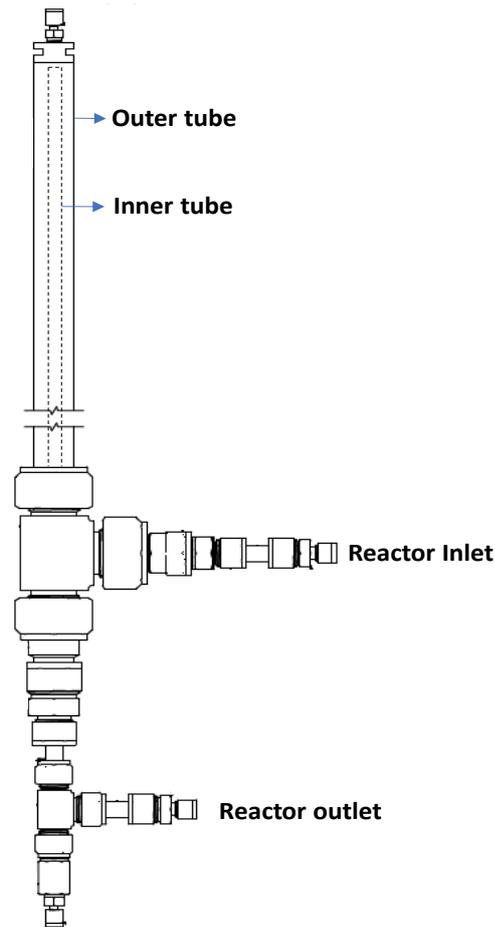


Abbildung 2-5: Technische Zeichnung des für die ETB-Reaktion genutzten Doppelwandreaktors.

Tabelle 2-3: Maße des für die ETB-Reaktion genutzten Doppelwandreaktors.

Durchmesser des Reaktors		
Innendurchmesser des inneren Rohres	1	cm
Außendurchmesser des inneren Rohres	1,2	cm
Innendurchmesser des äußeren Rohres	2,4	cm
Länge des Reaktors		
Von oben zum Gaseingang	67,5	cm
Von oben zum Gasausgang	85	cm

2.3.2 Reaktionsbedingungen beim Katalysatorscreening

Für eine Beurteilung der katalytischen Aktivität wurden alle synthetisierten Katalysatoren unter standardisierten Bedingungen mit einem Temperaturprogramm in der Versuchsanlage getestet und hinsichtlich wichtiger Reaktionsdaten wie Ethanolumsatz, Produktselektivität und Produktivität von 1,3-Butadien verglichen. Eine Zusammenfassung der Versuchsparameter ist in *Tabelle 2-4* zu finden. Für die Messungen wurden 0,5 g Katalysator mit 2,5 g eines Inertmaterials (α -Al₂O₃, 355-500 μ m, 99,7 % rein, Herfeldt GmbH, FEPA 040) gemischt, oberhalb des Gitters in das innere Reaktorrohr eingefüllt und von beiden Seiten mit Glaswolle umgeben. Zur Entfernung adsorbierter Feuchtigkeit und anderer Verunreinigungen wurde das Katalysatorbett zunächst 30 Minuten lang bei 200 °C unter Stickstofffluss erhitzt. Die Temperatur im CEM und in allen Leitungen wurde während dieser Zeit auf 100 °C gehalten. Parallel wurde der Eintrittsgasstrom in den Reaktor auf 100 mL·min⁻¹ bei Standardtemperatur und -druck (STP) mit 4,6 mol% Ethanol in Stickstoff eingestellt (Ethanol-Massenstrom: 0,5 g·h⁻¹, Stickstoff-Volumenstrom: 94 mL·min⁻¹) und zur Stabilisierung zunächst für eine Stunde durch die Bypass-Leitung geleitet. Die Bestimmung der Ausgangskonzentration erfolgte durch zwei GC-Messungen während dieser Zeit.

Tabelle 2-4: Versuchsparameter für das Katalysatorscreening der ETB-Reaktion.

Parameter	Setting
Ethanolstrom	0,5 g·h ⁻¹
Stickstoffstrom	94 mL·min ⁻¹
Gesamtvolumenstrom	100 mL·min ⁻¹
Ethanolkonzentration im Gasstrom	4,6 mol%
Druck	1 bar
Masse des Katalysators	0,5 g
Masse des Inertmaterials (α -Al ₂ O ₃ , 355-500 μ m)	2,5 g
WHSV	1 h ⁻¹
GHSV	~ 2 200 h ⁻¹ (Volumen des Katalysatorbetts ~ 2,75 cm ³)
Temperatur	200 – 450 °C erhöht in 50 °C-Schritten

Die Katalysatorlaufzeit (TOS) betrug bei jeder Temperatur 45 Minuten. Anschließend erfolgte die Probenahme für die GC-Messung, und die Reaktortemperatur wurde um 50 °C erhöht. Dieses Vorgehen wurde bis zum Erreichen der Endtemperatur von 450 °C wiederholt. Der Druck im System lag stets bei Atmosphärendruck und die Gewichtsraumgeschwindigkeit (WHSV) sowie die Gasraumgeschwindigkeit (GHSV) konstant bei 1 h⁻¹ bzw. 2 200 h⁻¹. Die Berechnung der WHSV und GHSV erfolgte entsprechend der nachstehend aufgeführten Gleichungen 2.4 und 2.5.

$$WHSV = \frac{\text{Massenflu\ss von Ethanol (g} \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Masse Katalysator (g)}} \quad 2.4$$

$$GHSV = \frac{\text{Eingangsvolumenstrom bei STP (cm}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volumen des Katalysatorbetts (cm}^3)} \quad 2.5$$

Zusätzlich wurde ein Versuch nur mit dem leeren Reaktorrohr bei 350 °C und mit 3 g des Inertmaterials als Blindtest durchgeführt, um den Einfluss des Inertmaterials auf die Reaktion zu ermitteln.

Die Berechnung des Umsatzes von Ethanol (X), der Selektivität (S_i) auf der Grundlage der Kohlenstoffatome sowie der Ausbeute (Y_i) und Produktivität (P_i) des Produkts i erfolgte mit den nachfolgend aufgeführten Gleichungen.

$$X = \frac{n_{eth,e} - n_{eth,a}}{n_{eth,e}} \cdot 100 \quad 2.6$$

$$S_i = \frac{N_{c,i} \cdot n_i}{N_{c,eth} \cdot (n_{eth,e} - n_{eth,a})} \cdot 100 \quad 2.7$$

$$Y_i = X \cdot \frac{S_i}{100} \quad 2.8$$

$$P_i = \frac{WHSV \cdot Y_{BD} \cdot M_{BD}}{M_{EtOH} \cdot 2 \cdot 100} \quad 2.9$$

mit

$n_{eth,e}$	Eingangsmolenstrom von Ethanol
$n_{eth,a}$	Ausgangsmolenstrom von Ethanol,
n_i	Molenstrom von Produkt i ,
$N_{c,i}$	Anzahl der Kohlenstoffatome im Produkt i ,
$N_{c,eth}$	Kohlenstoffatome in Ethanol,
M_{EtOH}	Molekulargewicht von Ethanol = 46 g·mol ⁻¹ ,
M_{BD}	Molekulargewicht von 1,3-Butadien = 54 g·mol ⁻¹ .

2.4. Versuchsoptimierung

Um das Verhalten eines ausgewählten Katalysators (Zn-Sap-Zr-IWI-4) unter verschiedenen Bedingungen zu verstehen, wurden grundlegende Parametervariationen und kinetische Studien durchgeführt, welche im Folgenden beschrieben werden.

Die Gewichts-Raumgeschwindigkeit (WHSV) wurde von 1 bis 3,5 $\text{g}_{\text{ethanol}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ bei einer Temperatur von 400 °C variiert, wobei ein konstanter Eingangsgasstrom von 100 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ beibehalten wurde. Dieses Experiment wurde durchgeführt, um den Einfluss der Ethanolkonzentration auf den Umsatz und die Produktselektivität in der ETB-Reaktion zu bestimmen. Die Gasraumgeschwindigkeit (GHSV) wurde zwischen 1 100 h^{-1} und 4 400 h^{-1} variiert, um den Einfluss eines steigenden Gasflusses bei einer konstanten Ethanolkonzentration von 8 mol% auf den Umsatz und die Produktselektivität zu ermitteln.

Um den Einfluss der Katalysatorpartikelgröße zu prüfen, wurden die Katalysatorpartikel pelletiert, zerkleinert und gesiebt, um Fraktionen mit unterschiedlichen Partikelgrößen zu erhalten. Daraus wurden Fraktionen mit Partikeln von 100-250 μm , 250-500 μm und >500 μm gewonnen und für die Reaktion mit dem gleichen Temperaturprogramm wie beim Katalysatorscreening getestet.

Zur Untersuchung der Deaktivierung des Katalysators erfolgte ein Langzeitversuch für die Dauer von 192 Stunden (7 Tage) bei einer Temperatur von 400 °C, einer Ethanolkonzentration von 4,6 mol-% und einem Feed-Fluss von 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Anschließend wurde der Katalysator 3 Stunden lang unter einem Luftstrom von 75 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 400 °C regeneriert und erneut unter gleichen Bedingungen für etwa sechs Stunden getestet.

In *Tabelle 2-5* sind die veränderten Parameter während der Parametervariation zusammengefasst.

Tabelle 2-5: Betriebsbedingungen für die Parameterstudien mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.

Zn-Sap-Zr-IWI-4	Parameter-variation	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Ethanolkonzentration [mol%]	Gasvolumenstrom [$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$]
WHSV Variation	1 h^{-1}	400	1	4,6	100
	1,8 h^{-1}			8	
	2,7 h^{-1}			12	
	3,5 h^{-1}			16	
GHSV Variation	1 100 h^{-1}	400	1	8	50
	1 650 h^{-1}				75
	2 200 h^{-1}				100
	3 300 h^{-1}				150
	4 400 h^{-1}				200
Partikelgrößen Variation	<100 μm	400	1	4,6	100
	100-250 μm				
	250-500 μm				
	> 500 μm				

3. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bearbeitet durch: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (FU)

HIGHLIGHT BOX: WICHTIGSTE ERKENNTNISSE DES KAPITELS

Das Scale-up der Mg-Saponitsynthese konnte mit einer Steigerung der Produktmenge um insgesamt 8751 %, verglichen zum 500 mL-Ansatz, erfolgreich durchgeführt werden. In allen Synthesemaßstäben wurde der gewünschte Mg-Saponit gebildet. Allerdings ergaben sich durch die längeren Verweilzeiten bei den größeren Volumenansätzen ein Anstieg des Magnesiumanteils in den Saponiten und speziell bei der 20 L-Synthese eine Vergrößerung der BET-Oberfläche um 8%. Angesichts des späteren Einsatzes als heterogener Katalysator ist dieses Ergebnis sogar vorteilhaft.

Beim Austausch der Oktaedermetalle wurden beim Einsatz von Mg, Zn, Ni, Co, Fe und Cu/Zn (1:1) Saponit erhalten, wobei speziell der Zn und der CuZn-Saponit gutes Anwendungspotenzial in der ETB-Reaktion zeigen. Ein deutlicher Anstieg der BD-Selektivität (von 3 auf 13 %) konnte durch einen Austausch der Zwischenschichtkationen mit Na^+ erzielt werden. Aufbauend auf den Screeningergebnissen und den Erkenntnissen der Katalysatorcharakterisierung wurde eine Kombination aus dem Austausch der Oktaedermetalle (Zn-Sap) mit einer Imprägnierung mit Zr durchgeführt. Der erhaltene Zn-Sap-Zr-IWI-4 zeigt bei optimierten Betriebsparametern eine BD-Selektivität von 16 % und eine BD-Produktivität auf $120 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ für 30 Stunden und kann durch Beaufschlagung mit Luft regeneriert werden.

In der Nachhaltigkeitsbewertung wurden verschiedene Szenarien des Lebedev-Prozesses auf Basis von Literaturangaben sowie der Testergebnisse des Zn-Sap-Zr-IWI-4 mit der Erzeugung von Butadien aus Rohöl gegenübergestellt. Da Ethanol der Haupttreiber des Carbon Footprints des Lebedev-Prozesses ist, wurde der Einfluss verschiedener Ethanolquellen untersucht. Hier zeigt sich, dass der Lebedev-Prozess das Potenzial hat, Butadien und damit auch Styrol-Butadien-Kautschuk aus biobasiertem Ethanol oder CO_2 -basiertem Ethanol mit signifikant niedrigeren Treibhausgasemissionen, verglichen zum konventionellen Synthesepfad, herzustellen. Zusätzlich zur eingesetzten Ethanolquelle ist dabei die Selektivität des eingesetzten Katalysators für 1,3-Butadien von entscheidender Bedeutung. Dabei zeigt sich, dass die Selektivität des in diesem Vorhaben entwickelten Katalysators noch zu niedrig ist. Hier ist eine weitere Optimierung notwendig, die auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse in Kombination einer weiteren Charakterisierung erfolgen kann.

3.1. Katalysatorsynthese

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Katalysatorsynthesen und -charakterisierungen dargestellt. Zunächst wird das Scale-up des als Grundsaponit verwendeten Mg-Saponiten beschrieben und anschließend die Optimierungen und Modifikationen der Katalysatoren.

3.1.1 Ergebnisse des Scale-ups der Saponitsynthese

Beim Scale-up der Saponitsynthese (Kapitel 2.1.2.) standen neben der Bestimmung der erzielten Produktmengen und Ausbeuten Fragestellungen zu möglichen Produktveränderungen durch die geänderten Synthesebedingungen sowie die Homogenität des gewonnenen Katalysatormaterials, speziell in den größeren Maßstäben, im Fokus der Untersuchungen. Hierzu wurden die unterschiedlichen Proben mittels XRD, ICP-OES und BET charakterisiert und verglichen.

Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die erzielten Produktmengen und Ausbeuten im Rahmen des Scale-ups. So konnte durch eine Erhöhung der Eduktkonzentration in den Ausgangslösungen bei gleichbleibender Gelverdünnung eine Steigerung der erhaltenen Saponitmenge um 152 % bei gleichbleibendem Synthesemaßstab erzielt werden. Wird diese Modifikation auf einen größeren Maßstab von 20 L übertragen, lässt sich die Produktmenge sogar erfolgreich um 8 751 % im Vergleich zur ursprünglichen Saponitsynthese (500 mL) steigern.

Tabelle 3-1: Erzielte Produktmengen und Ausbeuten im Zuge des Scale-ups der Mg-Saponitsynthese.

Maßstab	Mg-Saponitmenge [g]	Ausbeute Y [%]	Steigerung [%]
			unmodifiziert/modifiziert
500 mL (unmodifiziert)	1,80	71	-/-
500 mL (modifiziert)	4,53	78	152/-
2 L	21,46	83	1 092/373
20 L	159,32	82	8 751/3 413

Durch Röntgenbeugungsmessung (**XRD**) wurde überprüft, ob bei den verschiedenen Ansätzen eine Saponitstruktur ausgebildet wurde. *Abbildung 3-1* zeigt die Ergebnisse der Messungen des Materials aus der 500 mL-, 2 L- und 20 L-Synthese.

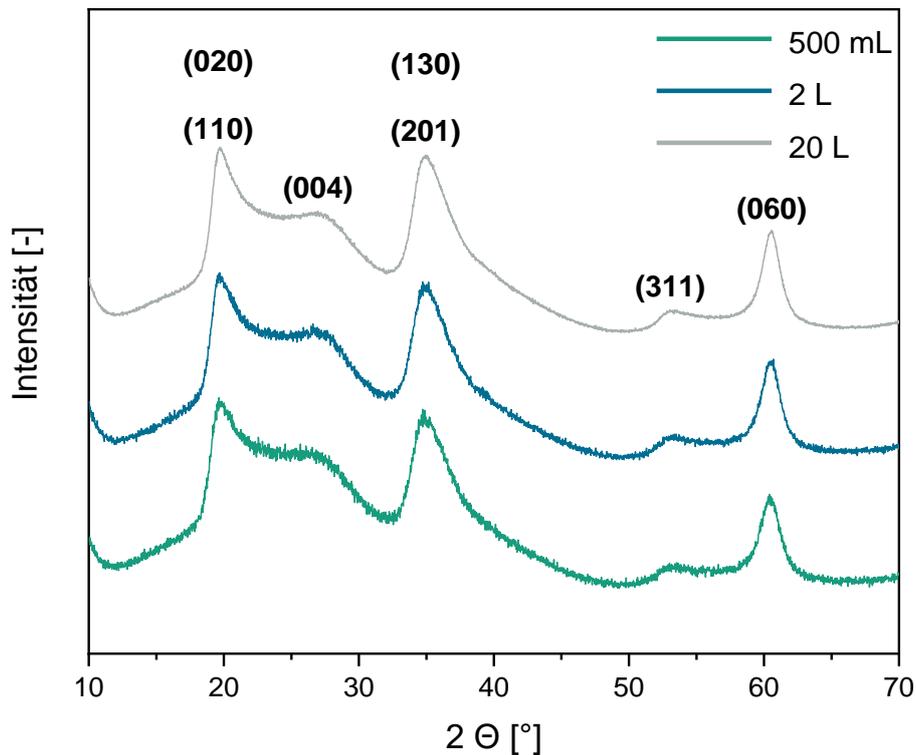


Abbildung 3-1: XRD-Diffraktogramme der Mg-Saponite der 500 mL- (grün), 2 L- (blau) und 20 L- (grau) Synthese.

Die Auswertung der Reflexe erfolgt mithilfe von Literaturdaten nach Vogels *et al.*, Besselink *et al.* und Marchesi *et al.* [8, 10, 11]. Für alle im Scale-up hergestellten Katalysatoren kann die erwartete Saponitstruktur mittels der typischen Saponitreflexe (110, 020, 113, 130, 201, 311, 060) beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass bei diesen Synthesen erfolgreich Mg-Saponite hergestellt wurden. Der für den lamellaren Schichtabstand spezifische Reflex (001) ist dabei nicht vom verwendeten Gerät detektierbar. Deshalb sind die XRD-Diagramme auf den Bereich von 10° bis 70° für 2θ beschränkt. Allgemein sind die Reflexe sehr breit und deuten auf eine amorphere Struktur der Saponite mit einer kleinen Kristallitgröße hin. Dabei ist der (060)-Reflex bei $60,5^\circ$ für 2θ ein Hinweis auf die 2:1 trioktaedrischen Schichtstrukturen innerhalb der Saponite. Trioktaedrisch bedeutet in diesem Fall, dass die Oktaeder vollständig mit Magnesiumionen besetzt sind. Die asymmetrische Beschaffenheit der Reflexe (130)/(201) bei $2\theta = 35^\circ$ und (311) deuten auf die ungeordnete Stapelung und turbostratische Unordnung der Schichtstruktur hin.

Der Vergleich der molaren Verhältnisse der Mg-Saponite für Si/Al und Mg/Si aus den verschiedenen Maßstäben ist in *Abbildung 3-2* wiedergegeben. Diese Werte wurden aus den Ergebnissen der ICP-OES-Messungen ermittelt. Der erwartete Wert beträgt für das Si/Al-Verhältnis 5,67 und für das Mg/Si-Verhältnis 0,88. Beide Werte sind als Linien in der *Abbildung* gezeigt.

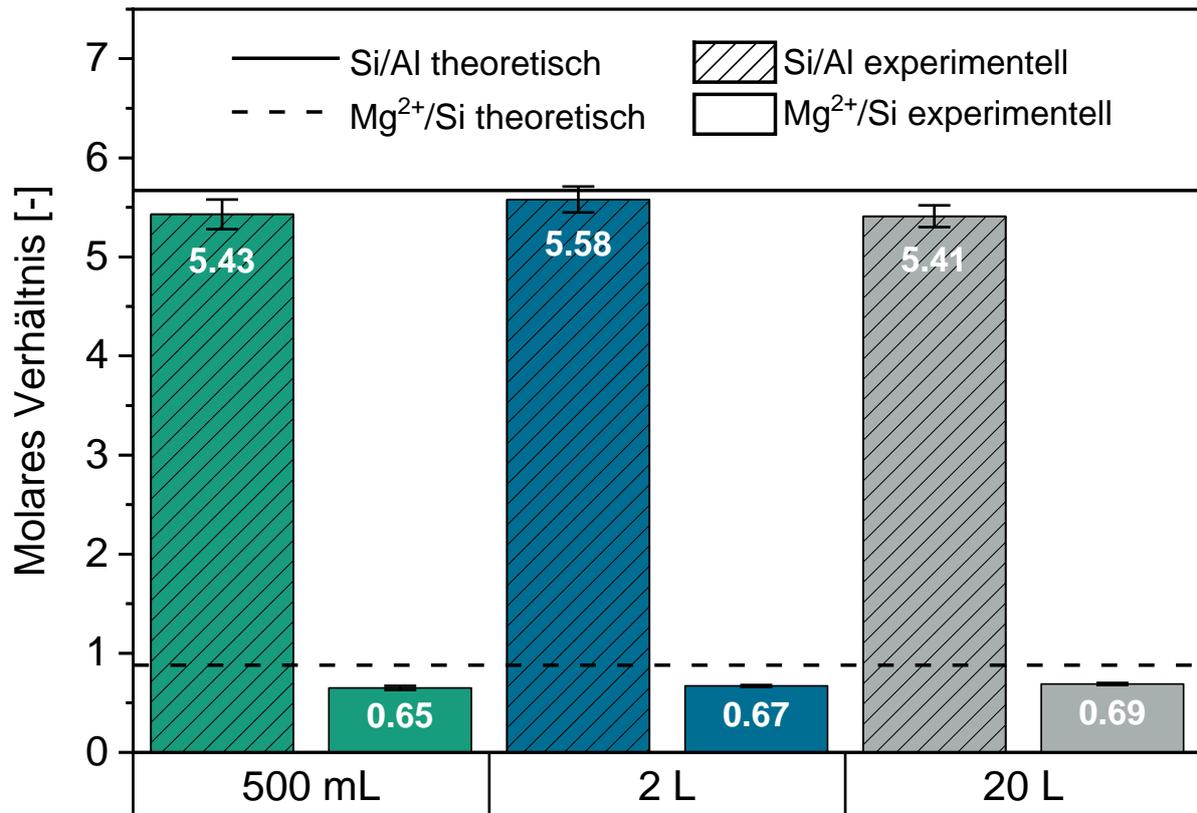


Abbildung 3-2: Mittels ICP-OES ermittelte molare Verhältnisse von Si/Al und Mg/Si der Mg-Saponite aus dem 500 mL- (grün), 2 L- (blau) und 20 L- (grau) Maßstab.

Das ermittelte Si/Al-Verhältnis beträgt im 500 mL-Maßstab $5,43 \pm 0,15$, steigt in der 2 L-Synthese auf $5,58 \pm 0,13$ (+ 2,8 %) und sinkt im 20 L-Maßstab wieder auf $5,41 \pm 0,11$ (- 0,4 %). Eine Ableitung von Tendenzen ist jedoch nicht möglich, da die Schwankungen innerhalb der ermittelten Fehlertoleranzen liegen. Demgegenüber scheint sich das Mg/Si-Verhältnis mit steigendem Maßstab zu erhöhen. Hier wurden Werte von $0,65 \pm 0,02$, $0,67 \pm 0,01$ (+ 3 %) und $0,69 \pm 0,01$ (+ 6 %) ermittelt. Deutlich wird, dass in allen Maßstäben nur 74-78 % des eingesetzten Magnesiums in die Saponite eingebaut wurde. Jedoch scheint sich der Anteil des Magnesiums mit steigendem Maßstab zu erhöhen. Eine mögliche Ursache sind die längeren Verweilzeiten in den Reaktoren bei den 2 L- und 20 L-Synthesen durch die längeren Abkühlungsphasen der Suspension aufgrund des geringeren Oberflächen- zu Volumenverhältnisses und im Falle der 20 L-Synthese zusätzlich durch die aufwendigere Abtrennung und Waschung der Mg-Saponite. Eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit während der Synthesen könnte somit zu einer Erhöhung des Mg-Anteils führen.

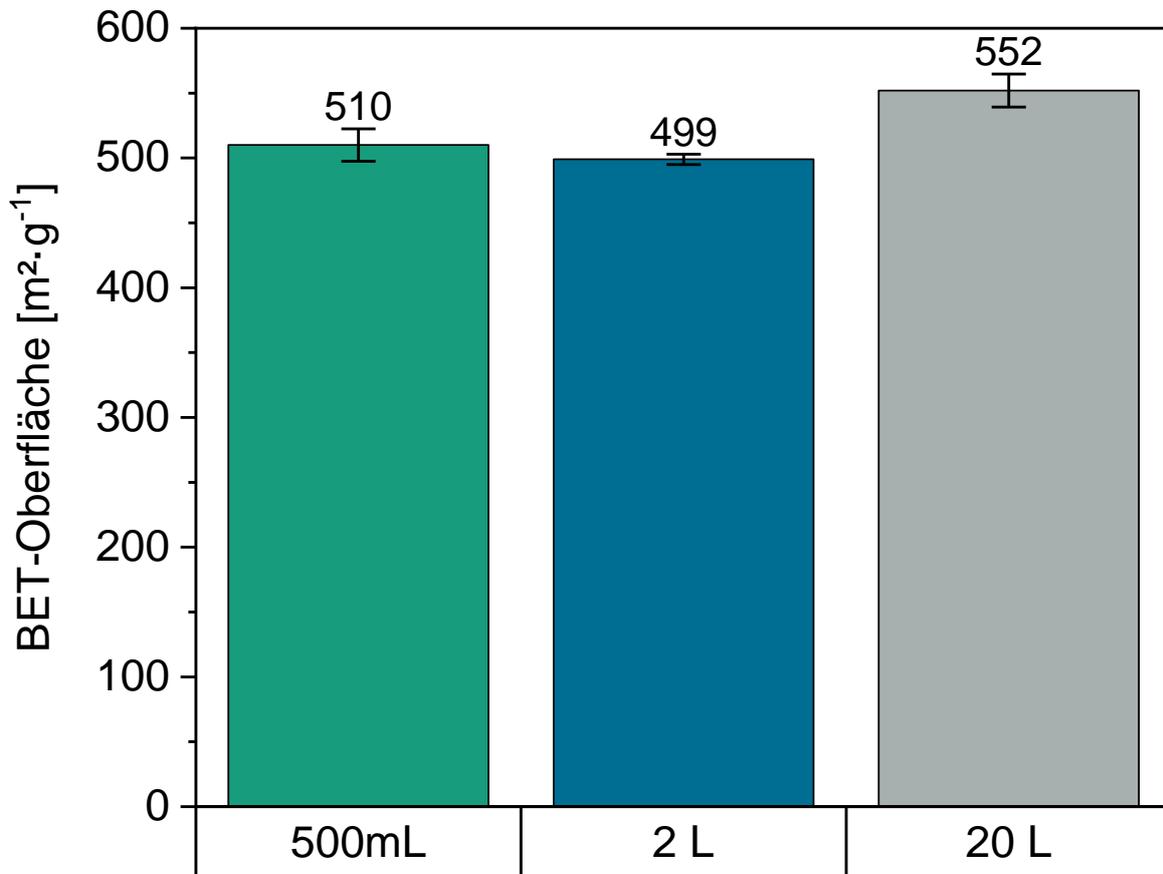


Abbildung 3-3: BET-Oberfläche der Mg-Saponite aus dem 500 mL- (grün), 2 L- (blau) und 20 L-Maßstab (grau).

Die Ergebnisse der in *Abbildung 3-3* dargestellten N₂-Adsorptionsmessungen (**BET**) zeigen, dass die BET-Oberflächen für die Übertragung der Synthese von 500 mL auf 2 L mit Werten von 510 m²·g⁻¹ ± 13 m²·g⁻¹ bzw. 499 m²·g⁻¹ ± 4 m²·g⁻¹ reproduzierbar sind. Lediglich im 20 L-Maßstab erhöht sich der Wert signifikant auf 552 m²·g⁻¹ ± 13 m²·g⁻¹, was auch hier durch eine längere Synthesedauer im 20 L-Maßstab infolge der aufwendigen Abtrennung und Waschung erklärbar ist. Nach Ponce *et al.* [12] wird bei höheren Synthesedauern ein Anstieg der Mikroporenoberfläche beobachtet, welche sich ebenfalls in der Erhöhung der gesamten Oberfläche widerspiegelt. Die Reproduzierbarkeit der gewonnenen Materialien ist somit nicht vollständig gegeben. Die relative Steigerung, verglichen zur 500 mL-Synthese, liegt in der Größenordnung von 8 %, wobei die erhöhte spezifische Oberfläche im 20 L-Maßstab sogar vorteilhaft im Hinblick auf die Anwendung als heterogene Katalysatoren sein könnte.

Im Weiteren werden die Ergebnisse der Homogenitätsprüfung aus dem 20 L-Batch dargestellt. Hierzu wurden insgesamt sechs Proben bzgl. ihrer spezifischen Röntgenreflexe (**XRD**), der molaren Si/Al und Mg/Si-Verhältnisse sowie ihrer BET-Oberflächen untersucht. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 3-4*,

Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 dargestellt. Die Ergebnisse der XRD-Messung zeigen die Saponitstruktur für alle gemessenen Proben.

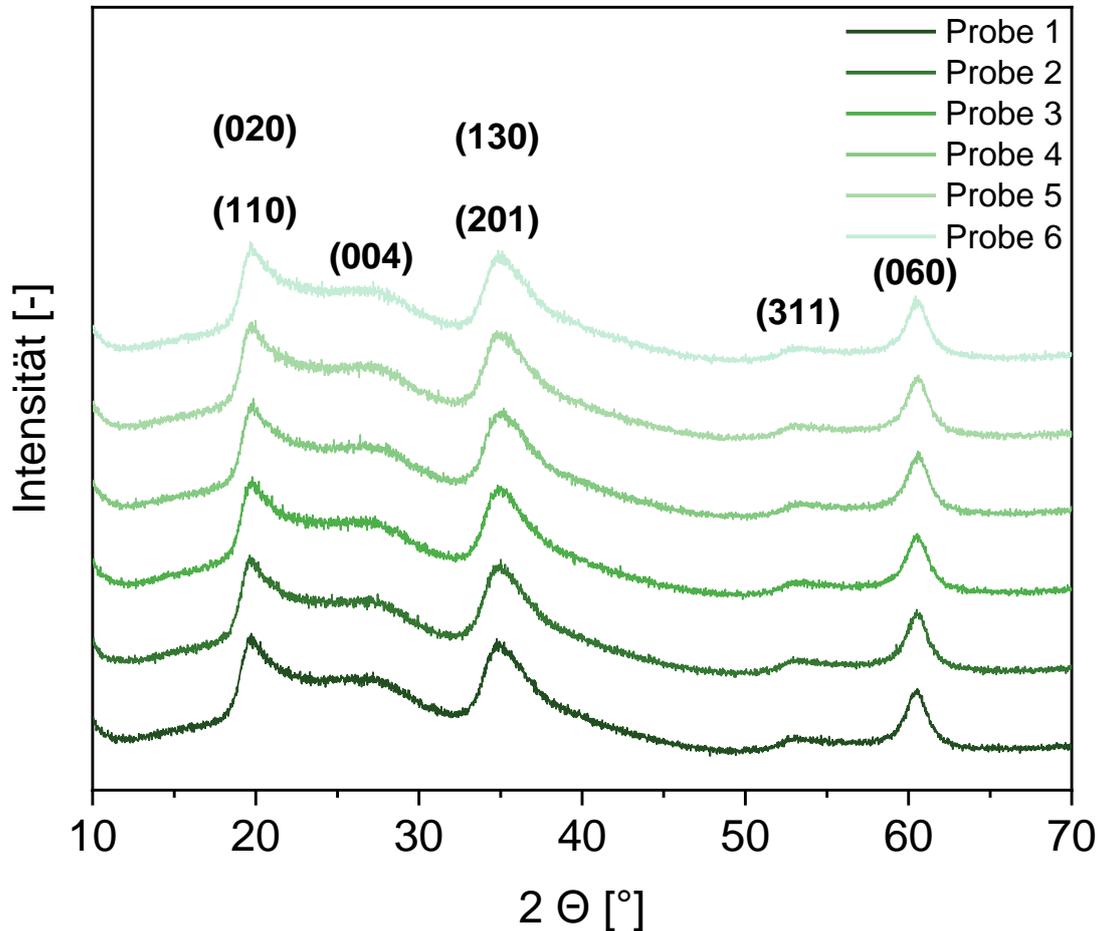


Abbildung 3-4: XRD-Diffraktogramme der Mg-Saponite aus der 20 L-Synthese zur Bewertung der Homogenität.

Die Ergebnisse für die elementaren Zusammensetzungen in Bezug auf das molare Si/Al- und Mg/Si-Verhältnis liegen für die sechs Saponitproben in einem Bereich von 5,32 bis 5,4 und 0,67 bis 0,69. Innerhalb einer Synthese werden somit homogene Mg-Saponite hinsichtlich der molaren Verhältnisse von Si/Al und Mg/Si erhalten. Dies wird sowohl durch die Werte für die BET-Oberfläche als auch durch die ermittelten spezifischen Oberflächen der Mg-Saponite bestätigt, bei denen die Werte im Bereich zwischen 550 und $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ um den Durchschnittswert von $555 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ schwanken.

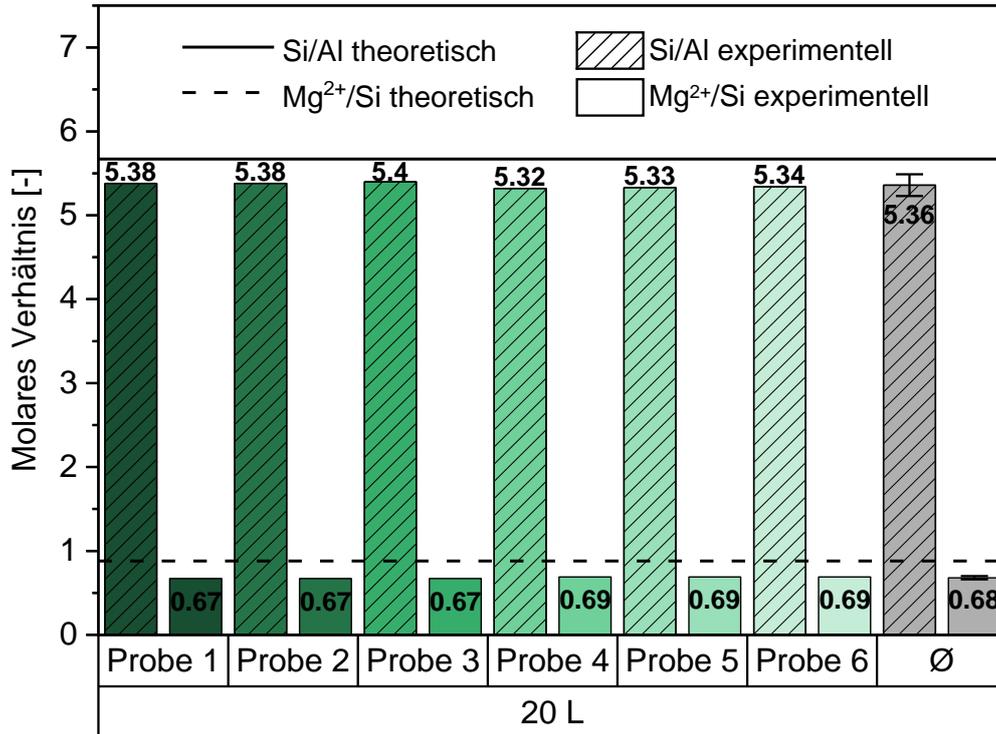


Abbildung 3-5: Mittels ICP-OES ermittelte molare Verhältnisse von Si/Al und Mg/Si der Mg-Saponite aus der 20 L-Synthese zur Bewertung der Homogenität.

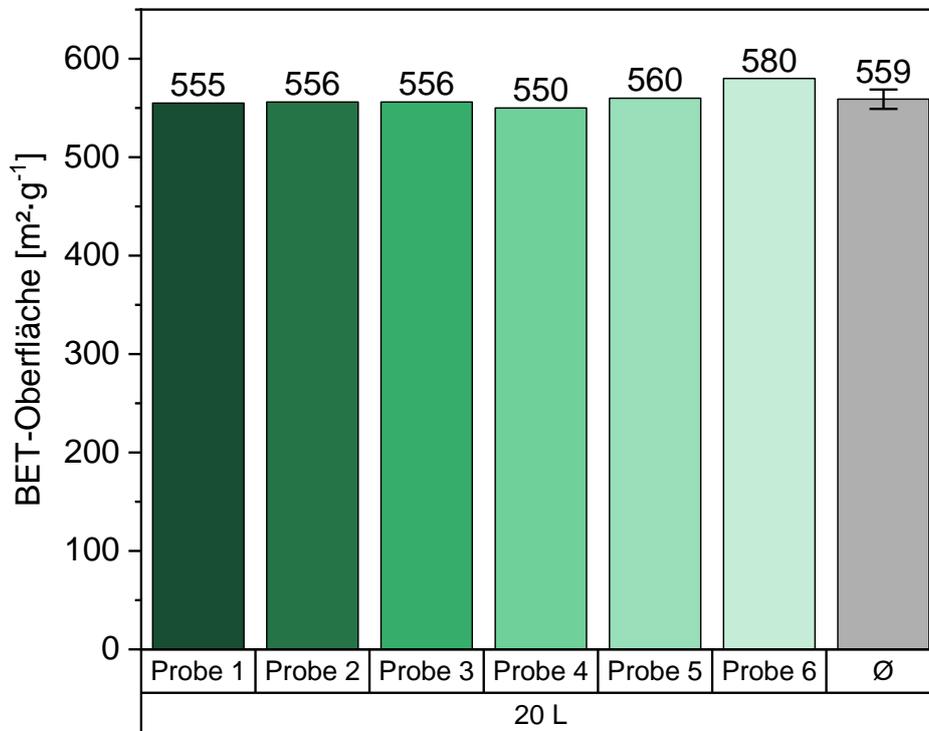


Abbildung 3-6: BET-Oberfläche der Mg-Saponite aus der 20 L-Synthese zur Bewertung der Homogenität.

3.1.2 Ergebnisse der modifizierten Katalysatorsynthesen

Zur Optimierung der katalytischen Aktivität der Saponite wurden verschiedene Modifikationen durchgeführt. Hierbei wird zwischen drei Optimierungsmethoden (Austausch der Oktaedermetalle, Austausch der Zwischenschichtkationen und Kapillarimprägnierung) unterschieden. *Tabelle 3-2* gibt einen Überblick über die Modifizierungen. Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die Charakterisierungsergebnisse zur Struktur und Zusammensetzung der Materialien dargestellt. Die Ergebnisse der katalytischen Testungen sind im Kapitel 3.2 Katalysatorscreening beschrieben.

Tabelle 3-2: Übersicht der durchgeführten Synthesen zum Austausch der Metalle in den Oktaederschichten.

Grundmaterial	Metall-modifikation	Modifizierungsmethode	Beladung [%] oder Austausch [%]	Probenname
Saponite	Magnesium	Oktaederschichten	100	Mg-Sap
	Vanadium		100	V-Sap
	Chrom		100	Cr-Sap
	Mangan		100	Mn-Sap
	Eisen		100	Fe-Sap
	Kobalt		100	Co-Sap
	Nickel		100	Ni-Sap
	Kupfer		100	Cu-Sap
	Zink		100	Zn-Sap
	Kupfer + Zink		50:50	CuZn-Sap
Mg-Sap	Ag ⁺	CE	10	Ag ⁺ -Mg-Sap
	Na ⁺		100	Na ⁺ -Mg-Sap
	H ⁺		100	H ⁺ -Mg-Sap
Mg-Sap	Ag	IWI	1	Mg-Sap-Ag-IWI-1
			4	Mg-Sap-Ag-IWI-4
	Cu		1	Mg-Sap-Cu-IWI-1
			4	Mg-Sap-Cu-IWI-4
	Zn		1	Mg-Sap-Zn-IWI-1
			4	Mg-Sap-Zn-IWI-4
	Zr		1	Mg-Sap-Zr-IWI-1
	Hf		1	Mg-Sap-Hf-IWI-1
	Ag + Zr		Je 1	Mg-Sap-AgZr-IWI-1
			Je 4	Mg-Sap-AgZr-IWI-4
Zn-Sap	Zr	Oktaederschicht + IWI	1	Zn-Sap-Zr-IWI-1
			4	Zn-Sap-Zr-IWI-4
			8	Zn-Sap-Zr-IWI-8
CuZn-Sap			1	CuZn-Sap-Zr-IWI-1

Im ersten Schritt der Katalysatoroptimierung wurde ein Austausch der Oktaederkationen durch Elemente der 3d-Metalle (Vanadium (V), Chrom (Cr), Mangan (Mn), Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni),

Kupfer (Cu), Zink (Zn)) durchgeführt. Zielprodukte waren in allen Fällen Materialien mit einer Saponitstruktur. Zur Überprüfung erfolgte eine umfassende Charakterisierung mittels XRD, ICP-OES und REM-EDX.

Die Saponitstruktur für Mg, Fe, Co, Ni, Zn und CuZn konnte durch XRD-Messungen (*Abbildung 3-7*) an den spezifischen Reflexen (gestrichelte Linien) bei 2θ Werten von 20° , 27° , 35° und 60° nachgewiesen werden. Diese breiten Reflexe können jeweils den Gitterebenen 020/110, 113, 202 und 060 im Saponiten zugeordnet werden. Beim Fe-Sap werden sehr schwache Saponit-Reflexe beobachtet, und parallel dazu treten weitere Reflexe im Diffraktogramm auf, die FeO(OH) [13] zugeordnet werden können. Dies lässt darauf schließen, dass das eingesetzte Fe(II) durch die Luftatmosphäre zu Fe(III) oxidierte und die Saponitsynthese nicht vollständig ist. Neben dem Saponiten wird zusätzlich FeO(OH) als Nebenphase gebildet, was durch eine Synthese unter einer Schutzgasatmosphäre (N_2 oder Ar) vermieden werden könnte. Bei Betrachtung der XRD-Diffraktogramme des Cu-, Mn- und Cr-Sap werden scharfe Reflexe beobachtet, welche jeweils CuO [14], Mn_2O_3 [15] und Cr_2O_3 [16] zugeordnet werden können; die für Saponite typischen Reflexe treten nicht auf. Der O-Sap und der V-Sap hingegen zeigen nur einen sehr breiten Reflex zwischen 2θ von 15° bis 40° . Dieses Signal kann amorphen Alumosilikaten [17] zugeordnet werden und ist im Falle vom V-Sap ein Hinweis dafür, dass kaum Vanadium in die amorphe Alumosilikatstruktur eingebaut wurde.

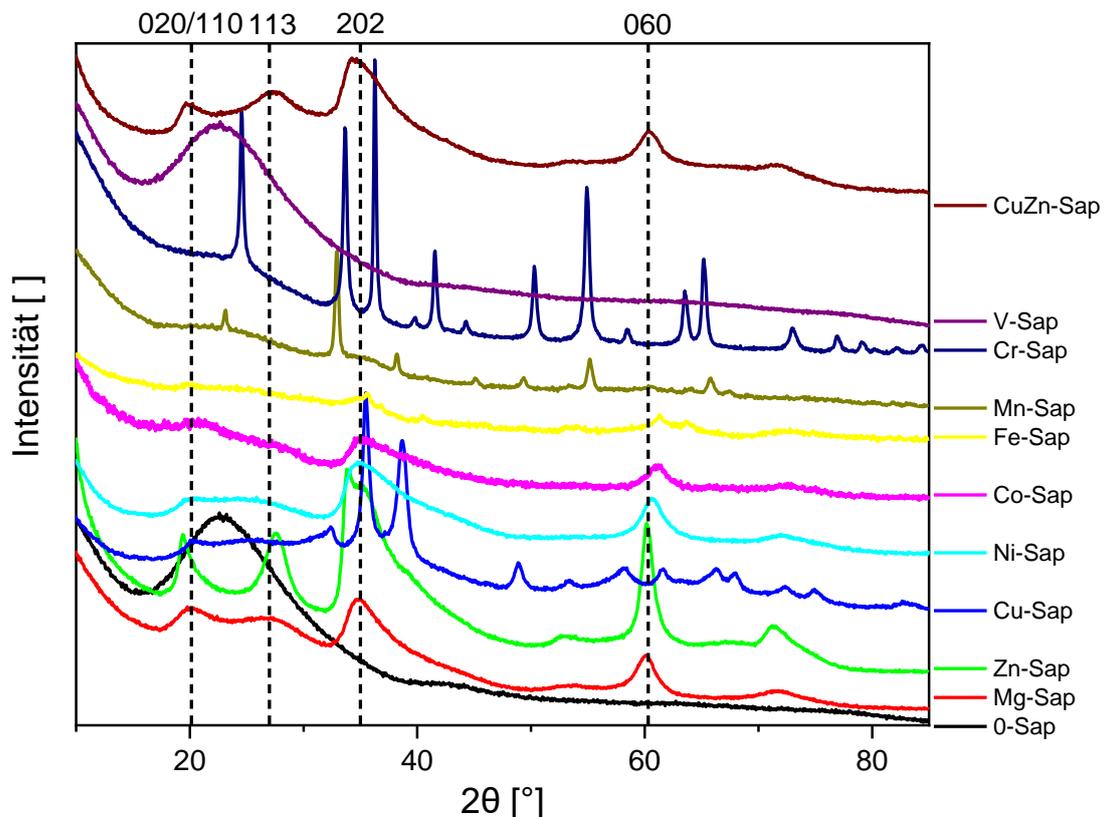


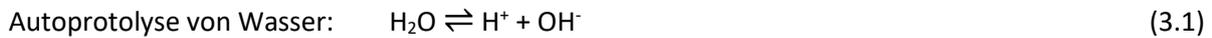
Abbildung 3-7: XRD-Diffraktogramme der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Oktaedermetalle, während der Saponitsynthese.

Bei der Auswertung der in *Tabelle 3-3* aufgeführten **ICP-OES**-Ergebnisse wurden, zur Bestimmung der theoretischen Summenformeln der Produkte, die Metalle auf 6,8 mol Silizium (Si) normiert. Protonen (H⁺) wurden für fehlendes Natrium (Na⁺) ergänzt. Die Ergebnisse der elementaren Zusammensetzung des V-Sap weisen lediglich einen stöchiometrischen Koeffizienten von 0,6 für Vanadium aus, welcher in der Stöchiometrie der Saponiten mit einem Wert von 6 erwartet wird. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der XRD-Messungen, dass kaum Vanadium in die Alumosilikatstruktur eingebaut wurde. Für die weiteren Produkte wird hingegen das erwartete stöchiometrische Verhältnis der einzelnen Metalle in den T-O-T-Schichten (Si = 6,8, Al = 1,2 und Me = 6) zumeist erhalten. Lediglich bei der Synthese des Mg-Sap wird weniger Magnesium in die Struktur eingebaut als erwartet. Eine Ursache könnte die kurze Reaktionszeit sein, da synthetische Mg-Saponite nach Vogels *et al.* eine längere Zeit zur Umstrukturierung und Einlagerung des Mg benötigen als vergleichbare Zn-Saponite. [18] Für weitere Synthesen sollte daher diese Reifungszeit bei der Synthese von Mg-Saponiten verlängert werden.

Tabelle 3-3: Mittels ICP-OES ermittelte Zusammensetzung der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Oktaedermetalle während der Saponitsynthese.

Katalysator	Summenformel (basierend auf idealer Saponitstruktur)	Tatsächliche Verbindung
Bezeichnung	$M_{x/z}^{z+}[Me_6][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Saponit
O-Sap	$H^{+}_{0,9}Na^{+}_{0,3}[Al_{0,3}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Amorphes SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 9
Mg-Sap	$H^{+}_{1,1}Na^{+}_{0,1}[Mg_{4,2}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Mg-Saponit
Zn-Sap	$H^{+}_{1,1}Na^{+}_{0,1}[Zn_{6,1}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Zn-Saponit
Cu-Sap	$H^{+}_{0,9}Na^{+}_{0,3}[Cu_{6,1}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	CuO auf SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 11
Ni-Sap	$H^{+}_{1,1}Na^{+}_{0,1}[Ni_{6,2}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Ni-Saponit
Co-Sap	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Co_{6,2}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Co-Saponit
Fe-Sap	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Fe_{5,6}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Fe-Saponit + FeO(OH)
Mn-Sap	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mn_{5,8}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Mn ₂ O ₃ auf SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 12
Cr-Sap	$H^{+}_{0,7}Na^{+}_{0,5}[Cr_{5,5}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Cr ₂ O ₃ auf SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 11
V-Sap	$H^{+}_{1,2}Na^{+}_{0,0}[V_{0,6}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	Amorphes SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 7 mit wenig V
CuZn-Sap	$H^{+}_{0,7}Na^{+}_{0,5}[Cu_{3,0}Zn_{3,0}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	CuZn-Saponit

Bei Betrachtung der Besetzung der Zwischenschichtkationen fällt auf, dass bei allen Proben der Koeffizient für Na^+ zwischen 0,0-0,5 deutlich niedriger liegt als der mit 1,2 stöchiometrisch erwartete Wert. Dies deutet auf einen Austausch der Natriumkationen durch Protonen (H^+) hin, die während der Waschung der Materialien infolge der Autoprotolyse des Wassers (Reaktionschema 3.1) vorliegen.



Werden die Ergebnisse von XRD und ICP-OES gemeinsam betrachtet, kann auf die in der rechten Spalte der *Tabelle 3-3* aufgeführten Syntheseprodukte geschlossen werden. Bei dem im ersten Schritt der Synthese erhaltenen Alumosilikatgel (0-Sap) wird nach der Trocknung ein amorphes Material mit einem Al_2O_3 und SiO_2 Verhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9$ erhalten. Für den V-Sap wird ein ebenfalls amorphes Alumosilikat mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 7 erhalten, welches einen zusätzlichen geringen Anteil an Vanadium enthält. Für den Cu-, Mn- und Cr-Sap werden ebenfalls amorphe Alumosilikat (0-Sap) erhalten, auf deren Oberfläche jeweils zusätzliche Phasen (CuO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3) gebildet werden. Auffällig ist hier, dass das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis mit 11-12 höher ist. Dies spricht dafür, dass beim 0- und V-Sap mehr Aluminium in die Struktur eingebaut wurde. Saponite werden für die Mg-, Zn-, Ni-, Co- und CuZn-Saps erhalten, welche hauptsächlich in ihrer protonierten Form (H^+ -Form), mit einem geringen Anteil von Na^+ ($\text{Na}^+/\text{H}^+ = 0-0,7$), vorliegen. Für den Fe-Sap wird ebenfalls eine Saponitphase beobachtet, welche eine $\text{FeO}(\text{OH})$ -Nebenphase enthält. Die erwarteten stöchiometrischen Verhältnisse werden dabei für alle Produkte außer dem Mg-Sap und V-Sap erhalten. Für den Mg-Sap könnte eine längere Reifungszeit den weiteren Einbau von Magnesium begünstigen. Die im Anhang (*Abbildung c-1*) gezeigten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (**REM**) unterstützen die Annahmen zu den genannten Produktzusammensetzungen.

Im nächsten Schritt der Katalysatoroptimierung wurden die Zwischenschichtkationen in der Saponitstruktur des Mg-Sap unter Verwendung aus der Literatur [19, 20] bekannter Promotoren (Na^+ und Ag^+) für die ETB-Reaktion durchgeführt. Bei Betrachtung der **XRD**-Messungen (*Abbildung c-2* im Anhang) werden die für die Saponitstruktur spezifischen Reflexe wie erwartet für alle Produkte erhalten. Dies spricht für einen erfolgreichen Austausch der Zwischenschichtkationen bei dem das Grundgerüst des Mg-Sap erhalten bleibt. Die Auswertung der **ICP-OES**-Ergebnisse sind in *Tabelle 3-4* dargestellt. Hierbei wurden die stöchiometrischen Faktoren der Zusammensetzung wie im vorherigen Abschnitt auf Silizium ($\text{Si} = 6,8$) normiert. Das erwartete stöchiometrische Verhältnis der einzelnen Metalle in den T-O-T-Schichten des zugrundeliegenden Mg-Sap ($\text{Si} = 6,8$, $\text{Al} = 1,3-1,4$ und $\text{Mg} = 4,5-4,8$) bleibt erhalten, während die Zusammensetzung der Zwischenschichtkationen durch den Austausch variiert werden kann. Hierbei ändert sich der ursprüngliche stöchiometrische Koeffizient von $\text{Na}^+ = 0,1$ beim Austausch mit Ag^+ nicht. Jedoch liegt zusätzlich Silber im vorliegenden Produkt vor. Dies lässt darauf schließen, dass das Silber in den Zwischenschichten vorliegende Protonen verdrängt. Allerdings ist die Menge an eingebundenem Silber mit einem Wert von 0,1 sehr gering, was auf die Verwendung einer gering konzentrierten Ag^+ -Lösung zurückgeführt werden kann. Für einen höheren bzw. vollständigen Austausch der Zwischenschichtkationen könnten höhere Ag^+ -Konzentrationen verwendet werden. Beim Einsatz von NaCl für die Herstellung der Na^+ -Form des Mg-Saponiten wird eine Erhöhung des stöchiometrischen Faktors von Natrium von 0,1 auf 1,0 bestimmt. Dies entspricht nicht dem

vollständigen Austausch der Kationen, welcher durch eine Erhöhung der Na⁺-Konzentration in der Austauschlösung oder weitere Austauschschritte (siehe 2.2.2 Austausch der Zwischenschichtkationen) vervollständigt werden könnte. Demgegenüber verläuft der Austausch der Natriumionen durch Protonen vollständig, wobei sich die Zusammensetzung von Mg, Si und Al nicht ändert.

Tabelle 3-4: Zusammensetzung der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Zwischenschichtkationen nach der Saponitsynthese, bestimmt mittels ICP-OES.

Katalysator	Summenformel (basierend auf idealer Saponitstruktur)
Theoretisch	$M_{x/z}Z^{+}[Me_6][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$
Ag ⁺ -Mg-Sap	$H^{+}_{1,0}Na_{0,1}Ag_{0,1}^{+}[Mg_{4,8}][Si_{6,8}Al_{1,4}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$
Na ⁺ -Mg-Sap	$H^{+}_{0,2}Na^{+}_{1,0}[Mg_{4,6}][Si_{6,8}Al_{1,4}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$
H ⁺ -Mg-Sap	$H^{+}_{1,2}Na^{+}[Mg_{4,5}][Si_{6,8}Al_{1,3}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$

Die beobachteten Oberflächen im **REM** zeigen keine Unterschiede in der Morphologie oder Struktur und sind mit dem des Mg-Sap (*Abbildung c-1b*) vergleichbar. Die Ergebnisse der **EDX**-Messungen weisen ebenfalls mit den ICP-OES-Messungen vergleichbare Werte der stöchiometrischen Faktoren der einzelnen Elemente (für Na⁺-Mg-Sap: $H^{+}_{0,2}Na^{+}_{1,0}[Mg_{4,5}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$) auf. Beide Charakterisierungsmethoden sind daher hier nicht zusätzlich aufgeführt. Zusammenfassend deuten die Charakterisierungsmethoden auf einen erfolgreichen Austausch der Zwischenschichtkationen hin. Für einen verbesserten Austausch könnte im Falle von Silber und Natrium die Konzentration in den Austauschlösungen oder die Anzahl der Austauschschritte erhöht werden.

Nachfolgend wurde der Mg-Sap mittels Kapillarimprägnierung weiter modifiziert. Ziel ist die Realisierung zusätzlicher Funktionalität im Katalysator unter Einsatz aus der Literatur [7, 21–27] bekannter Metalle (Ag, Cu, Zn, Zr, Hf), welche die ETB-Reaktion potenziell unterstützen. Hier konnten bei den **XRD**-Messungen (*Abbildung c-3* und *Abbildung c-4* im Anhang) die für die Saponitstruktur spezifischen Reflexe für alle Produkte nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, dass durch die Imprägnierung das Grundgerüst des Mg-Sap erhalten bleibt. Bei dem mit 4 wt% Cu beladenen Mg-Sap (Mg-Sap-Cu-IWI-4) konnten weitere Reflexe beobachtet werden, welche auf monoklin kristallisiertes CuO [14] hindeuten. Die anderen Proben zeigen keine zusätzlichen Reflexe der Imprägnierungsmetalle. Eine Erklärung ist, dass sehr kleine oder amorphe Partikel von den Imprägnierungsmetallen gebildet wurden, welche breite Reflexe mit niedrigerer Intensität zeigen würden. Da ferner bei der Kapillarimprägnierung die Einlagerung der Metalle in den Poren des Trägermaterials erfolgt, wird die Intensität der eintreffenden Röntgenstrahlung durch das darüber liegende Bulkmaterial abgeschwächt. Die Bestätigung, dass trotz der fehlenden Reflexe in den Röntgenbeugungsbildern der Proben, die Metalle auf der Oberfläche imprägniert wurden, erfolgt durch die **ICP-OES** Ergebnisse (*Tabelle 3-5*). Alle imprägnierten Mg-Saps zeigen eine vergleichbare Zusammensetzung wie der zugrundeliegende Mg-Sap (*Tabelle 3-3*) mit der Summenformel $H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,2-4,9}][Si_{6,8}Al_{1,1-1,3}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$. Dabei erreichen die Beladungen der Mg-Saps für die Proben mit 1 wt% Metall Werte zwischen 0,9-1,0 wt%. Lediglich bei Zn wird mit einem Wert von 0,6 wt% eine deutlich niedrigere Beladung erzielt. Ein vergleichbares Bild ergibt sich für die

Beladung des Mg-Saponiten mit 4 wt% Metall. Hier werden grundsätzlich Beladungen von 3,4-3,8 wt% ermittelt. Nur der Mg-Sap-Zn-IWI-4 weist mit einem Wert von 2,5 wt% eine deutlich niedrigere Beladung auf, da das verwendete Zinksalz möglicherweise Feuchtigkeit gezogen hatte.

Für die Probe Mg-Sap-Cu-IWI-4 wurden bei der Aufnahme von **REM-EDX** Bildern neben der porösen und unebenen Oberfläche des Mg-Saponiten (*Abbildung c-1b*) kleine monokline Kristalle auf dieser Oberfläche beobachtet (*Abbildung c-5a* im Anhang). Zusätzlich zeigt das EDX-Mapping (Anhang: *Abbildung c-5b-d*) die Verteilung von Silizium (b), Sauerstoff (c) und Kupfer (d). Hier ist zu sehen, dass Kupfer hauptsächlich im monoklinen Kristall vorliegt, während Silizium überwiegend im porösen Mg-Sap vorliegt. In Kombination mit dem gleichmäßig verteilten Sauerstoff, welcher sowohl im Kristall als auch im Mg-Sap vorliegt, kann darauf geschlossen werden, dass eine Kupferoxidnebenphase zum zugrundeliegenden Mg-Saponiten vorliegt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den XRD-Ergebnissen, sodass der Kristall als CuO identifiziert werden kann.

Tabelle 3-5 Zusammensetzung der mittels Kapillarimprägnierung des Mg-Sap erhaltenen Materialien, bestimmt mittels ICP-OES.

Katalysator	Summenformel (basierend auf idealer Saponitstruktur)	Metallbeladung [wt%]
Theoretisch	$M_{x/z}^{z+}[Me_6][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	-, 1, 4, 8
Mg-Sap-Ag-IWI-1	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,5}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	1,0 (Ag)
Mg-Sap-Ag-IWI-4	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,5}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	3,8 (Ag)
Mg-Sap-Cu-IWI-1	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,7}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	1,0 (Cu)
Mg-Sap-Cu-IWI-4	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,3}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	3,4 (Cu)
Mg-Sap-Zn-IWI-1	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,2}][Si_{6,8}Al_{1,1}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	0,6 (Zn)
Mg-Sap-Zn-IWI-4	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,4}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	2,5 (Zn)
Mg-Sap-Zr-IWI-1	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,5}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	0,9 (Zr)
Mg-Sap-Hf-IWI-1	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,3}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	1,0 (Hf)
Mg-Sap-AgZr-IWI-1	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,9}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	0,9 (Ag) + 0,9 (Zr)
Mg-Sap-AgZr-IWI-4	$H^{+}_{1,0}Na^{+}_{0,2}[Mg_{4,5}][Si_{6,8}Al_{1,3}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	3,5 (Ag) + 3,6 (Zr)

Eine abschließende Modifikation erfolgte nach Testung der ersten Katalysatoren in der ETB-Reaktion (Ergebnisse in 3.2 Katalysatorscreening). Hierzu wurden der Zn-Sap und CuZn-Sap ausgewählt, da sie viel Acetaldehyd (AcA) bilden, und mittels Kapillarimprägnierung weiter modifiziert. Das Ziel war, eine zusätzliche Funktionalität zu erreichen, welche die Aldolkondensation von Ethanol und AcA katalysiert (*Abbildung 1-1*). Nach der Literatur [20] wurde hierfür ZrO_2 ausgewählt. Neben der Untersuchung der beiden unterschiedlichen Trägersaponite wurde, zur Untersuchung des Einflusses der Zr-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche, eine Versuchsreihe mit drei unterschiedlichen Zr-Beladungen (1 wt%, 4 wt%, 8 wt%) des Zn-Sap durchgeführt. Die erhaltenen Materialien wurden mittels XRD, ICP-OES und REM-EDX charakterisiert.

Die erhaltenen **XRD**-Diffraktogramme (*Abbildung c-3*) für die mit Zr-beladenen Zn- und CuZn-Saps zeigen die gleichen Reflexe, wie ihre zugrundeliegenden Saponite (*Abbildung 3-7*). Jedoch werden ZrO_2 spezifische Reflexe nicht beobachtet. Entsprechend den in *Tabelle 3-6* aufgeführten **ICP-OES**-Ergebnissen werden beim Zn-Sap die aus *Tabelle 3-3* bekannten Zusammensetzungen erhalten. Lediglich der Natriumanteil ist um 0,2 mol erhöht. Die Beladung an Zr liegt etwas unter den Erwartungswerten, was möglicherweise auf feuchte Edukte zurückgeführt werden kann. Im Falle des CuZn-Sap-Zr-IWI-1 liegen die Werte für Cu und Zn jeweils um 0,3 und 0,1 mol unterhalb der Erwartungswerte des ersten CuZn-Sap (*Tabelle 3-3*). Diese Abweichung liegt jedoch in einem zu tolerierenden Fehlerbereich.

Tabelle 3-6: Zusammensetzung der mittels Oktaedermodifizierung und Kapillarimprägnierung erhaltenen Materialien, bestimmt mittels ICP-OES.

Katalysator	Summenformel (basierend auf idealer Saponitstruktur)	Metallbeladung [wt%]
Theoretisch	$M_{x/z}^{z+}[Me_6][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	-, 1, 4, 8
Zn-Sap-Zr-IWI-1	$H^{+}_{0,9}Na^{+}_{0,3}[Zn_{5,7}][Si_{6,8}Al_{1,1}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	0,9 (Zr)
Zn-Sap-Zr-IWI-4	$H^{+}_{0,9}Na^{+}_{0,3}[Zn_{6,1}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	3,5 (Zr)
Zn-Sap-Zr-IWI-8	$H^{+}_{0,9}Na^{+}_{0,3}[Zn_{6,2}][Si_{6,8}Al_{1,2}]O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	6,3 (Zr)

Bei der Untersuchung der Proben mittels **REM-EDX** wurden für den Zn-Sap-Zr-IWI-8 (*Abbildung c-8* im Anhang) neben der ebenen Oberfläche des Zn-Sap weitere Kristalle auf dieser Oberfläche beobachtet, die hauptsächlich aus Zirkonium (*Abbildung c-8d*) und Sauerstoff bestehen. Demgegenüber liegen Silizium und Zink (*Abbildung c-8b+c*) gleichmäßig verteilt in der Zn-Sap-Oberfläche vor. Eine genauere Untersuchung der Zr-Kristalle mittels REM-EDX (*Abbildung c-9* und *Abbildung c-10* im Anhang) ergaben nach Abzug der anderen Sauerstoffspezies (Annahme: SiO_2 , Al_2O_3 und ZnO) ein Zr:O-Verhältnis von 1:2,4, was auf ZrO_2 -Kristalle schließen lässt. Die anderen Proben zeigen keine Veränderung der Oberflächenstruktur im Vergleich zum ursprünglichen Saponiten. Die Verteilung des Zirkoniums war hierbei ebenfalls gleichmäßig und lässt auf eine erfolgreiche Imprägnierung schließen.

Zusammenfassend konnten die beiden Modifizierungsmethoden (Austausch der Oktaedermetalle und Kapillarimprägnierung) erfolgreich kombiniert werden. Für die Imprägnierung mit Zirkonium sollte im Weiteren darauf geachtet werden, dass die Konzentration des Zr nicht höher als 4 wt% gewählt werden sollte, da sonst Probleme hinsichtlich der Löslichkeit auftreten und das ZrO_2 nicht in den Poren gebildet wird. Durch eine Mehrfachimprägnierung mit niedrigerer Zr^{2+} -Konzentration könnte die Beladung des Katalysators innerhalb der Poren möglicherweise mit über 4 wt% Zr erfolgen. Zusätzlich ist denkbar, alle drei Modifizierungsmethoden zu kombinieren und einen Austausch der Zwischenschichtkationen zu ergänzen. Dies erlaubt die maßgeschneiderte Anpassung der Katalysatoreigenschaften für verschiedene Anforderungen.

3.2. Katalysatorscreening

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der Materialien werden diese im Folgenden in der ETB-Reaktion eingesetzt und untersucht. Die genaue Durchführung und Reaktionsbedingungen dieser Testungen sind dabei in 2.3 Katalysatorrestung beschrieben. Es werden jeweils die Ergebnisse der Katalyse bei 350 °C und 450 °C dargestellt, da hier bei allen Proben ein Umsatz von Ethanol zu Produkten aus der ETB-Reaktion zu beobachten war. Zur Einordnung der Effektivität des Katalysators werden der Umsatz und die Produktivität der Produkte für die verschiedenen Katalysatoren aufgetragen. Zu beachten ist hierbei, dass die maximal erreichbare Produktivität basierend auf einem Massenfluss von $0,5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ Ethanol und der Nutzung von $0,5 \text{ g}$ Katalysator $1000 \text{ g}_{\text{Produkte}}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ beträgt. Bei der Betrachtung aller Messergebnisse fällt auf, dass dieser Maximalwert bei keiner Reaktion erreicht wird. Da der Umsatz proportional zur Produktivität ist (siehe Gleichung 2.8 und 2.9 in 2.3.2 Reaktionsbedingungen beim Katalysatorscreening), kann der Maximalwert der Produktivität nur bei 100 % Umsatz erreicht werden und erklärt daher teilweise die geringere Produktivität bei niedrigen Umsätzen. Aber auch bei Reaktionen mit 100 % Umsatz wird der Maximalwert der Produktivität nicht erreicht. Eine mögliche Erklärung sind feste kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche, welche nicht mittels des GC bestimmt und somit bilanziert werden können. Zusätzlich können sich weitere langkettigere Produkte bilden, welche ebenso wie die kohlenstofffreien Produkte Wasser (H_2O) und Wasserstoff (H_2) sowie CO_2 nicht mittels des GC bestimmt werden. Die Folge ist eine Bilanzlücke, die speziell bei geringen Umsätzen zu größeren Ungenauigkeiten bei den ermittelten Produktivitäten führt.

Zusätzlich zur Testung der katalytischen Aktivität erfolgt eine Charakterisierung der Katalysatoren mittels temperaturprogrammierter Desorption (**TPD**) von Ammoniak (NH_3) und Kohlendioxid (CO_2) und N_2 -Adsorptionsmessungen (**BET**) zur Ermittlung von Struktur-Aktivitätsbeziehungen der Katalysatoren in der ETB-Reaktion.

3.2.1 Katalytische Testung der Saponiten mit ausgetauschten Oktaedermetallen

Die Ergebnisse der katalytischen Testung der Oktaedermetall ausgetauschten Materialien sind in den folgenden Abbildungen (*Abbildung 3-8* und *Abbildung 3-9*) gezeigt. In *Abbildung 3-8* sind die Umsätze von Ethanol und die Produktivität der jeweiligen Produkte bei 350 °C dargestellt. Hierbei werden die höchsten Umsätze mit über 90 % für den Mg-, V-, Ni- und Cu-Sap erhalten. Niedrige Umsätze ($\leq 50 \%$) zeigen hingegen der Cr-, Mn-, Zn- und CuZn-Sap, während der Fe- und Co-Sap mit Umsätzen von 60 % bzw. 76 % mittlere Ethanolumsätze zeigen. Bei fast allen Katalysatoren (Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni) werden zu einem Großteil ($> 50 \%$) Nebenprodukte (Ethen, Propen, 1-Buten, Diethylether (DEE)) gebildet. Den größten Anteil stellen hierbei Ethen und Diethylether, welche hauptsächlich von sauren katalytischen Zentren gebildet werden. [28] Beim Cu-, Zn- und CuZn-Sap wird dagegen Acetaldehyd, ein wichtiges Zwischenprodukt für die Synthese von BD, mit hoher Produktivität ($335 \text{ g}_{\text{ACA}}\cdot\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ für den Cu-Sap) und Selektivität erhalten.

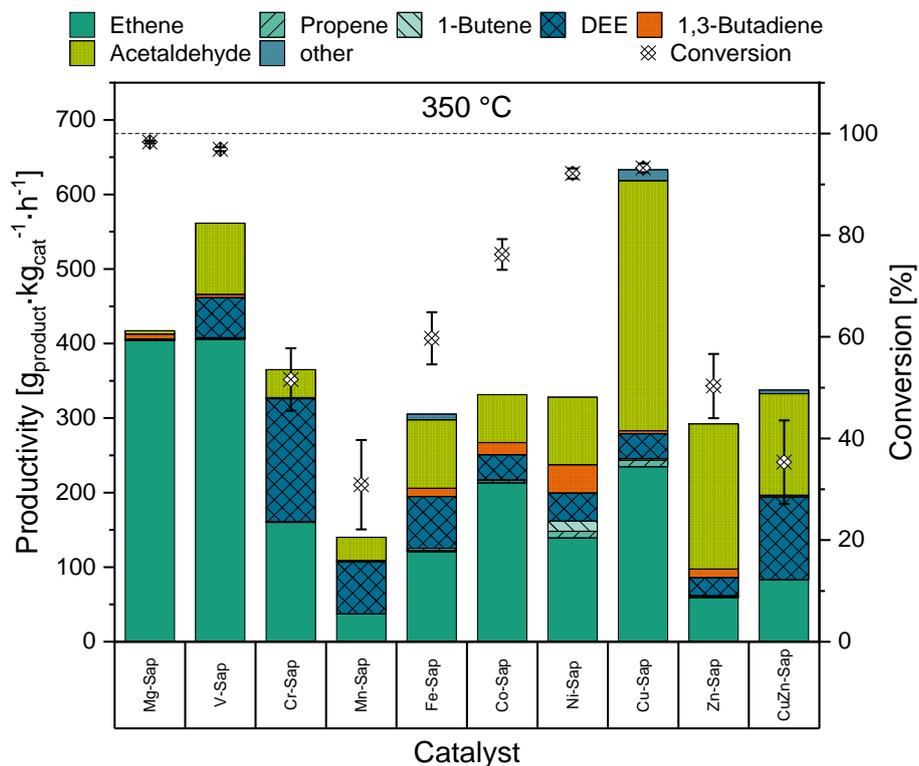


Abbildung 3-8: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung der Materialien mit ausgetauschten Oktaedermetallen.

Diese Katalysatoren scheinen somit grundsätzlich aussichtsreich hinsichtlich der ETB-Reaktion zu sein. Zu beachten ist hierbei, dass zur Bildung von Acetaldehyd zwar RedOx oder basische Zentren im Katalysator benötigt werden, die weitere Reaktion zu BD jedoch ebenfalls an sauren Zentren erfolgt. [28] Die höchste BD-Produktivität ($38 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) wird bei Einsatz des Ni-Sap ermittelt.

Abbildung 3-9 zeigt die Umsätze von Ethanol und die Produktivität der jeweiligen Produkte bei 450 °C. Mit Ausnahme des CuZn-Sap mit einem Umsatz von nur 83 % werden bei allen Katalysatoren Umsätze über 96 % erhalten. Dabei wurden beim Ni-Sap überwiegend nicht-bestimmbare Produkte wie Kohlenstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder langkettige Kohlenwasserstoffe gebildet. Dies zeigt sich zum einen in der geringen Ausbeute an identifizierbaren Produkten und ferner in einer Verstopfung des Reaktors durch elementaren Kohlenstoff und langkettige feste Kohlenwasserstoffe auf der Katalysatoroberfläche. Bei der Betrachtung der bei 450 °C gebildeten Produkte erreichen der Zn- und CuZn-Sap mit einer Gesamtproduktivität von $700 \text{ g}_{\text{Produkte}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ die höchsten Werte. In beiden Fällen wird hauptsächlich Acetaldehyd mit einer Produktivität von 528 (Zn-Sap) und 465 (CuZn-Sap) $\text{g}_{\text{ACA}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ gebildet. Neben Acetaldehyd bilden diese beiden Katalysatoren zusätzlich ungefähr $20 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und erscheinen daher vielversprechend für eine weitere Optimierung für die ETB-Reaktion. Die höchste Produktivität an BD wurde bei 450 °C für den Mn-Sap mit $50 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ erreicht. Zusätzlich wird für den Fe- und Co-Sap ein interessantes Produktgemisch

erhalten, welches hauptsächlich (> 50 %) aus Acetaldehyd und BD besteht. Aufgrund der großen Produktivitätslücke und der Bildung von vielen weiteren Nebenprodukten (other) werden der Mn-, Fe- und Co-Sap jedoch nicht weiter für die ETB-Reaktion optimiert.

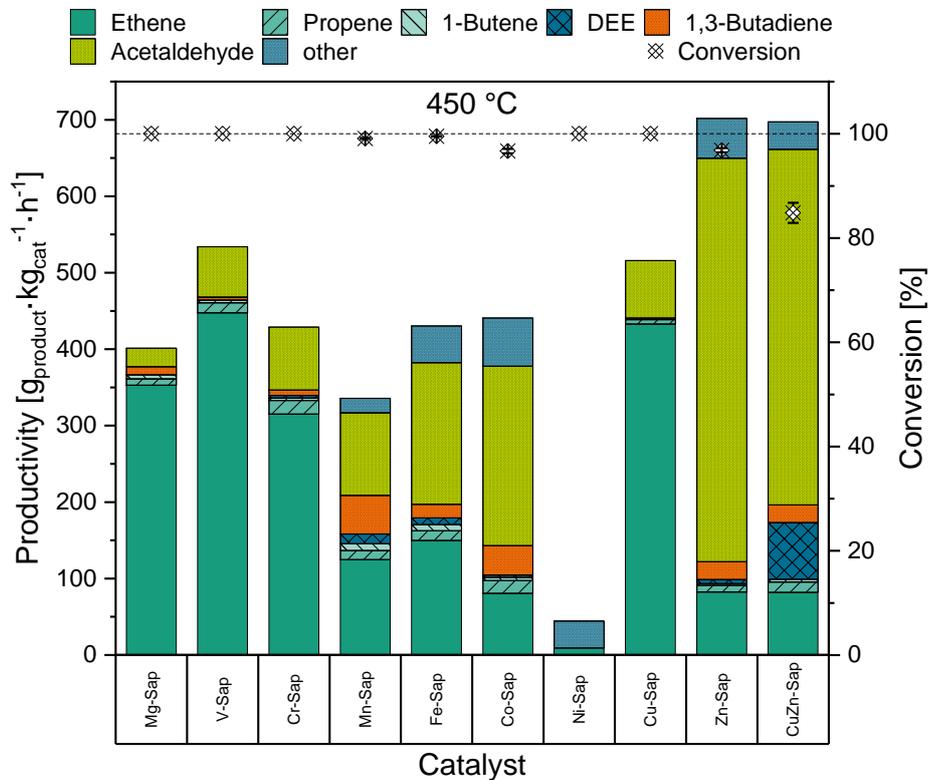


Abbildung 3-9: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung der Materialien mit ausgetauschten Oktaedermetallen.

Tabelle 3-7: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Base-Verhältnisse (aus TPD) der Materialien mit ausgetauschten Oktaedermetallen.

Katalysator	BET-Oberfläche	BJH-Porenvolumen	Säure/Basen-Verhältnis
Bezeichnung	[m ² ·g ⁻¹]	[cm ³ ·g ⁻¹]	-
0-Sap	192	0,98	3,5
Mg-Sap	552	0,74	2,6
V-Sap	198	0,56	4,6
Cr-Sap	247	0,39	2,4
Mn-Sap	293	0,55	2,8
Fe-Sap	343	0,65	5,0
Co-Sap	308	0,23	15,0
Ni-Sap	498	1,03	21,9
Cu-Sap	324	0,41	0,9
Zn-Sap	107	0,13	3,3
CuZn-Sap	267	0,25	3,2

Tabelle 3-7 zeigt die Charakterisierungsergebnisse der getesteten Katalysatoren. Hinsichtlich des Säure/Basen-Verhältnisses konnten hohe Werte für die Mn-, Fe- und Co-Saps mit jeweils 5,0; 15,0 und 21,9 bestimmt werden. Da bei diesen Katalysatoren im Vergleich zum Mg-, V- oder Cr-Sap (Säure/Basen-Verhältnisse: 2,6, 3,3, 0,9) wenig Ethen gebildet wurde, steht dies zunächst im Widerspruch zu der Annahme, dass die Bildung von Ethen durch saure Zentren katalysiert wird. Allerdings wurde hier nur eine allgemeine Azidität der Katalysatoroberfläche bestimmt. Eine Betrachtung der Stärke des Säurezentrums konnte nicht erfolgen, so dass die Aussagekraft der gemessenen Werte begrenzt ist. Die absoluten Werte für die Konzentration an sauren und basischen Zentren könnte hier ebenfalls eine Rolle spielen (Anhang *Tabelle c-1*). Weiterhin variiert die Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren im Falle des Austausches der Oktaedermetalle stark und die einzelnen Metalle können eine unterschiedliche Funktion in der ETB-Reaktion einnehmen. Daher ist es nicht möglich, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Azidität und der Aktivität der Katalysatoren herzustellen. Bei der Betrachtung der Oberflächen und Porenvolumina der Katalysatoren (*Tabelle 3-7*) zeigt der V-Sap die niedrigste Oberfläche ($107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) und das kleinste Porenvolumen ($0,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) aller oktaedermetallausgetauschten Katalysatoren. Trotzdem zeigt er mit einem Umsatz von 97 % bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ die zweithöchste Aktivität dieser Testreihe. Folglich scheint die Zusammensetzung des Materials einen größeren Einfluss zu haben als die Oberflächen- und Porenvolumengröße der Katalysatoren.

3.2.2 Katalytische Testung der Saponite mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen

Der Einfluss der Zwischenschichtkationen auf die katalytische Aktivität des grundlegenden Mg-Sap wird in den folgenden Abbildungen (*Abbildung 3-10* und *Abbildung 3-11*) gezeigt.

Durch den Einsatz von Ag^+ und H^+ als Zwischenschichtkationen konnte der Umsatz bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zum unmodifizierten Mg-Sap von 96 % auf 100 % gesteigert werden. Die Produktzusammensetzung ist dabei für die drei Katalysatoren vergleichbar. Sowohl beim Mg-, Ag^+ -Mg- und H^+ -Mg-Sap wird Ethen mit hoher Produktivität ($404\text{-}483 \text{ g}_{\text{Ethen}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) erhalten, wobei beim Mg-Sap am meisten BD ($7 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), beim Ag^+ -Mg-Sap am meisten Acetaldehyd ($10 \text{ g}_{\text{AcA}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) und beim H^+ -Mg-Sap nur Ethen gebildet wird. Beim Austausch der Zwischenschichtkationen mit Na^+ sinkt hingegen der Umsatz stark auf einen Wert von 5,5 ab. Das gebildete Hauptprodukt ist DEE.

Bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ist ein ähnliches Bild zu beobachten. Für den Mg-, Ag^+ -Mg- und H^+ -Mg-Sap wird ebenfalls Ethen als Hauptprodukt erhalten. Dabei bildet der Mg-Sap mehr BD als die anderen beiden Katalysatoren. Der Ethanolumsatz des Na^+ -Mg-Sap steigt deutlich auf einen Wert von 70 % an, wobei gleichzeitig eine deutliche Steigerung der BD-Produktivität auf $51 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ beobachtet werden kann. Weiterhin ist die Bildung von Ethen im Vergleich mit dem Mg-Sap von 350 auf $104 \text{ g}_{\text{Ethen}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ deutlich reduziert.

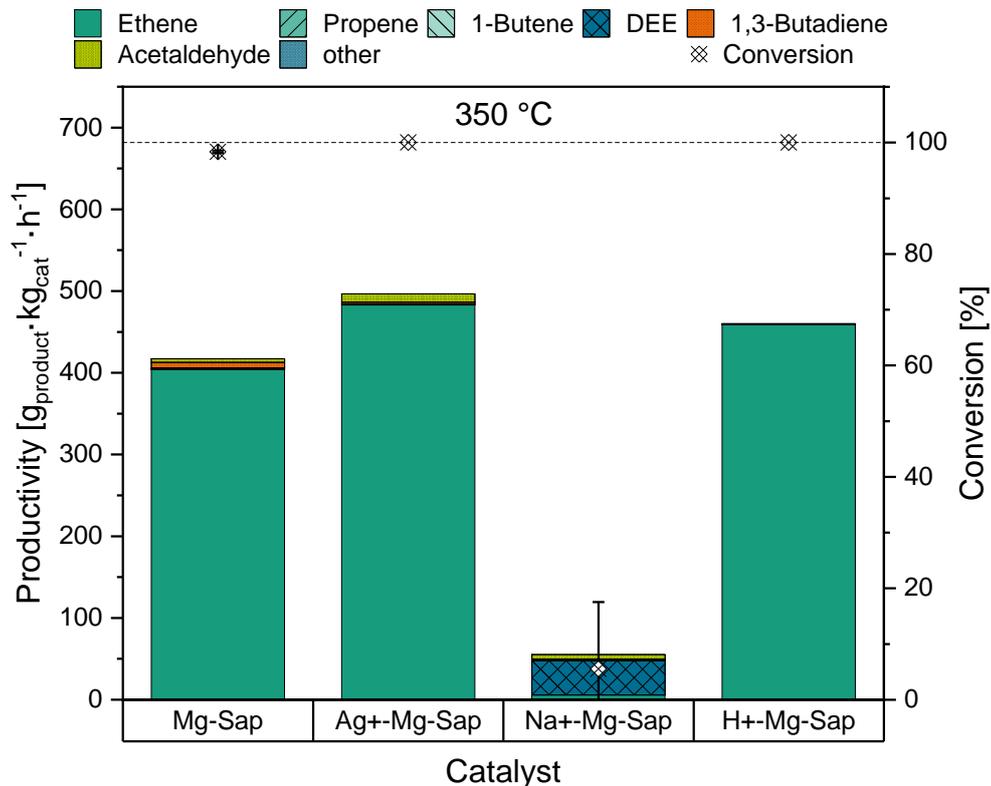


Abbildung 3-10: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange ⊗) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün ⊗: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der Mg-Saponite mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen.

Durch den Austausch der Zwischenschichtkationen reduziert sich die BET-Oberfläche (Tabelle 3-8) um 10-18 %. Dies kann auf den zusätzlichen Trocknungs- bzw. Kalzinierungsschritt beim Austausch der Kationen zurückzuführen sein, bei dem das Material nachkristallisiert oder es zu einer Kondensation von zwei Si-OH Gruppen zu einer Si-O-Si-Gruppe unter Abspaltung von H₂O kommen kann. [8] Weiterhin nimmt das Porenvolumen des Ag⁺-Mg-Sap um 16 % ab. Eine mögliche Ursache ist, dass das Silber nicht gegen die Zwischenschichtkationen ausgetauscht wird, sondern in den Poren adsorbiert. Diese Annahme konnte jedoch in den REM-Bildern oder mittels XRD nicht bestätigt werden.

Tabelle 3-8: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Base-Verhältnisse (aus TPD) der Materialien mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen.

Katalysator	BET-Oberfläche	BJH-Porenvolumen	Säure/Basen-Verhältnis
Bezeichnung	[m ² ·g ⁻¹]	[cm ³ ·g ⁻¹]	-
Mg-Sap	552	0,74	2,6
Ag ⁺ -Mg-Sap	488	0,62	36,3
Na ⁺ -Mg-Sap	495	0,69	2,8
H ⁺ -Mg-Sap	453	0,71	0,8

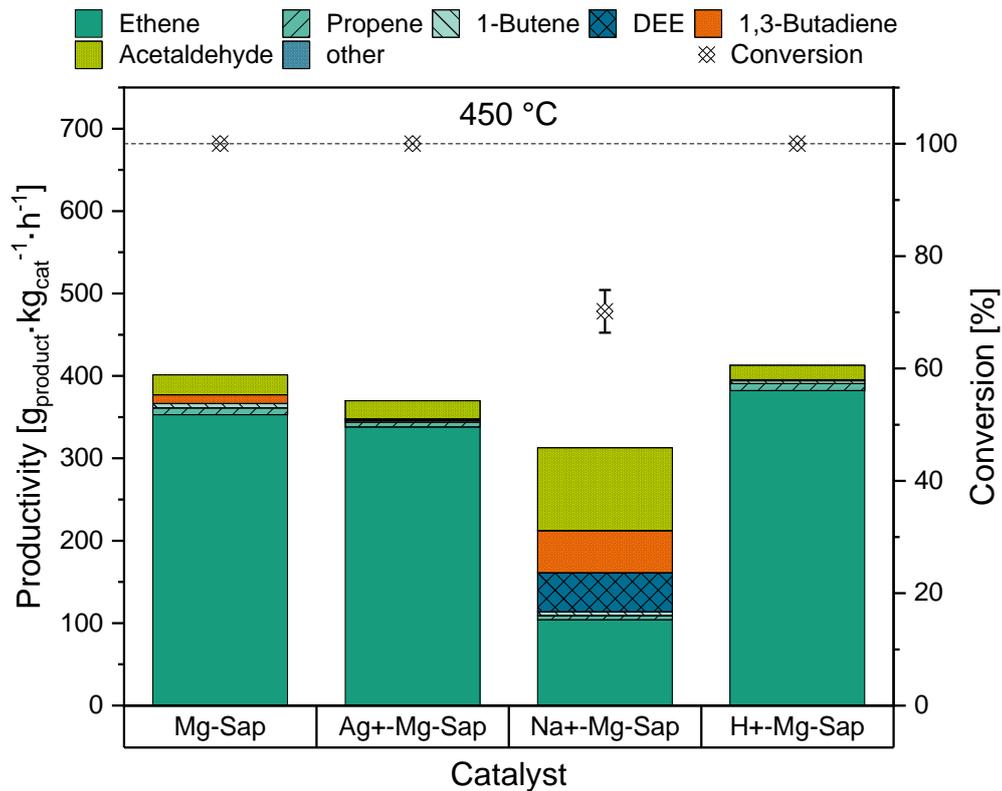


Abbildung 3-11: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der Mg-Saponite mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen.

Auffällig sind die sehr hohen bzw. niedrigen Werte des Säure/Basen-Verhältnisses (S/B-Verhältnis) vom Ag⁺-Mg-Sap bzw. H⁺-Mg-Sap mit 36,3 bzw. 0,8. Dabei zeigen beide Materialien ein ähnliches Verhalten in der ETB-Reaktion. Weiterhin wird für den Mg- und Na⁺-Mg-Sap ein vergleichbares S/B-Verhältnis mit 2,6 und 2,8 beobachtet, obwohl die beiden Katalysatoren ein deutlich abweichendes Produktspektrum aufweisen. Ein Rückschluss auf Struktur-Aktivitätsbeziehungen der Katalysatoren anhand der Ergebnisse der TPD-Messungen scheint somit nicht möglich zu sein, sondern würde zusätzliche Messungen zur genauen Bestimmung der Art des sauren und basischen Zentrums erfordern. Weiterhin könnte die Nutzung anderer Detektoren bei der TPD zusätzliche Erkenntnisse über die genaue Zusammensetzung des Gases und möglicher Zersetzungsprodukte liefern.

3.2.3 Katalytische Testung mit kapillarimprägnierten Saponiten

Weiterhin wurde der grundlegenden Mg-Sap mittels Kapillarimprägnierung modifiziert und in der ETB-Reaktion getestet. Die Ergebnisse der Messungen sind in *Abbildung 3-12* und *Abbildung 3-13* gezeigt.

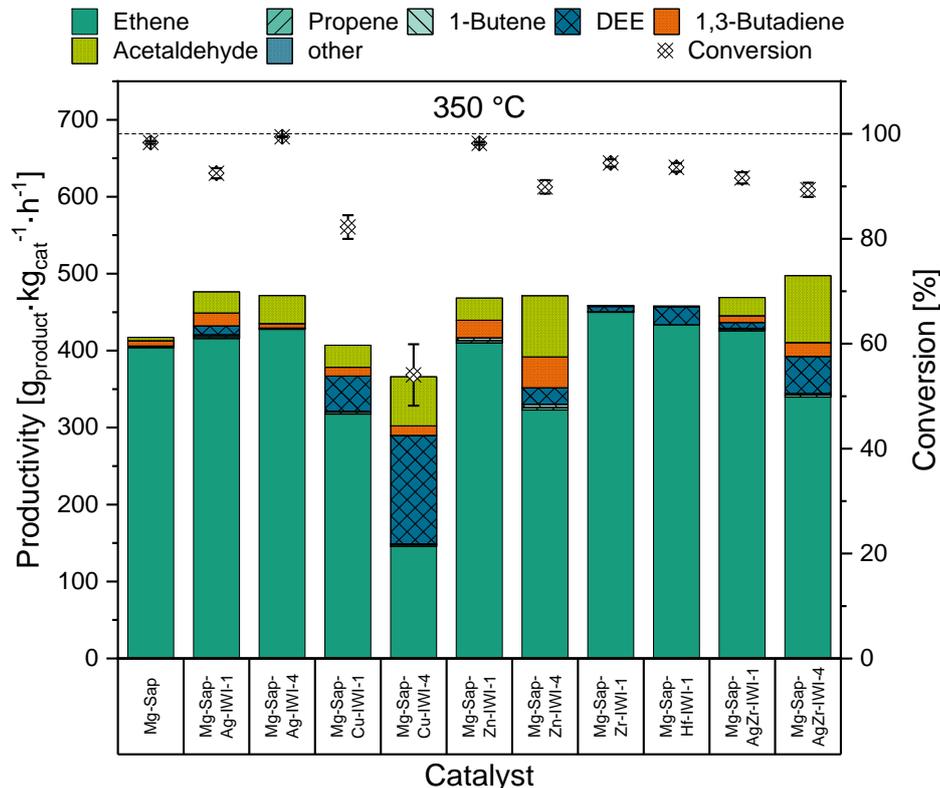


Abbildung 3-12: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der kapillarimprägnierten Mg-Saponite.

Das Hauptprodukt bei Einsatz aller kapillarimprägnierten Mg-Saps ist in allen Fällen Ethen. Bei der Imprägnierung des Mg-Sap mit Ag, Cu oder Zn kommt es zu einer Steigerung der Acetaldehydproduktivität von ursprünglich $5 \text{ g}_{\text{AcA}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 350 °C des unmodifizierten Mg-Sap auf $80 \text{ g}_{\text{AcA}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei Einsatz des Mg-Sap-Zn-IWI-4 bei 350 °C bzw. auf $110 \text{ g}_{\text{AcA}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei 450 °C. Zusätzlich wird bei der Imprägnierung mit 1 wt% Zn bei 350 °C eine Erhöhung der BD-Produktivität von 7 auf $23 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und bei 4 wt% Zn auf $40 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ beobachtet. Bei 450 °C sinkt die BD-Produktivität hingegen wieder auf je 10 und $29 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, möglicherweise aufgrund der Bildung weiterer Folge- und Nebenprodukte infolge der höheren Temperatur. Weiterhin wird durch die Imprägnierung mit Ag + Zr eine Steigerung der BD- bzw. Acetaldehyd-Produktivität auf je 24 (450 °C) bzw. $87 \text{ g}_{\text{Produkt}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (350 °C) erzielt. Die Verwendung von reinem Silber bei der Imprägnierung führt jedoch zu keiner Steigerung der BD-Produktivität.

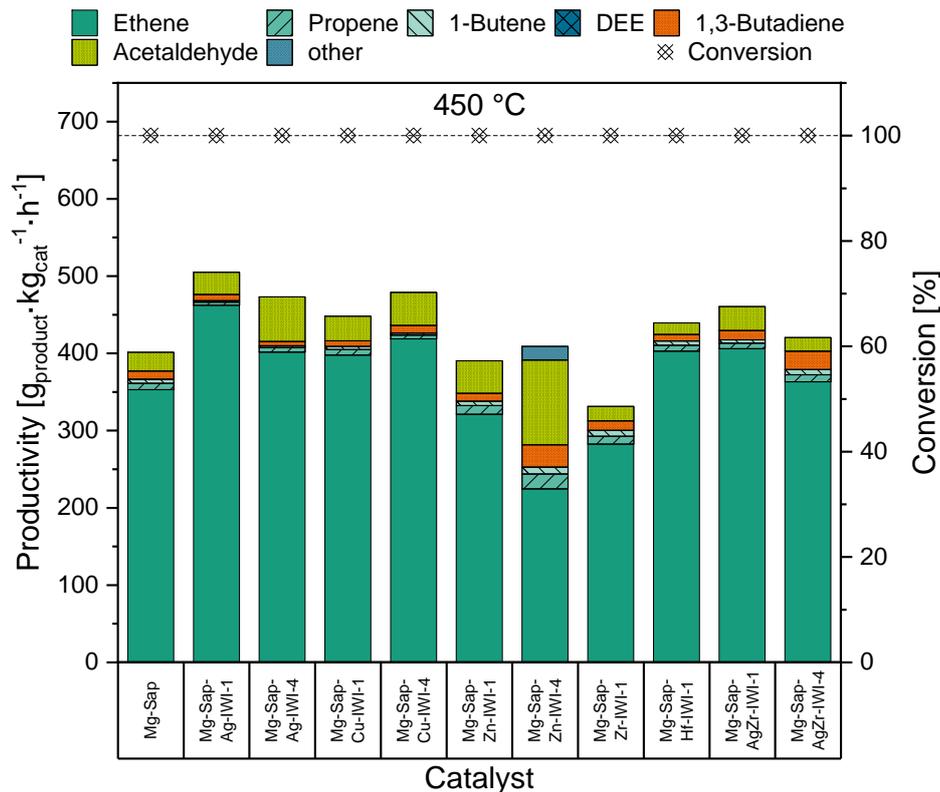


Abbildung 3-13: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der kapillarimprägnierten Mg-Saponite.

Daher scheint die Verwendung von Zirkonium bei der Imprägnierung in Kombination mit einem RedOx-Zentrum für die Acetaldehydbildung [29] vielversprechend. Durch die Imprägnierung mit 1 bzw. 4 wt% Cu sinkt der Umsatz des Katalysators von 98 auf 82 bzw. 54 %, was zu einer niedrigeren Produktivität an Acetaldehyd führt. Daher wird Cu für weitere Imprägnierungsversuche nicht weiter untersucht. Auch die Imprägnierung mit Hf ergab nicht die erwartete Steigerung der BD-Produktivität und wird ebenfalls nicht weiter untersucht. Zusammenfassend scheint die Verwendung mit Zn als RedOx-Zentrum in Kombination mit einem Lewis-sauren Zentrum (ZrO₂) vielversprechend für die ETB-Reaktion.

Für alle Katalysatoren werden erwartungsgemäß kleinere Oberflächen und Porenvolumina ermittelt (Tabelle 3-9), da bei der Kapillarimprägnierung die Poren des Grundmaterials mit den Metallen besetzt werden. Dies führt zur Verringerung des Porenvolumens und somit der Oberfläche. Bei der Betrachtung des S/B-Verhältnisses fällt auf, dass die Basizität durch den Einsatz von Cu, Zn, Zr und Hf ansteigt, während Silber die Azidität des Materials erhöht. Folglich wird für Cu, Zn, Zr und Hf zusätzlich eine Steigerung der absoluten Säuren- und Basenkonzentrationen beobachtet (Tabelle c-1 im Anhang).

Tabelle 3-9: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Basen-Verhältnisse (aus TPD) der kapillarimprägnierten Materialien.

Katalysator	BET-Oberfläche	BJH-Porenvolumen	Säure/Basen-Verhältnis
Bezeichnung	[m ² ·g ⁻¹]	[cm ³ ·g ⁻¹]	-
Mg-Sap	552	0,74	2,6
Mg-Sap-Ag-IWI-1	416	0,58	2,9
Mg-Sap-Ag-IWI-4	360	0,57	2,8
Mg-Sap-Cu-IWI-1	370	0,45	1,3
Mg-Sap-Cu-IWI-4	470	0,72	2,3
Mg-Sap-Zn-IWI-1	461	0,65	0,9
Mg-Sap-Zn-IWI-4	511	0,79	1,1
Mg-Sap-Zr-IWI-1	472	0,71	1,1
Mg-Sap-Hf-IWI-1	470	0,69	1,5
Mg-Sap-AgZr-IWI-1	477	0,61	3,0
Mg-Sap-AgZr-IWI-4	433	0,65	1,3

Eine genaue Analyse der sauren und basischen Stellen und ihre jeweilige Stärke mit dem für die TPD verwendeten Wärmeleitfähigkeitsdetektor war nicht möglich, sodass keine Trends für die ETB-Reaktion abzuleiten sind. Hier wären andere Methoden wie FTIR mit Pyridin ergänzend zur TPD erforderlich. Nach aktuellem Kenntnisstand scheint die Verwendung unterschiedlicher Metalle mit verschiedenen RedOx-Eigenschaften einen größeren Einfluss auf die ETB-Reaktion zu haben als das S/B-Verhältnis der Oberfläche.

3.2.4 Katalytische Testung mit kombinierten Modifikationen der Saponite

Abschließend wurden der Zn- und CuZn-Sap für die weitere Optimierung des Katalysators mittels Imprägnierung von Zirkonium ausgewählt. Der Grund sind ihre hohe Acetaldehydproduktivität bei gleichzeitiger geringer Nebenproduktbildung. Hierbei wurde der Einfluss des Zr mittels der Imprägnierung von unterschiedlichen Zr-Konzentrationen weiter untersucht. Die Ergebnisse der katalytischen Testungen dieser Katalysatoren sind in den folgenden *Abbildung 3-14* und *Abbildung 3-15* dargestellt. Dabei zeigte der Zn-Sap-Zr-IWI-4 die höchste BD-Produktivität mit 25 g_{BD}·kg_{Kat}⁻¹·h⁻¹ bei 350 °C und 61 g_{BD}·kg_{Kat}⁻¹·h⁻¹ bei 450 °C. Für den CuZn-Sap wird durch die Imprägnierung mit Zr eine deutliche Erhöhung des Umsatzes von 35 auf 58 % bzw. 85 auf 100 % bei 350 °C bzw. 450 °C beobachtet, was für eine verstärkte katalytische Aktivität des CuZn-Sap-Zr-IWI-1 durch das ZrO₂ spricht. Weiterhin wird für alle hier eingesetzten Katalysatoren wie erwartet eine hohe Acetaldehydproduktivität erhalten. Gleichzeitig kommt es zu einer Erhöhung der BD-Produktivität vor allem bei der höheren Temperatur. Die Imprägnierung mit Zr sorgt zudem beim Zn-Sap für eine Steigerung der Produktivität an weiteren langkettigeren Nebenprodukten (other) um 39 (8 wt% Zr) bis 86 % (1 wt% Zr) und beim CuZn-Sap sogar für eine Erhöhung um 120 %.

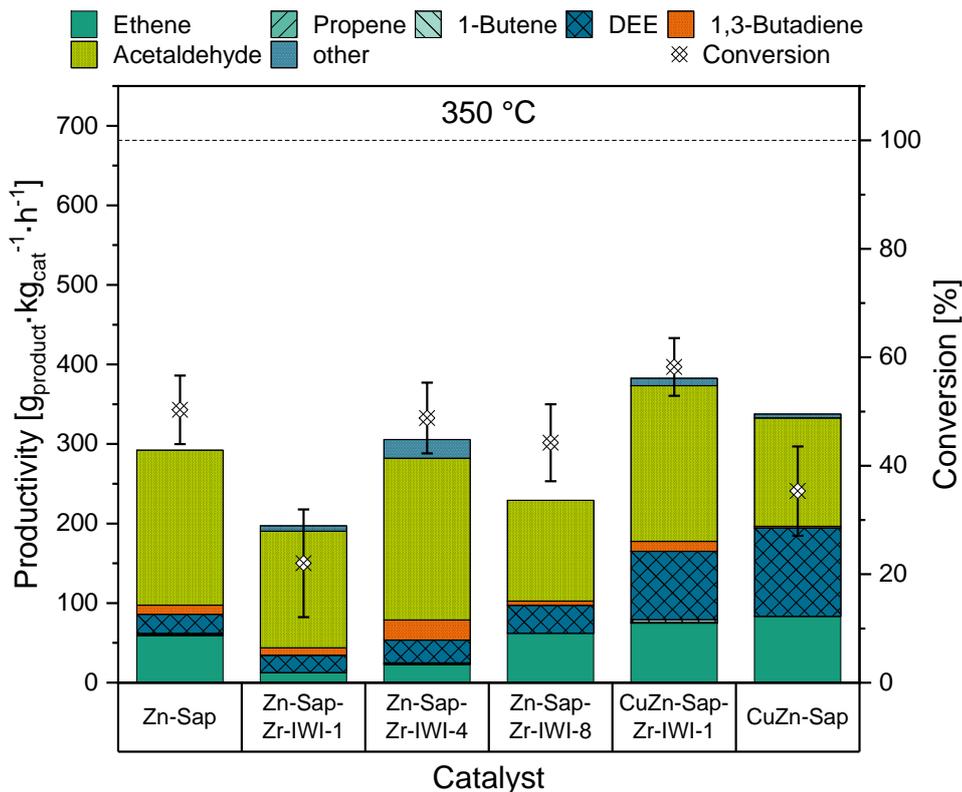


Abbildung 3-14: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Zn-Sap und CuZn-Sap, sowie ihrer kapillarimprägnierten Modifikationen.

Diese langkettigeren Produkte können darauf zurückzuführen sein, dass ZrO_2 die Aldolkopplung von Alkoholen (z. B. Ethanol, Butanol) und Aldehyden (z. B. Acetaldehyd, Crotonaldehyd) katalysiert, wodurch BD und weitere Nebenprodukte mit Kohlenstoffketten mit mehr als sechs Kohlenstoff gebildet werden können. Durch die Erhöhung der Zr-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche des Zn-Sap wird ebenfalls eine Erhöhung der BD-Produktivität infolge der erhöhten Konzentration an Lewis-sauren Zentren erwartet. Dies kann bei der Erhöhung von 1 wt% Zr auf 4 wt% Zr beobachtet werden. Wird jedoch die Konzentration des Zirkoniums weiter auf 8 wt% erhöht, kommt es zu einer Abnahme der BD-Produktivität, was vermutlich darauf zurückgeführt werden kann, dass das ZrO_2 nicht in den Poren abgelagert wird sondern sich große Agglomerate auf der Oberfläche des Katalysators bilden (siehe *Abbildung c-8*, *Abbildung c-9* und *Abbildung c-10* im Anhang). Hierdurch entstehen deutlich größere Partikel, welche die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Zentren für Ethanol und Acetaldehyd verringern, so dass die ZrO_2 -Partikel schlechter in Kontakt mit dem zugrundeliegenden Zn-Sap stehen. Die Folge ist eine Reduzierung der Dreiphasengrenzen (Zn-Sap, ZrO_2 und Gas) für die Aldolkopplung von Ethanol und Acetaldehyd.

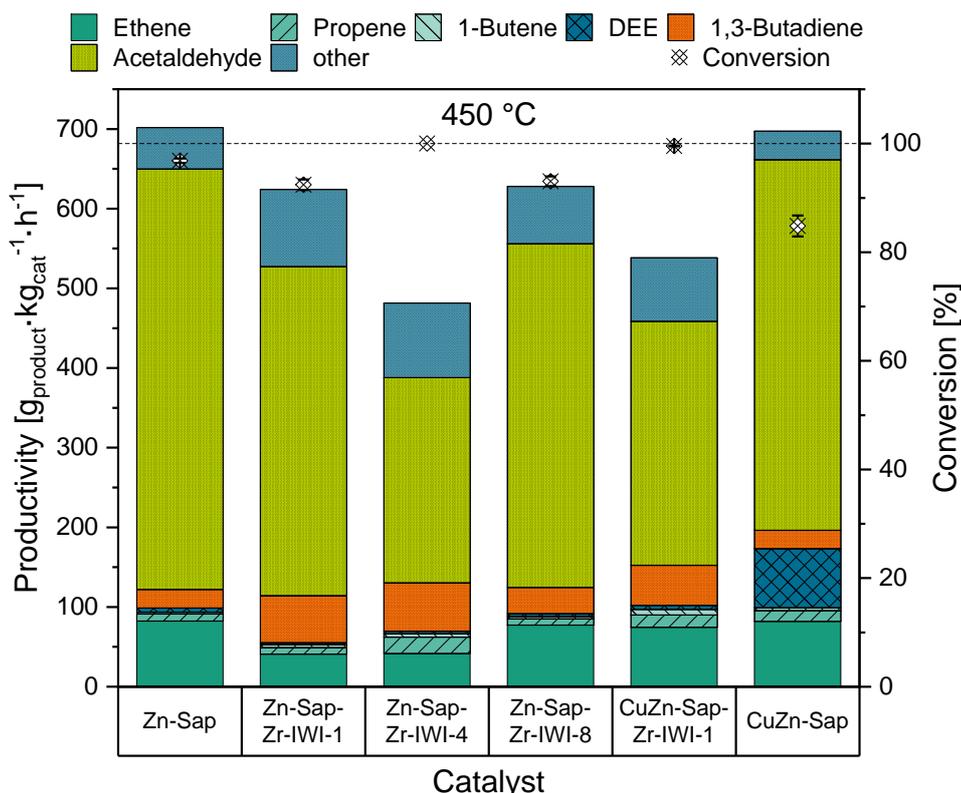


Abbildung 3-15: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (✱) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Zn-Sap und CuZn-Sap, sowie ihrer kapillarimprägnierten Modifikationen.

Tabelle 3-10: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Basen-Verhältnisse (aus TPD) des Zn- und CuZn-Sap und ihrer kapillarimprägnierten Modifikationen.

Katalysator	BET-Oberfläche	BJH-Porenvolumen	Säure/Basen-Verhältnis
Bezeichnung	[m ² ·g ⁻¹]	[cm ³ ·g ⁻¹]	-
Zn-Sap	107	0,13	3,3
Zn-Sap-Zr-IWI-1	63	0,09	1,0
Zn-Sap-Zr-IWI-4	60	0,09	1,2
Zn-Sap-Zr-IWI-8	65	0,09	1,9
CuZn-Sap	257	0,25	3,2
CuZn-Sap-Zr-IWI-1	250	0,22	1,3

Im Falle der kapillarimprägnierten Zn-Saps wird erwartet, dass die BET-Oberflächen und Porenvolumina mit zunehmender Konzentration abnehmen. Dies wurde beim Vergleich des unmodifizierten Zn- und CuZn-Sap mit imprägnierten Modifikationen wie erwartet beobachtet (Tabelle 3-10). Währenddessen verringert die Imprägnierung mit Zr das S/B-Verhältnis und erhöht die Basizität des Materials. Gleichzeitig führt eine größere Menge ZrO₂ auf der Oberfläche zur Bildung einer höheren Anzahl von lewis-sauren Zentren im Vergleich zu den basischen Zentren, speziell beim Zn-Sap-Zr-IWI-8, was auf die größeren Zr-Agglomerate auf der Oberfläche zurückzuführen sein könnte.

3.3. Reaktionstechnische Untersuchungen

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse während des Katalysatorscreenings und der Katalysatoroptimierung wurde der Zn-Sap-Zr-IWI-4-Katalysator für die weiteren Untersuchungen zur Optimierung der BD-Selektivität S_{BD} und BD-Produktivität P_{BD} ausgewählt. Aus industrieller Sicht ist eine möglichst hohe Produktivität an BD erstrebenswert, wobei in der Literatur für einen industriell relevanten Katalysator eine BD-Produktivität von mehr als $150 \text{ g}_{BD} \cdot \text{kg}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ gefordert wird. [7] Die BD-Produktivität (siehe Gleichung 2.9) ist dabei abhängig von der Butadienausbeute Y_{BD} sowie dem Massenfluss von Ethanol \dot{m}_{EtOH} und der Katalysatormenge m_{cat} . Letztere können mithilfe von Gleichung 2.4 zur Berechnung der WHSV genutzt werden. Daraus ergibt sich, dass mit höherer WHSV und höherer Butadienausbeute die Produktivität von BD steigt.

Aus diesem Grund wurden die Prozessparameter WHSV, GHSV, Partikelgröße und Ethanolkonzentration entsprechend der in *Tabelle 2-5* aufgeführten Werte variiert. Die Temperatur lag bei allen Versuchen bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$, da bei dieser Temperatur bislang die höchste Produktivität ermittelt werden konnte ($79 \text{ g}_{BD} \cdot \text{kg}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), und gleichzeitig der Umsatz nicht vollständig war.

3.3.1 Ergebnisse der Versuchsparameteroptimierung

Zunächst wurde die WHSV variiert. Die folgende *Abbildung 3-16* zeigt die erhaltenen Auswirkungen einer Erhöhung der WHSV auf die Selektivität der Reaktionsprodukte. Dabei kann beobachtet werden, dass mit steigender WHSV der Umsatz von Ethanol kontinuierlich von $82 \pm 2 \%$ bei der in den Screeningversuchen eingestellten WHSV von 1 h^{-1} auf $60 \pm 2 \%$ bei einer WHSV von $3,5 \text{ h}^{-1}$ sinkt. Der Rückgang des Umsatzes ist erklärbar, da die Ethanolkonzentration zunimmt, während die Zahl der aktiven Zentren, welche für die Adsorption von Ethanol zur Verfügung stehen, konstant bleibt. Die aktiven Zentren werden durch bereits adsorbiertes Ethanol blockiert, sodass das zusätzliche Ethanol nicht umgesetzt werden kann. Zusätzlich wurde eine Abnahme der Selektivitäten von BD, Ethen, Propen und Buten bei gleichzeitigem Anstieg der Acetaldehydselektivität beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass während der Reaktion zwar Acetaldehyd gebildet wurde, aber nicht genügend Lewis-saure-Zentren (gegeben durch ZrO_2) vorhanden waren, die die Reaktion von Acetaldehyd zu Acetaldehyd und anschließend zu BD fördern.

Die aus den Messergebnissen ermittelten Produktivitätswerte für Butadien bei den verschiedenen WHSVs sind in *Tabelle 3-11* zusammengefasst. Hier zeigt sich, dass trotz eines niedrigeren Ethanolumsatzes die höchsten Produktivitäten mit einem Wert von $120 \text{ g}_{BD} \cdot \text{kg}_{cat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei WHSVs von $2,7 \text{ h}^{-1}$ und $3,5 \text{ h}^{-1}$ und einer Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurden. Bezogen auf das Screeningergebnis entspricht dies bereits einer Steigerung von ca. 50 %. Verglichen zu den aus der Literatur bekannten Daten für einen industriell einsetzbaren Katalysator liegt dieser Wert jedoch immer noch um etwa 20 % zu niedrig. Zusätzlich liegt die Selektivität für Butadien unter 20 % und sollte für eine industrielle Anwendung deutlich erhöht werden.

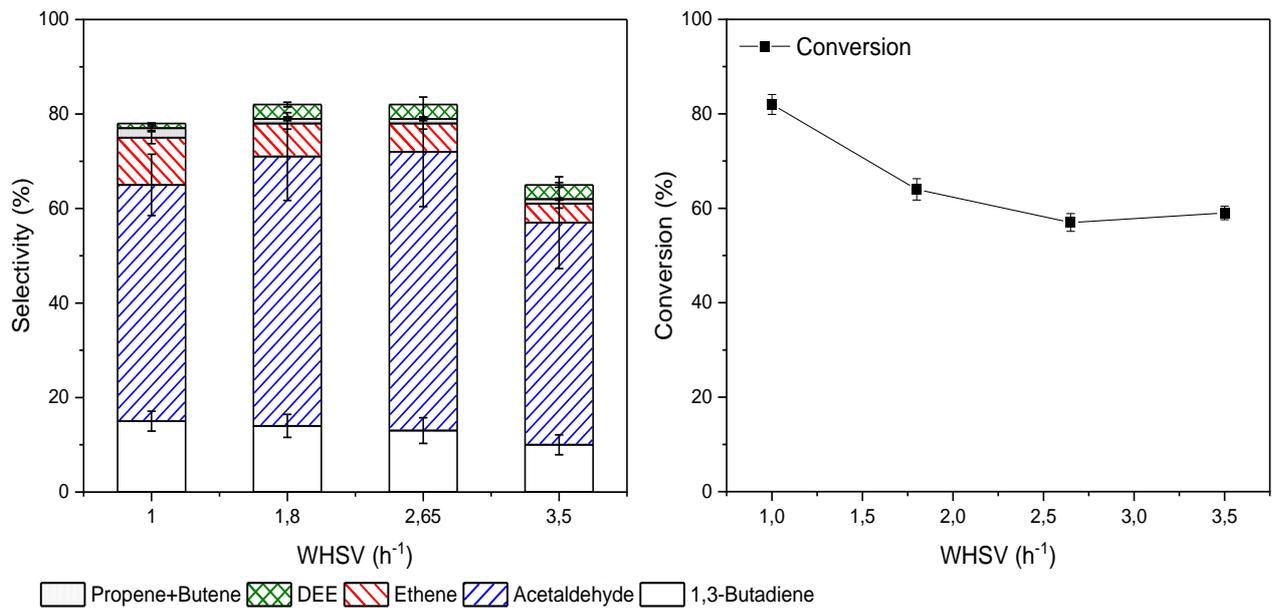


Abbildung 3-16: Effekt der WHSV auf die ETB-Reaktion mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4 Katalysator, links: Selektivitäten der verschiedenen Produkte, rechts: Ethanolumsatz.

Tabelle 3-11: Produktivitätswerte von 1,3-Butadien, ermittelt für verschiedene WHSV mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.

WHSV	Produktivität
[h ⁻¹]	[g _{BD} ·kg _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹]
1	79
1.8	100
2.7	120
3.5	120

In *Abbildung 3-17* sind die Auswirkungen einer Änderung der GHSV von 1 100 h⁻¹ bis 4 400 h⁻¹ auf die Reaktion dargestellt. Im Gegensatz zum Katalysator-Screening wurde hierbei aufgrund der Einschränkungen des Flüssigkeitsdurchflussreglers bei einer Ethanolkonzentration von 8 mol% Ethanol getestet.

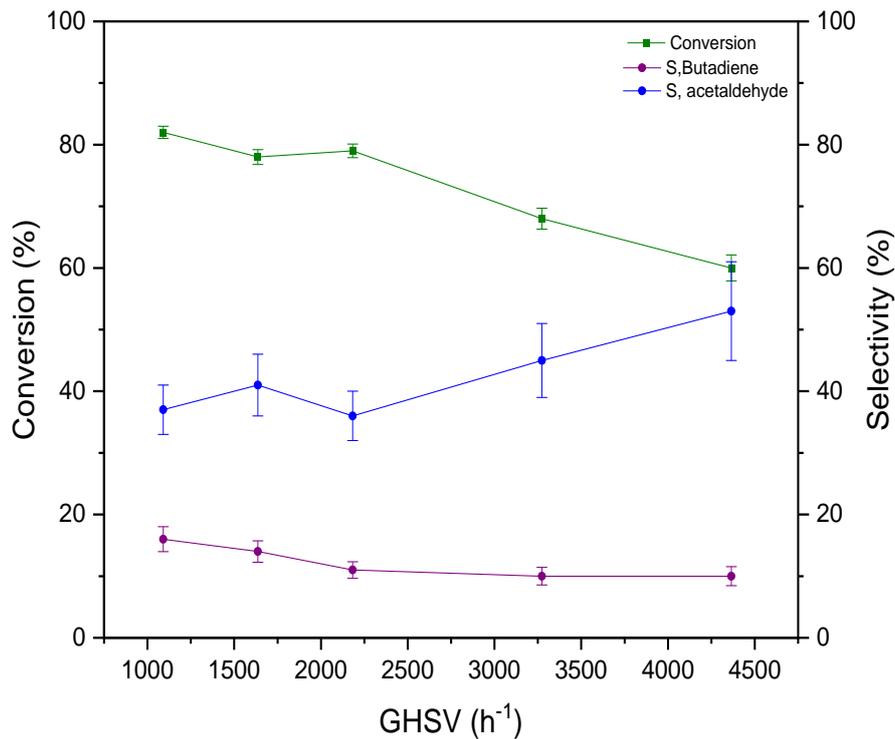


Abbildung 3-17: Auswirkung der GHSV auf den Ethanolumsatz (grün), die Acetaldehyd- (blau) und Butadienselektivität (lila), unter Verwendung des Zn-Sap-Zr-IWI-4.

Es konnte beobachtet werden, dass der Ethanolumsatz mit steigender GHSV bis zu einer GHSV von $2\,200\text{ h}^{-1}$ nahezu konstant bei etwa $80 \pm 2\%$ lag und dann auf 60% bei einer GHSV von $4\,400\text{ h}^{-1}$ sank. Dies kann mit einer geringeren Verweilzeit des Ethanols im Katalysatorbett mit steigender GHSV erklärt werden. Die Selektivität gegenüber BD sinkt von ca. $16 \pm 2\%$ bei der niedrigsten GHSV ($1\,100\text{ h}^{-1}$) über ca. $14 \pm 2\%$ bei $1\,650\text{ h}^{-1}$ auf $11 \pm 2\%$ für GHSVs oberhalb von $2\,200\text{ h}^{-1}$. Die Selektivität für Acetaldehyd ist bis $2\,200\text{ h}^{-1}$ ungefähr konstant und nimmt dann mit steigender GHSV zu. Dieser Anstieg kann auf eine geringere Umwandlung von Acetaldehyd in den nachfolgenden Reaktionsschritten zurückgeführt werden. Andererseits scheint es, dass bei den niedrigeren GHSVs die Schritte, die zur BD-Bildung auf dem ZrO_2 führen, begünstigt werden.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Bildung von Acetaldehyd in allen Fällen sehr schnell verläuft. Die Umwandlung der späteren Reaktionsschritte wird jedoch durch veränderte Betriebsparameter beeinträchtigt, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass die Aldolkopplung von Acetaldehyd ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt für diesen Katalysator ist und durch längere Kontaktzeiten begünstigt wird. Zur Untermauerung dieser Tatsache sollten jedoch weitere kinetische Studien durchgeführt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeitskonstanten durch Änderung der Partialdrücke der Ethanolzufuhr zu bestimmen. Darüber hinaus könnte sich die Wahl einer niedrigeren GHSV und einer höheren WHSV als vorteilhaft für eine höhere BD-Bildung erweisen, und zwar sowohl im Hinblick auf eine bessere Selektivität als auch auf eine höhere Produktivität.

Zusätzlich zur Variation der Versuchsparameter wurde der Zn-Sap-Zr-IWI-4-Katalysator auch auf das Auftreten von Diffusionsbeschränkungen innerhalb der Katalysatorpartikel während der Reaktion untersucht. Um die Filmdiffusionsbegrenzungen zu testen, wurden die Mears-Kriterien für externe Diffusionsbegrenzungen (Gleichung c.2, Anhang c) ausgewertet. Die erzielten Ergebnisse sind in *Tabelle c-2* im Anhang zu finden. Anhand der Ergebnisse wurde festgestellt, dass die erhaltenen Werte für das Mears-Kriterium bei allen getesteten Temperaturen für den Zn-Sap-Zr-IWI-4-Katalysator unterhalb der Grenzen von 0,15 lagen, wodurch die externe Filmdiffusion vernachlässigt werden kann.

Um ferner zu prüfen, ob die Diffusion innerhalb der Partikel (Porendiffusion) begrenzt ist, wurden Katalysatorpartikel unterschiedlicher Größe für die Reaktion getestet. Die Ergebnisse der für verschiedene Partikelgrößen erzielten Umsätze sind in *Abbildung 3-18* zu sehen. Aufgrund geringer Umsätze und der damit verbundenen großen Fehler, zeigen sich bis 300 °C keine signifikanten Unterschiede bei den Umsätzen. Bei höheren Temperaturen ist jedoch zu erkennen, dass der Umsatz bei Partikeln mit einer Größe von mehr als 100 µm erheblich sinkt.

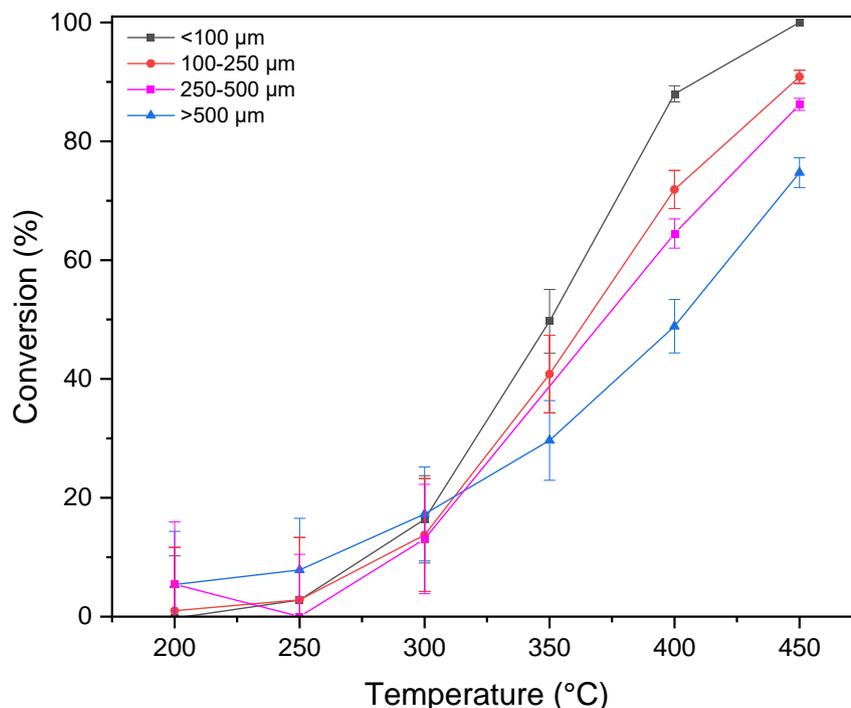


Abbildung 3-18: Einfluss der Partikelgröße auf den Umsatz von Ethanol beim Zn-Sap-Zr-IWI-4.

Um zu prüfen, ob dieser Effekt theoretisch auf den physikalischen Parametern des Katalysators beruht, wurde das Weisz-Prater-Kriterium nach der im Anhang (c) gegebenen Gleichung c.1 für alle Partikelgrößen berechnet. Aufgrund der Ergebnisse (Anhang in *Tabelle c-3*) ist nicht von einer Porendiffusionslimitierung der Reaktion auszugehen, da die verwendeten Partikel eine Größe von weniger als 100 µm hatten, bei denen der C_{WP} -Wert kleiner als 0,3 ist.

3.3.2 Ergebnisse der Langzeitmessungen und Regeneration des Katalysators

Zusätzlich wurden Deaktivierungsstudien mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4 durchgeführt, um erste Aussagen zur Stabilität des Katalysators über 192 Stunden (7 Tage) in Betrieb zu erhalten. Anschließend erfolgte eine dreistündige Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff im Luftstrom, um die Regenerationsfähigkeit zu testen. In der folgenden *Tabelle 3-12* sind die hierbei eingestellten Versuchsbedingungen aufgeführt. *Abbildung 3-19* und *Abbildung 3-21* zeigen den Ethanolumsatz sowie die Butadien- und die Acetaldehydselektivität während des Tests.

Tabelle 3-12: Betriebsbedingungen für die Deaktivierungs- und Regenerationsstudie mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.

Zn-Sap-Zr-IWI-4	Parameter-variation	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Ethanolkonzentration [mol%]	Volumenstrom [mL·min ⁻¹]
Langzeitmessung	TOS = 192 h	400	1	4,6	100
Regeneration	Synthetische Luft (3 h, 75 mL·min ⁻¹ , 400 °C)	400	1	4,6	100

Nach einem anfänglichen Rückgang des Umsatzes von 86 ± 2 % auf 81 ± 2 % innerhalb der ersten zwei Stunden blieb der Umsatz bis zu 30 Stunden nahezu konstant und sank dann allmählich auf einen Wert von 43 ± 6 % nach 192 Stunden ab.

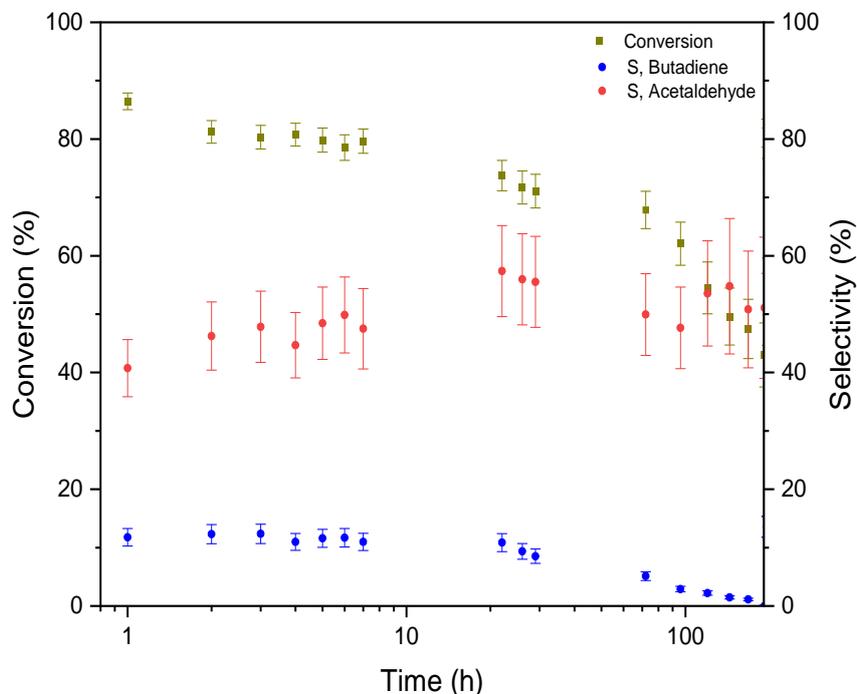


Abbildung 3-19: Ethanolumsatz (grün) sowie die Butadien- (blau) und die Acetaldehydselektivität (rot) über 192 h mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.

Die Selektivität gegenüber BD nahm nach 30 Stunden ebenfalls deutlich ab und sank am Ende der Versuchsdauer auf 0 %. Demgegenüber stieg die Selektivität von Acetaldehyd von zunächst konstanten $47 \pm 5 \%$ innerhalb der ersten 10 Stunden auf etwa $55 \pm 6 \%$ nach einer Versuchsdauer von 20 Stunden und blieb anschließend bis zum Ende der Versuchsdauer mit durchschnittlich $50 \pm 10 \%$ nahezu konstant.

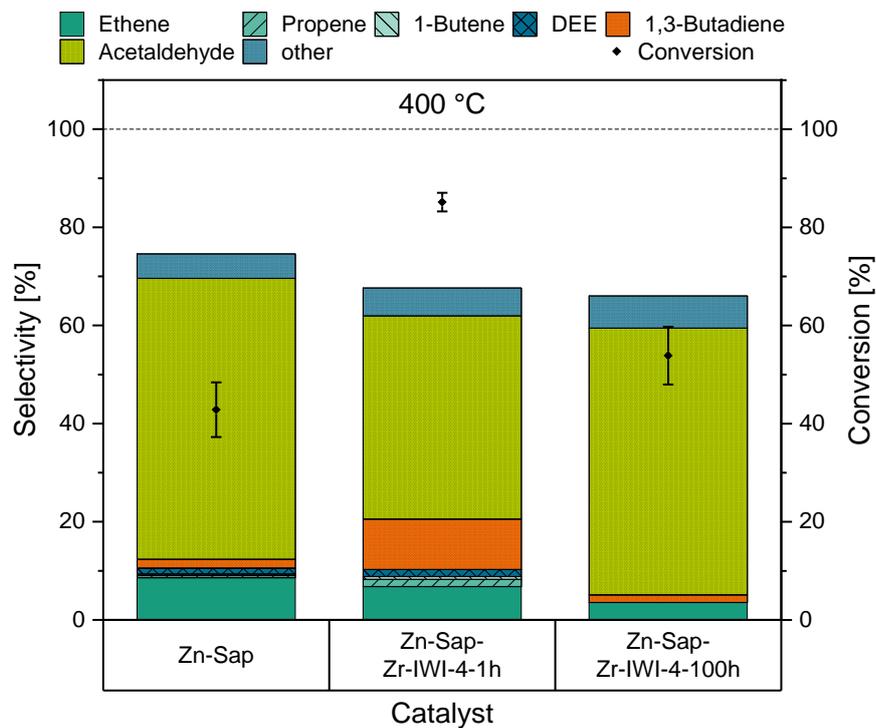


Abbildung 3-20: Selektivitäten der Produkte der katalytischen Testung bei 400 °C vom Zn-Sap (links) und während der Langzeitstudie des Zn-Sap-Zr-IWI-4 nach 1 h (mittig) und nach 100h (rechts).

Abbildung 3-20 zeigt die Selektivitäten der Produkte aus der katalytischen Testung des zugrundeliegenden Zn-Sap und des Zn-Sap-Zr-IWI-4 während der Deaktivierungsstudie jeweils nach einer Stunde und nach 100 Stunden. Der mit reinem Zn-Sap erzielte Umsatz bei 400 °C betrug $43 \pm 6 \%$. Im Vergleich dazu führt das ZrO_2 auf der Oberfläche beim Zn-Sap-Zr-IWI-4 zu einer Steigerung des Umsatzes auf $85 \pm 2 \%$ sowie zu einer Erhöhung der BD-Selektivität von 2 auf 10 %. Anscheinend werden die durch ZrO_2 bereitgestellten und zur Bildung von BD wichtigen, lewissauren Zentren nach einer gewissen Zeit deaktiviert, was sich sowohl auf den Umsatz als auch auf die BD-Selektivität auswirkt. Die aktiven Zentren des Zn-Sap selbst scheinen jedoch auch nach 7 Tagen nicht beeinträchtigt zu sein, da die Ergebnisse für die Selektivität (2%) und den Umsatz ($54 \pm 6 \%$) des Zn-Sap-Zr-IWI-4 nach über 100 Stunden mit denen des unmodifizierten Zn-Sap vergleichbar sind.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass der Deaktivierungsmechanismus bei katalytischen Reaktionen, an denen Alkohole beteiligt sind, entweder auf die Blockierung der aktiven Zentren oder auf die Blockierung der Poren durch schwerere kohlenstoffhaltige Produkte zurückzuführen ist. [30] In diesem Fall scheint eine Blockierung der aktiven Zentren des ZrO_2 stattgefunden zu haben. Bei diesen

kohlenstoffhaltigen Verbindungen könnte es sich um schwerere Kohlenstoffverbindungen handeln, die als Ergebnis der Aldolkopplungsreaktionen von Acetaldehyd und Crotonaldehyd gebildet werden. Weiterhin scheidet sich möglicherweise elementarer Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche ab, welcher die aktiven Katalysatorzentren ebenfalls deaktivieren kann. Diese schwereren Kohlenstoffverbindungen und der elementare Kohlenstoff können mittels Luft zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt werden, sodass der Katalysator seine Aktivität zurückgewinnen kann. Dies wurde mittels eines Regenerationsversuchs (Abbildung 3-21) überprüft.

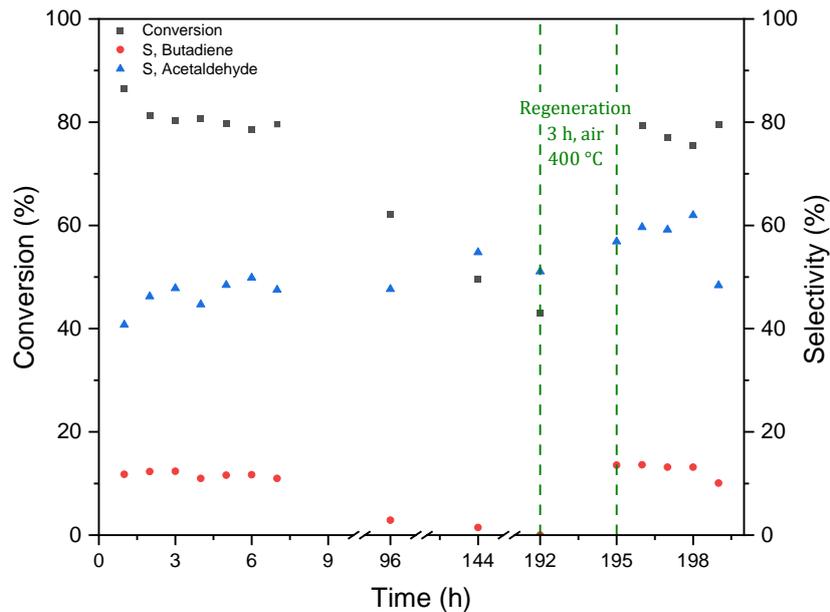


Abbildung 3-21: Ethanolumsatz (grau), BD- (rot) und Acetaldehydselektivität (blau) nach Regeneration des Katalysators (Zn-Sap-Zr-IWI-4) für 3 Stunden im Luftstrom. Die X-Achse wird bei 10 h unterbrochen und ab 190 h fortgesetzt.

Hierbei konnte beobachtet werden, dass nach der Regenerierung des Katalysators mittels synthetischer Luft der Ethanolumsatz ($81 \pm 3\%$) sowie Selektivitäten von BD und Acetaldehyd ($14 \pm 2\%$ bzw. $56 \pm 7\%$) wieder die ursprünglichen Werte erreichten. Die Annahme, dass die kohlenstoffhaltigen Produkte, welche die aktiven Stellen blockieren, nach der Regeneration in Gegenwart von Luft verbrannt wurden, wird hier unterstützt. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Zn-Sap-Zr-IWI-4 Katalysator über einen längeren Zeitraum (~ 30 h) aktiv bleibt und mittels Abbrennen im Luftstrom regeneriert werden kann. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass der zugrundeliegende Zn-Sap sogar über einen Zeitraum von 192 Stunden seine Aktivität behält. Der Fokus der weiteren Katalysatorentwicklung sollte daher auf der Suche nach einem aktiveren und stabileren katalytisch aktiven Zentrum für die Aldolkondensation von Ethanol und Acetaldehyd gelegt werden.

3.4. Prozessbewertung des P2C4-Prozesses

Nachfolgend wird die Kopplung der Ethanol- und Butadiensynthese betrachtet und untersucht, inwieweit der voraussichtliche Einsatz dieser Power-to-C4-Technologie (P2C4) die Umweltauswirkungen der Butadienherstellung beeinflussen kann. Hierzu werden mittels der Methode des Life Cycle Assessment (LCA) die Treibhausgasemissionen verschiedener Szenarien zur Butadienherstellung untersucht und verglichen. Dabei werden sowohl verschiedene Szenarien der Ethanol synthese betrachtet als auch die in diesem Projekt ermittelten Ergebnisse zur einstufigen Butadiensynthese unter Einsatz des Zn-Sap-Zr-IWI-4-Katalysators bei 400 °C mit Literaturwerten verglichen.

Die Kopplung der Ethanol- und Butadiensynthese zu einem vollständigen P2C4-Prozess erfolgt wie in *Abbildung 3-22* abgebildet. Ausgangspunkt für den Prozess sind dabei erneuerbare Energien und Biomasse, welche zum einen genutzt werden kann, um aus Wasser und CO₂ Synthesegas (H₂ + CO) herzustellen. Dieses Synthesegas wird anschließend mittels verschiedener Prozesse (Elektrokatalyse, Thermokatalyse oder Gasfermentation) weiter zu Ethanol verarbeitet. Zum anderen kann Ethanol durch Vergärung aus Biomasse (Zucker) oder durch direkte elektrokatalytische CO₂-Reduktion in Anwesenheit von Wasser hergestellt werden.

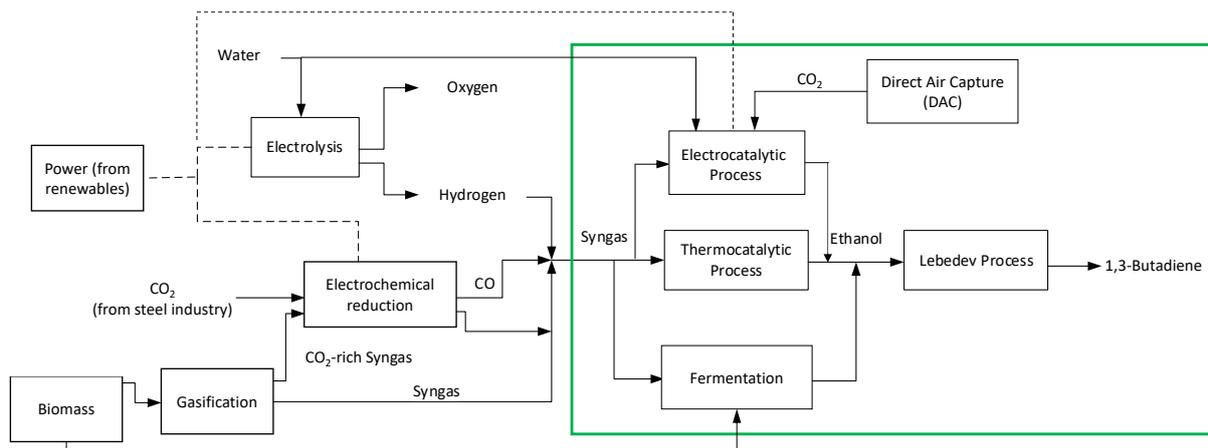


Abbildung 3-22: Vollständiges Fließschema eines P2C4-Prozesses, ausgehend von erneuerbaren Energien und Biomasse zur Herstellung von Synthesegas, gefolgt von der Kopplung der Ethanol synthese mit der Butadiensynthese (Lebedev-Prozess) (grüner Kasten).

Das so hergestellte Ethanol wird anschließend für die ETB-Reaktion (Lebedev-Prozess) eingesetzt. Zur Abbildung des P2X-Prozesses wird hier speziell der elektrokatalytische Prozess mit der ETB-Reaktion gekoppelt, da dieses Verfahren in weiteren Projekten bei Fraunhofer UMSICHT (FU) untersucht wird.

3.4.1 Kopplung von Ethanol- und Butadiensynthese zu einem P2C4-Prozess

Im Weiteren wurde anschließend die mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4 erhaltene Produktzusammensetzung (*Tabelle d-1* im Anhang) simulativ aufgetrennt. Hierbei wurden folgende Annahmen und Zielvorgaben getroffen.

- 1) Reines Ethanol wird in der ETB-Reaktion eingesetzt.
- 2) Die Auftrennungsanlage ist für $10 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$, bzw. $460 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ Ethanol ausgelegt.
- 3) Die zu erreichende Reinheit von 1,3-Butadien ist 99,5 wt% (Monomerqualität).
- 4) Die Acetaldehydkonzentration im BD liegt unter 100 ppm.
- 5) Das erhaltene BD ist verflüssigt und bereit zur Lagerung und Transport.
- 6) Die Gasauftrennung der weiteren Kohlenwasserstoffe und die Abwasserbehandlung wird nicht betrachtet.

Der hieraus resultierende Auftrennungsprozess ist in *Abbildung 3-23* abgebildet. Dabei unterteilt sich die Auftrennung des Produktgemisches des Lebedev-Prozesses in drei Hauptschritte. Im ersten Schritt erfolgt eine grobe Auftrennung (grün) der Produkte nach flüssigen (langkettigen Kohlenwasserstoffen (KW), Alkohole und Wasser) und gasförmigen Produkten (kurzkettigen KW, kurzkettigen Aldehyde und Butadien). Anschließend werden die gasförmigen Produkte mittels einer Adsorptivdestillation weiter aufgetrennt (blau), wobei die kürzerkettigen KW von der C4-Fraktion getrennt werden. Im letzten Schritt wird die erhaltene C4-Fraktion final mittels einer Adsorptivdestillation und einer Hochdruckdestillation aufgetrennt (rot) und es wird BD in finaler Reinheit - wie gefordert - mit 99,6 wt% erhalten.

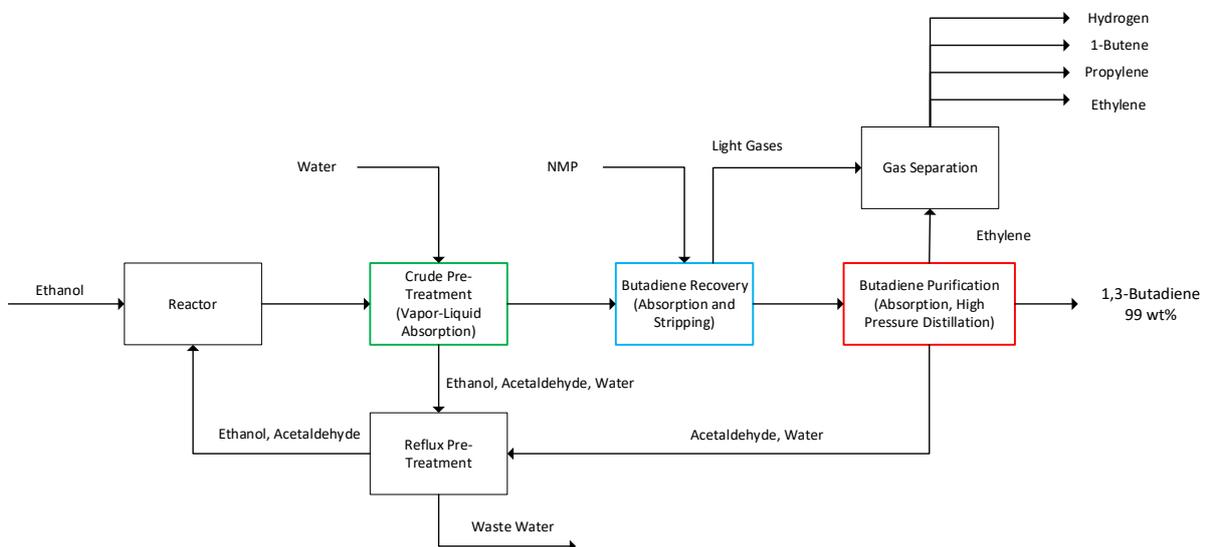


Abbildung 3-23: Mögliche Auftrennung des im Lebedev-Prozess entstandenen Produktgemisches aus Ethen, Propen, 1-Buten, Acetaldehyd, Wasser, Wasserstoff, Ethanol und 1,3-Butadien.

Die ermittelten Energie- und Produktdaten dienen als Eingangsdaten der anschließenden Nachhaltigkeitsbewertung.

3.4.2 Nachhaltigkeitsbewertung

Ziel der Nachhaltigkeitsbewertung ist eine Untersuchung und Bewertung unterschiedlicher Synthesepfade von Butadien aus Klimasicht. Der heutige weltweite Bedarf an Butadien, welches zu 90 % für die Produktion von Synthetikgummi genutzt wird, wird technisch durch Wasserstoffabspaltung aus gesättigten Kohlenwasserstoffen durch starkes Erhitzen (Cracken) hergestellt. Mit dem Lebedev-Prozess existiert ein alternatives Butadien-Herstellungsverfahren, welches Ethanol als Rohstoff nutzt. Ethanol wird zum großen Teil fermentativ aus Zucker hergestellt, wobei die USA und Brasilien ca. 82 % der weltweiten Ethanolproduktion für Treibstoffe in der Höhe von 27 310 Mio. Gallonen (101,72 Mio. Tonnen) im Jahr 2021 abdecken. Daneben besteht die Möglichkeit Ethanol aus Rohöl oder Erdgas herzustellen. Derzeit in Entwicklung befindliche Alternativen sind die elektrokatalytische Erzeugung von Ethanol aus CO_2 [32] und die Fermentation von CO , CO_2 und H_2 [33].

Für die Bewertung der Klimawirkung wird die Methode der Ökobilanz angewendet. Diese ist in den ISO-Normen 14040/44 standardisiert [34, 35].

3.4.2.1. Datenquellen für die Bewertung der Klimawirkung

Als Datenbasis für die Bewertung der Treibhausgasemissionen der Butadienherstellung im einstufigen Lebedev-Prozess dienen Simulationsdaten von [36] unter Einsatz eines Hf-Zn-Katalysators sowie die im Rahmen des Projekts durch Fraunhofer UMSICHT erzeugten Energie- und Massenbilanzierungen des neu entwickelten Katalysators. Die wesentlichen Input- und Outputströme der Butadiensynthese sind in *Abbildung 3-24* dargestellt.

Tabelle 3-13 listet und quantifiziert die Produkte, Material- und Energiebedarfe, Emissionen und Abfälle der Butadiensynthese. Die beiden Szenarien 1 und 2 wurden bei der Modellierung der Leistung des Hf-Zn-Katalysators simuliert [36]. Dabei wurde im ersten Szenario Ethanolumsatz und Produktselektivität aus Experimenten der Autoren mit wasserhaltigem Ethanol als Input für das Reaktormodell verwendet. Die für dieses Szenario gewählten Betriebsbedingungen (Reaktionstemperatur, Raumgeschwindigkeit und Wassergehalt des Ethanols) sind diejenigen, für die die höchste experimentelle Kohlenstoffausbeute von 1,3-BD erreicht wurde ($\sim 48\%$) [36]. Im zweiten Szenario wurden die Auswirkungen beim Einsatz eines hochselektiven Katalysators auf die Leistung des Prozesses bewertet. Betriebsbedingungen sowie der Ethanolumsatz und die Produktselektivität sind dem Paper von De Baerdemaeker *et al.* [22] entnommen, die die höchste 1,3-BD-Selektivität mit einem Katalysator auf Hf-Zn-Basis erzielen konnten (70 % für reinen Ethanoleinsatz). Szenario 3 basiert auf den in diesem Projekt ermittelten Daten für den Zn-Sap-Zr-IWI-4-Katalysator. Die erhaltene Produktzusammensetzung dieses Katalysators skaliert für die Eingangsdaten der LCA sind in *Tabelle d-1* im Anhang aufgeführt.

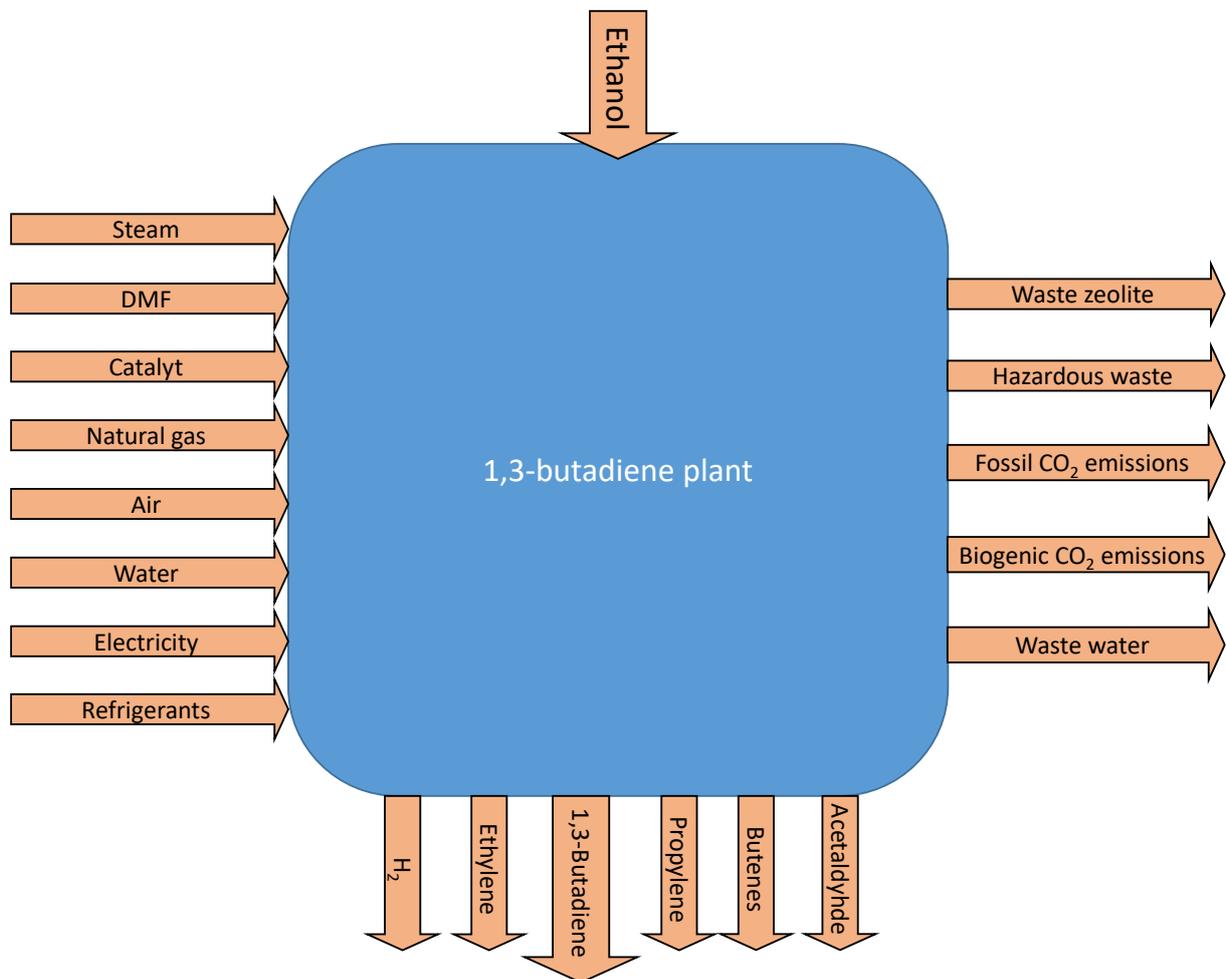


Abbildung 3-24: Input- und Outputströme der Butadiensynthese gemäß [36].

Wie *Tabelle 3-13* (Szenario 3) zu entnehmen ist, wird bei dem im Projekt entwickelten Katalysator deutlich mehr Ethanol für die Produktion von einer Tonne Butadien benötigt als bei [36]. Andererseits entstehen auch deutlich größere Mengen an Koppelprodukten. In allen drei Szenarien lassen sich ca. 30-50 % der Produkte nicht identifizieren (54 % in Szenario 1, 50 % in Szenario 2 und 31 % in Szenario 3). Für diese Stoffgemische werden weder Gutschriften vergeben, noch werden Umweltwirkungen für deren Entsorgung bilanziert. Weiterhin ist zu erkennen, dass in den Szenarien 1, 2 bzw. 3 pro Tonne Ethanol nur 31 bzw. 7 Massenprozent zu Butadien umgesetzt werden. Bei der Simulation von Szenario 3 fehlen Daten zu den Direktmissionen von CO₂ in die Luft, die für die Bilanzierung über Daten aus Szenario 1 abgeschätzt werden.

Tabelle 3-13: Vergleich Sachbilanzdaten zur Butadiensynthese.

Szenarioname	Szenario 1: Butadiensynthese [36]	Szenario 2: Butadiensynthese optimierter Katalysator [36]	Szenario 3: Butadiensynthese Fraunhofer UMSICHT
Outputs [kg]			
Butadien	1 000	1 000	1 000
Buten	97,4	61,9	1,4
Ethylen	154,6	197,3	696,0
Wasserstoff	46,5	41,9	263,5
Propen	53,6	49,5	143,3
Acetaldehyd	127,3	0,0	5304,2
Diethylether	0,0	0,0	39,0
unbekanntes Produkt	1 740,8	1 339,8	4 231,6
Inputs Materialien [kg]			
Luft	17 300	8 981,300	keine Angabe
Hafnium	0,012	0,017	keine Angabe
Netto Ethanolbedarf	3 220	2 690	13 771
Wasser, vollständig enthärtet	575,4	431,9	1 878,8
N, N- Dimethylformamid	0,900	0,900	7,2
Erdgas, Hochdruck	1,1	0,9	In Energie enthalten
Zeolith-Pulver	5,100	5,300	-
Benzin, bleifrei	3,200	1,400	-
Wasserstoffperoxyd, 50 %	416,200	150,200	-
Natriumsilikat	-	-	13,10
Zirkonium (IV)- Oxynitrat Hydrat	-	-	0,54
Zinknitrat Hexahydrat	-	-	11,30
Aluminiumnitrat Nonahydrat	-	-	3,800
Kupferoxid	0,300	0,100	-
Quarzsand	0,353	0,487	-
Salpetersäure, 50%ig	0,072	0,020	-
Zink	0,037	0,052	-

Szenarioname	Szenario 1: Butadiensynthese [36]	Szenario 2: Butadiensynthese optimierter Katalysator [36]	Szenario 3: Butadiensynthese Fraunhofer UMSICHT
Chlor, gasförmig	0,010	0,001	-
Ruß	0,001	0,001	-
Input Energie			
Elektrizität, Mittelspannung	1 034 kWh	823 kWh	1 106 kWh
Dampf, in der chemischen Industrie	762 kg	2 351 kg	838 kg
Emissionen in die Luft			
Wasser	910,8	557,7	487,0
Sauerstoff	2 075,6	979,8	81,7
Stickstoff, atmosphärisch	13 266,9	6 889,4	32 132,5
Kohlendioxid, fossil	458,8	385,5	458,8 (gemäß Szenario 1)
Kohlendioxid, biogenes	1 209,4	543,8	1 209,4 (gemäß Szenario 1)
Abfälle [kg]			
Zeolith-Abfall	5,1	5,3	5,0
Gefährliche Abfälle, für die Untertagedeponie	0,4	0,6	0,5
Abwasser aus der Pflanzenölraffinerie	2 469,6	1 761,0	-
Abwasser, durchschnittlich, Behandlung von, Kapazität 1E9 L/Jahr [m ³]	4,0	2,7	

Abbildung 3-25 zeigt das LCA-Modell für Szenario 1. Da Ethanol der wesentliche Rohstoff der Butadiensynthese ist, werden unterschiedliche Ethanolquellen berücksichtigt. Für Szenario 1 wird als Base Case Ethanol aus der Zuckerrübe bilanziert.

1,3-butadiene plant p

Gabi Prozess-PlanReferenzprozess

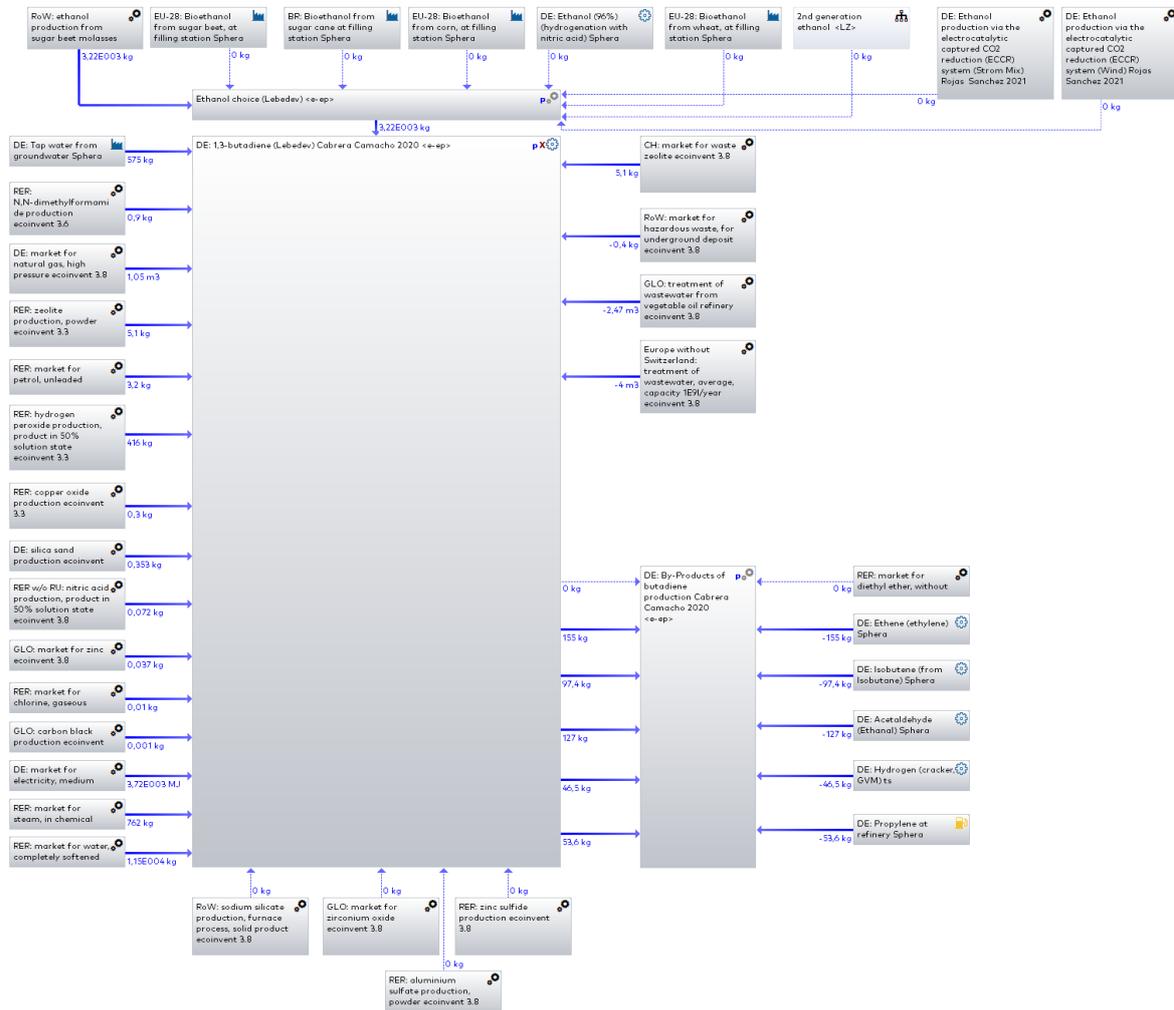


Abbildung 3-25: LCA-Modell der Butadiensynthese in der LCA-Software Gabi; Funktionelle Einheit: 1 t Butadien.

3.4.2.2. Ergebnisse der Wirkungsabschätzung

Im Rahmen der Wirkungsabschätzung wird die Klimawirkung, des Carbon Footprints, der Produktion von einer Tonne Butadien untersucht. *Abbildung 3-26* zeigt die Beitragsanalyse des Carbon Footprints für die Szenarien 1 und 2, basierend auf der Veröffentlichung von [36]. Zu erkennen ist, dass der Großteil der CO₂-Emissionen auf die Produktion von Ethanol zurückzuführen ist. Da das Ethanol hier aus Zuckerrüben hergestellt wurde, enthält es CO₂ biogenen Ursprungs. Somit entstehen bei der Verbrennung keine fossilen Treibhausgasemissionen. Im Fall einer cradle-to-grave-Bilanz ergeben sich bei Berücksichtigung von Gutschriften für die Energierückgewinnung netto CO₂-Emissionen in Höhe von 1 838 bzw. 1 526 kg CO₂-Äq./t Butadien.

Der Unterschied zwischen Szenario 1 und Szenario 2 liegt insbesondere in der Selektivität des Katalysators. Je weniger Koppelprodukte entstehen, desto geringer ist der Ethanolverbrauch pro Tonne Butadien und dementsprechend auch der Carbon Footprint.

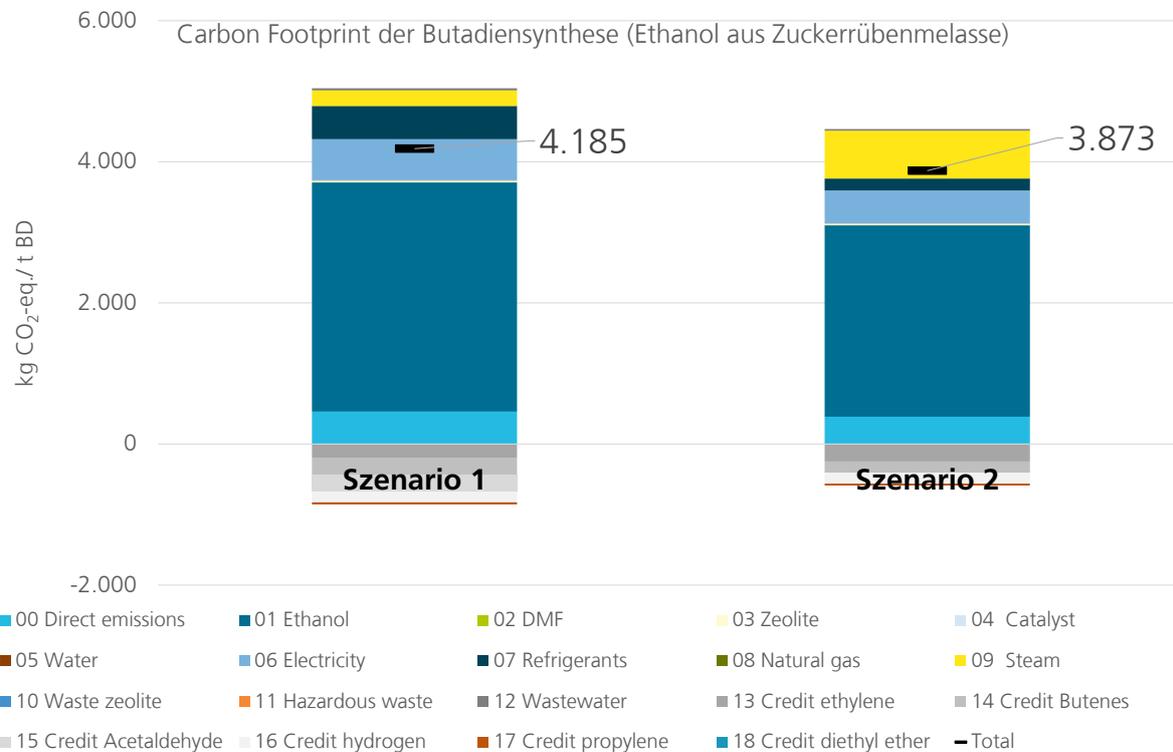


Abbildung 3-26: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien aus Ethanol von Zuckerrüben mittels des Lebedev-Prozesses (cradle-to-gate).

Zum Vergleich ist in *Abbildung 3-27* der Carbon Footprint der Butadiensynthese aus Rohöl dargestellt. Diese beträgt gemäß Gabi-Datensatz 1 370 kg CO₂-Äq./t Butadien. Zusätzlich werden bei der Verbrennung, z. B. in Form von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), im End-of-Life 3 250 kg CO₂-Äq./t Butadien freigesetzt. Mit den Gutschriften für Strom und Wärme, die in der Müllverbrennungsanlage zurückgewonnen werden, ergibt sich ein cradle-to-grave Carbon Footprint von 2 280 kg CO₂-Äq./t Butadien.

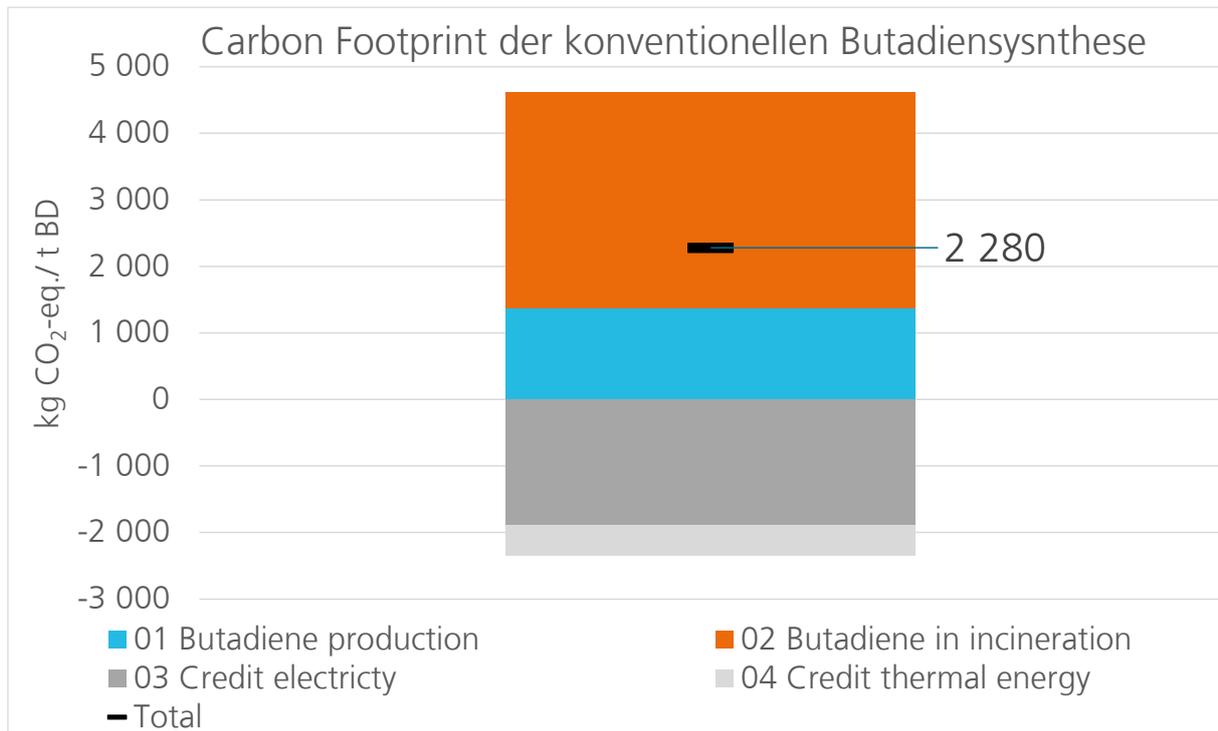


Abbildung 3-27: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien aus Rohöl (cradle-to-grave).

Da Ethanol der Haupttreiber des Carbon Footprints der Butadiensynthese (Lebedev-Prozess) ist, wird im Folgenden der Einfluss unterschiedlicher Ethanolquellen auf den Carbon Footprint untersucht und ins Verhältnis zum Referenzszenario (Butadien aus Rohöl) gesetzt. Berücksichtigt werden folgende Ethanolquellen:

- Ethanol aus Zuckerrübenmelasse
- Ethanol aus Zuckerrüben (Basiszenario)
- Ethanol aus Zuckerrohr
- Ethanol aus Zuckerrohr Bagasse [37]
- Ethanol aus Mais
- Ethanol fossil
- Ethanol aus Weizen
- Ethanol aus elektrokatalytischer Synthese auf Basis von CO₂ aus Direct Air Capture (DAC)

Die elektrokatalytische Synthese von Ethanol auf Basis von CO₂ aus Direct Air Capture (DAC) ist kein etablierter Prozess, Primärdaten sind der Veröffentlichung von [32] und Daten zur Bereitstellung von CO₂ sind [32, 38] entnommen. Da der Einsatz von Strom für die elektrokatalytische Synthese von Ethanol als auch für Direct Air Capture besonders treibhausgasrelevant sind, wurden 2 Szenarien berechnet: 1) der Einsatz von Strom aus dem heutigen Strommix, 2) der Einsatz von Strom ausschließlich aus Windkraft. *Abbildung 3-28* fasst die untersuchten Szenarien zusammen. Zu erkennen ist, dass es Szenarien gibt, die Klimavorteile gegenüber dem konventionellen Synthesepfad von Butadien aus Rohöl (blaue Linie) aufweisen. Dies sind alle Szenarien, in denen sich die

orangefarbenen Balken links von der blauen Linie befinden. Höhere Treibhausgasemissionen ergeben sich für die Szenarien Ethanol aus Mais, fossiles Ethanol, der Kombination Ethanol aus Zuckerrübenmelasse und dem im Projekt entwickelten Prozess sowie für Ethanol aus dem System zur elektrokatalytischen CO₂-Reduktion (electrocatalytic captured CO₂ reduction ECCR), falls Strom vom heutigen Strommix genutzt wird.

Es gibt sogar Szenarien, in denen netto negative Treibhausgasemissionen entstehen. Dies kann dann der Fall sein, wenn der Atmosphäre mehr CO₂ entzogen und eine zusätzliche CO₂-Emission durch Energierückgewinnung vermieden wird, als Treibhausgasemissionen im Lebenszyklus freigesetzt werden. CO₂ kann der Atmosphäre durch Pflanzenwachstum (Photosynthese) oder durch Direct Air Capture entzogen werden.

Im letzten Fall ergeben sich sogar deutliche netto-negativ Emissionen, die aus dem Einsatz von Direct Air Capture mit Windstrom resultieren. Wird hingegen der Strom aus dem heutigen Strommix bezogen, ergeben sich deutlich höhere Treibhausgasemissionen in Höhe von ca. 30 t/t Butadien.

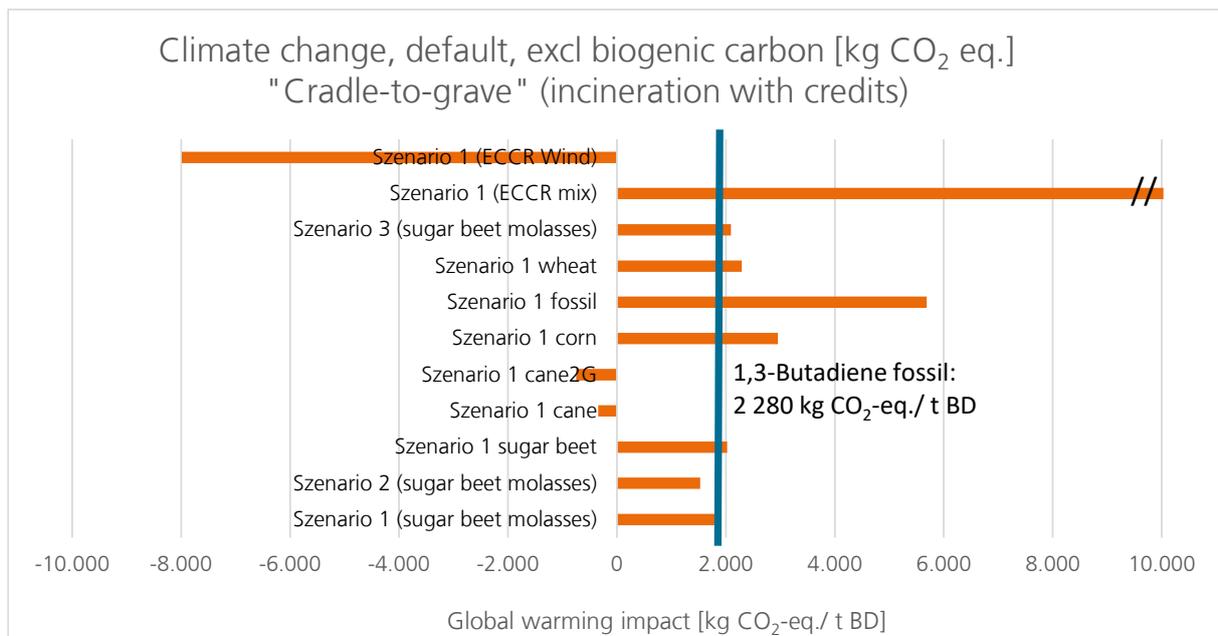


Abbildung 3-28: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien (cradle-to-grave) einschließlich Gutschrift für Energierückgewinnung im End-of-Life.

Abbildung 3-29 zeigt eine Beitragsanalyse für ausgewählte Szenarien. Zu erkennen ist, dass der Lebedev-Prozess bei einer guten Selektivität gemäß Vordergrunddaten aus [36] in Kombination mit Ethanol aus Zuckerrübenmelasse zu Treibhausgaseinsparungen führt. Wird eine niedrigere Selektivität des Katalysators, wie in Szenario 3 mit dem in diesem Projekt entwickelten Katalysator erreicht, so führt der erhöhte Ethanolbedarf zu höheren Treibhausgasemissionen. Die Nutzung von Ethanol aus ECCR hat Potenzial, zu einer deutlichen Reduktion der Treibhausgasemissionen beizutragen, aber nur dann, wenn erneuerbare Energien eingesetzt werden.

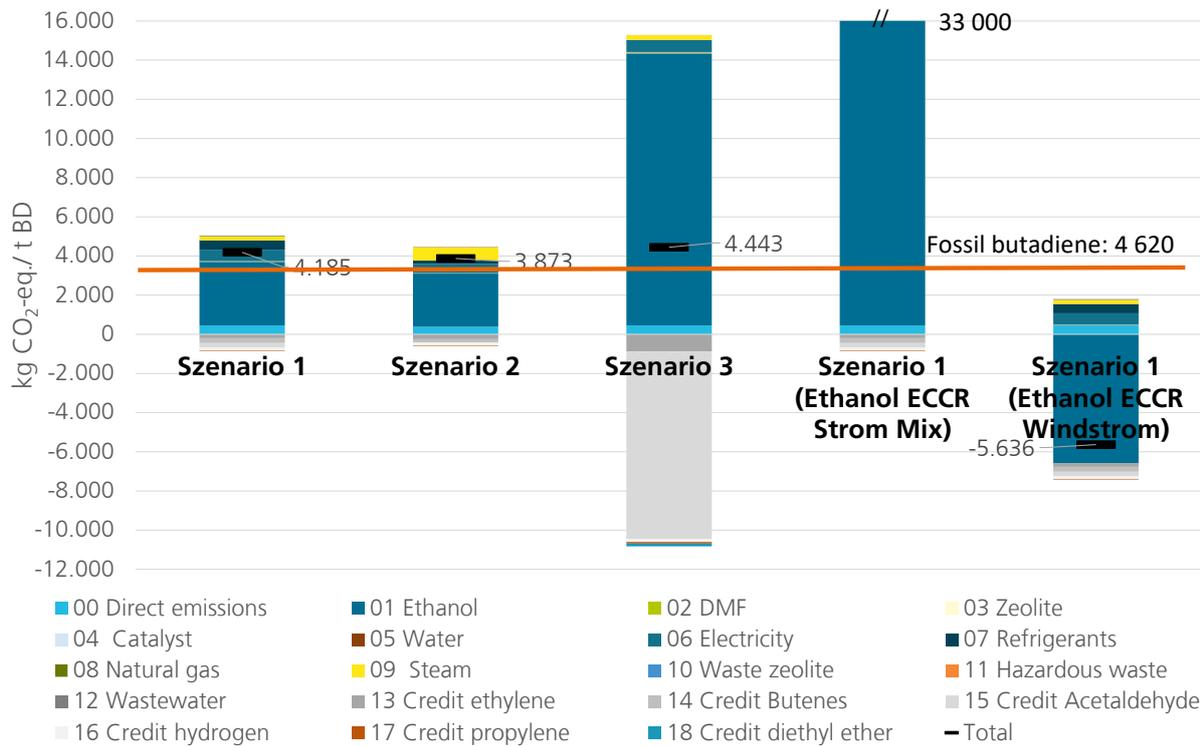


Abbildung 3-29: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien (cradle-to-grave) ohne Gutschrift für Energierückgewinnung im End-of-Life.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Lebedev-Prozess das Potenzial hat, Butadien und damit auch Styrol-Butadien-Kautschuk aus biobasiertem Ethanol oder CO₂-basiertem Ethanol herzustellen und somit die Nutzung alternativer Kohlenstoffquellen ermöglicht. Gerade die Nutzung von Restbiomasseströmen wie, Bagasse oder Stroh, eröffnet die Möglichkeit Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Zudem bietet ein Strommix mit immer höheren Anteilen an erneuerbaren Energien die Möglichkeit, Treibhausgasreduktionen über Carbon Capture and Utilization (CCU)-Prozesse zu realisieren.

4. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass Kupfer und Zink auf der Oberfläche vom Mg-Sap als gute Dehydrierungspromotoren mit erhöhter Selektivität zu Acetaldehyd wirken. Ihr Einfluss wurde auch in der oktaedrischen Schicht des Saponits untersucht. Dabei konnten Zink und eine Kombination aus Kupfer und Zink im Verhältnis 1:1 in die Oktaederschichten eingebaut werden, während reines Kupfer keine Saponitstruktur bildete. Die resultierenden Zn-Sap, CuZn-Sap und auch der Cu-Sap zeigten eine sehr hohe Selektivität für Acetaldehyd. In keinem der Fälle wurde jedoch eine hohe BD-Selektivität beobachtet. Somit fördern Zink und Kupfer in der oktaedrischen Schicht zwar die Dehydrierung von Ethanol, nicht aber die weiteren Schritte in Richtung BD.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass der Mg-Sap in Gegenwart der Dehydrierungskatalysatoren (Cu und Zn), das gebildete Acetaldehyd weiter zu BD katalysieren kann. Vor allem konnte jedoch die BD-Selektivität bei 450 °C nach dem Austausch der Zwischenschichtkationen durch Natrium im Mg-Sap um 10 % auf 13 % erhöht werden. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Brønsted-Säuren (H^+) in der Zwischenschicht des Katalysators die Reaktion in Richtung der Nebenprodukte (Ethen) verschiebt, während Na^+ einen fördernden Effekt auf die Aldolkondensation von Acetaldehyd und Ethanol zu BD hat.

Aufgrund der guten Selektivität zu Acetaldehyd wurden der Zn-Sap und der CuZn-Sap mit Zirkonium imprägniert, welches als ZrO_2 Lewis-saure Zentren für die Aldolkondensation bereitstellt. Die Selektivität zu BD, welche im Falle vom Mg-Sap bei nur 3 % lag, wurde bei der kombinierten Oktaederschicht- und Oberflächenmodifikation auf 14 % erhöht. Über die hohe Acetaldehydselektivität des Zn-Sap oder CuZn-Sap konnte somit eine Verbesserung der BD-Selektivität erzielt werden.

Im Rahmen der Prozessparameteroptimierung wurde der Einfluss der WHSV, GHSV und der Partikelgrößen auf die ETB-Reaktion bei Einsatz des Zn-Sap-Zr-IWI-4-Katalysators geprüft. Es wurde festgestellt, dass bei einer niedrigen GHSV von 1100 h^{-1} die BD-Selektivität auf 16 % anstieg, während bei einer WHSV von $2,4\text{ h}^{-1}$ eine Produktivität von bis zu $120\text{ g}_{BD}\cdot\text{kg}_{Kat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht werden konnte. Eine Beeinträchtigung der Ergebnisse durch Diffusionslimitierungen konnte nicht nachgewiesen werden. In einem Langzeitversuch konnte ferner gezeigt werden, dass die BD-Selektivität und der Umsatz bis zu 30 Stunden lang nahezu konstant blieben und anschließend allmählich absanken. Nach ca. 100 Stunden werden vergleichbare Umsatz- und Selektivitätswerte zum zugrundeliegenden Zn-Sap erreicht. Eine mögliche Ursache ist die Deaktivierung des ZrO_2 auf der Oberfläche und in den Poren des Katalysators infolge der Bildung von langkettigen, festen Kohlenwasserstoffen sowie elementarem Kohlenstoff, wodurch die ZrO_2 -Oberfläche blockiert wird. Nach einer dreistündigen Regeneration mit synthetischer Luft wurden sowohl die BD-Selektivität als auch der Umsatz wieder auf das Niveau des frischen Katalysators regeneriert. Die höchste hier beobachtete Selektivität für BD liegt mit 16 % vergleichsweise niedrig im Vergleich zu den in der Literatur [20, 21, 26] aufgeführten Werten.

Dies zeigen auch die Ergebnisse der Prozessbewertung, bei denen der hier entwickelte Katalysator deutlich schlechter als die literaturbekannten Katalysatoren abschneidet. Grundsätzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass der Lebedev-Prozess, je nach verwendeter Ethanol- und Energiequelle, das Potenzial hat, Butadien und damit auch Styrol-Butadien-Kautschuk aus biobasierten Ethanol oder CO₂-basiertem Ethanol herzustellen. Damit ermöglicht der P2C4-Prozess die Nutzung alternativer Kohlenstoffquellen. Besonders die Nutzung von Restbiomasseströmen wie Bagasse oder Stroh eröffnet Wege, Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Zudem führt ein Strommix mit immer höheren Anteilen an erneuerbaren Energien zur Möglichkeit, Treibhausgasreduktionen über Carbon Capture and Utilization (CCU)-Prozesse zu realisieren.

Um das Potenzial der hier entwickelten Katalysatoren auf Saponitbasis zu erschließen, ist eine weitere Optimierung der Versuchsparameter z. B. durch Einsatz einer statistischen Versuchsplanung (DoE) notwendig. Weiterhin stellen zusätzliche Modifikationen des Katalysatormaterials Verbesserungspotenzial für höhere BD-Selektivitäten dar. Hier lassen die Testergebnisse erste Rückschlüsse auf potenziell aussichtsreiche Modifikationen zu. Die Zusammenhänge zwischen Katalysatorstruktur und -zusammensetzung auf die BD-Selektivität ließen sich aber nicht vollständig klären. So konnte zwar nachgewiesen werden, dass sich in einigen Fällen ein Saponit bildet. Die genaue Zusammensetzung der tetraedrischen Schicht sowie die Zusammensetzung der Zwischenschichten (Anteil der H⁺-Ionen) ist jedoch nicht bekannt. Zu diesem Zweck könnten zukünftig Techniken wie Al MAS-NMR (magic angle spinning – nuclear magnetic resonance) zur Untersuchung der Verteilung von tetraedrischem Al³⁺(IV) und oktaedrischem Al³⁺(VI) sowie Si MAS-NMR zum Verständnis der Beschaffenheit vom Siliziumdioxid in der tetraedrischen Schicht eingesetzt werden. Auch das Verständnis des Einflusses verschiedener Metalle/Metalloxide auf die Art der sauren und basischen Eigenschaften im Katalysator könnte von entscheidender Bedeutung für die weitere Optimierung sein. Hier lieferten die TPD-Experimente nur die Gesamtmenge der sauren und basischen Zentren als Ergebnis. Mit Methoden wie Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) mit Pyridin und Pyrrol könnten zusätzliche Erkenntnisse bezüglich der Art des sauren bzw. basischen Zentrums ermittelt werden, die detailliertere Aussagen ermöglichen.

Auch der Einsatz eines Acetaldehyd- und Ethanol-Gemisches mit dem Na⁺-Mg-Sap stellt einen aussichtsreichen Ansatz dar. Unter der Voraussetzung einer verbesserten Selektivität zu BD mit einem Aca/EtOH-Gemisch, könnten zwei Katalysatoren (Zn-Sap/CuZn-Sap + Na⁺-Mg-Sap) physikalisch gemischt werden, um den Prozess wirtschaftlicher zu gestalten. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass durch den H⁺-Mg-Sap fast ausschließlich Ethen mit einer Selektivität von > 98% entsteht. Ethen ist eine wichtige Ausgangsverbindung für Polymere wie Polyethen, das in Kunststoffen verwendet wird und findet Einsatz in der Industrie zur Herstellung von Ethylenglykol oder Ethylenoxid. [31] Die Gewinnung von Ethen aus den Produktströmen zur Verwendung als Rohstoff für verschiedene Zwecke ist somit ein interessanter Ansatz, der jedoch in diesem Produkt nicht näher betrachtet wurde.

LITERATURANGABEN

- [1] E. Alper and O. Yuksel Orhan, "CO₂ utilization: Developments in conversion processes," *Petroleum*, vol. 3, no. 1, pp. 109–126, 2017, doi: 10.1016/j.petlm.2016.11.003.
 - [2] E4tech (UK) Ltd, "From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals: Final report for the European Commission Directorate-General Energy," contract No. ENER/C2/423-2012/SI2.673791, Apr. 2015.
 - [3] C. Wang, M. Zheng, X. Li, X. Li, and T. Zhang, "Catalytic conversion of ethanol into butadiene over high performance LiZnHf-MFI zeolite nanosheets," *Green Chem.*, vol. 21, no. 5, pp. 1006–1010, 2019, doi: 10.1039/c8gc03983f.
 - [4] A. Molino, V. Larocca, S. Chianese, and D. Musmarra, "Biofuels Production by Biomass Gasification: A Review," *Energies*, vol. 11, no. 4, p. 811, 2018, doi: 10.3390/en11040811.
 - [5] BETSY, "BETSY: Ethanol aus Synthesegas der Biomassevergasung - Nachhaltige Kraftstoffversorgung für Europa: im Programm Energie.NRW 2009 NRW Ziel 2-Programm 2007 - 2013 (EFRE)," 64.65.69-EN-2004A.
 - [6] P. T. Patil, D. Liu, Y. Liu, J. Chang, and A. Borgna, "Improving 1,3-butadiene yield by Cs promotion in ethanol conversion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 543, pp. 67–74, 2017, doi: 10.1016/j.apcata.2017.05.025.
 - [7] I. Bin Samsudin, H. Zhang, S. Jaenicke, and G.-K. Chuah, "Recent Advances in Catalysts for the Conversion of Ethanol to Butadiene," *Chemistry, an Asian journal*, vol. 15, no. 24, pp. 4199–4214, 2020, doi: 10.1002/asia.202001023.
 - [8] Roland J. M. J. Vogels, *Non-hydrothermally synthesised trioctahedral smectites: preparation, characterisation and catalytic properties of synthetic clay minerals*. Dissertation: Universiteit Utrecht, 1996.
 - [9] C. H. Zhou *et al.*, "Modification, hybridization and applications of saponite: An overview," *Applied Clay Science*, vol. 168, pp. 136–154, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2018.11.002.
 - [10] R. Besselink, T. M. Stawski, H. M. Freeman, J. Hövelmann, D. J. Tobler, and L. G. Benning, "Mechanism of Saponite Crystallization from a Rapidly Formed Amorphous Intermediate," *Crystal Growth & Design*, vol. 20, no. 5, pp. 3365–3373, 2020, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00151.
 - [11] S. Marchesi, F. Carniato, M. Guidotti, M. Botta, L. Marchese, and C. Bisio, "Synthetic saponite clays as promising solids for lanthanide ion recovery," *New J. Chem.*, vol. 44, no. 24, pp. 10033–10041, 2020, doi: 10.1039/c9nj05983k.
-

-
- [12] C. P. Ponce and J. T. Kloprogge, "Urea-Assisted Synthesis and Characterization of Saponite with Different Octahedral (Mg, Zn, Ni, Co) and Tetrahedral Metals (Al, Ga, B), a Review," *Life (Basel, Switzerland)*, vol. 10, no. 9, 2020, doi: 10.3390/life10090168.
- [13] NAGANORI YOSHINAGA, "SYNTHESIS OF FERRIHYDRITE AND FERROXYHYTE," *Clay Science*, 43,51, 1993.
- [14] D. Zhu, L. Wang, W. Yu, and H. Xie, "Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, p. 5282, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-23174-z.
- [15] H. Klein and J. David, "The quality of precession electron diffraction data is higher than necessary for structure solution of unknown crystalline phases," *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography*, vol. 67, Pt 3, pp. 297–302, 2011, doi: 10.1107/S0108767311006581.
- [16] Z. Cao and C. Zuo, "Cr 2 O 3 /carbon nanosheet composite with enhanced performance for lithium ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 64, pp. 40243–40248, 2017, doi: 10.1039/c7ra06188a.
- [17] I. Buljan *et al.*, "Kinetic Analysis of Isothermal Crystallization of Potassium Aluminosilicate Ceramics (Leucite and Kalsilite) from Amorphous Potassium Aluminosilicate Precursors," *Crystal Growth & Design*, vol. 10, no. 2, pp. 838–844, 2010, doi: 10.1021/cg901194k.
- [18] R. Vogels, "Synthesis and characterization of saponite clays," *American Mineralogist*, vol. 90, 5-6, pp. 931–944, 2005, doi: 10.2138/am.2005.1616.
- [19] R. A. Baylon, J. Sun, and Y. Wang, "Conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Na doped Zn Zr O mixed metal oxides," *Catalysis Today*, vol. 259, pp. 446–452, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.04.010.
- [20] V. L. Dagle, M. D. Flake, T. L. Lemmon, J. S. Lopez, L. Kovarik, and R. A. Dagle, "Effect of the SiO₂ support on the catalytic performance of Ag/ZrO₂/SiO₂ catalysts for the single-bed production of butadiene from ethanol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 236, pp. 576–587, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.055.
- [21] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordonsky, and E. Taarning, "Design of a metal-promoted oxide catalyst for the selective synthesis of butadiene from ethanol," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 9, pp. 2527–2536, 2014, doi: 10.1002/cssc.201402346.
- [22] T. de Baerdemaeker *et al.*, "Bimetallic Zn and Hf on Silica Catalysts for the Conversion of Ethanol to 1,3-Butadiene," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 6, pp. 3393–3397, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00376.
- [23] C. Angelici, M. E. Z. Velthoen, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Influence of acid–base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO₂–MgO materials," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 2869–2879, 2015, doi: 10.1039/c5cy00200a.
- [24] X. Dong, C. Liu, D. Fan, Y. Yu, and M. Zhang, "Insight into the effect of promoters (M = Cu, Ag, Zn, Zr) on aldol condensation reaction based on MgO surface in the process of ethanol to 1, 3-
-

-
- butadiene: A comparative DFT study," *Applied Surface Science*, vol. 481, pp. 576–587, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.108.
- [25] Ohnishi R., Akimoto T., Tanabe K., "Pronounced Catalytic Activity and Selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for Synthesis of Buta-1,3-diene from Ethanol," *J. Chem. Soc.*, vol. 1985, pp. 1613–1614, 1985.
- [26] G. Pomalaza, M. Capron, V. Ordonsky, and F. Dumeignil, "Recent Breakthroughs in the Conversion of Ethanol to Butadiene," *Catalysts*, vol. 6, no. 12, p. 203, 2016, doi: 10.3390/catal6120203.
- [27] W. E. Taifan, Y. Li, J. P. Baltrus, L. Zhang, A. I. Frenkel, and J. Baltrusaitis, "Operando Structure Determination of Cu and Zn on Supported MgO/SiO₂ Catalysts during Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene," *ACS Catal.*, vol. 9, no. 1, pp. 269–285, 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b03515.
- [28] E. V. Makshina, W. Janssens, B. F. Sels, and P. A. Jacobs, "Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene," *Catalysis Today*, vol. 198, no. 1, pp. 338–344, 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2012.05.031.
- [29] F. Lin *et al.*, "Understanding the Deactivation of Ag-ZrO₂/SiO₂ Catalysts for the Single-step Conversion of Ethanol to Butenes," *ChemCatChem*, vol. 13, no. 3, pp. 999–1008, 2021, doi: 10.1002/cctc.202001488.
- [30] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreève, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene," *Chemical Society reviews*, vol. 43, no. 22, pp. 7917–7953, 2014, doi: 10.1039/c4cs00105b.
- [31] D. Fan, D.-J. Dai, and H.-S. Wu, "Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations," *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 6, no. 1, pp. 101–115, 2012, doi: 10.3390/ma6010101.
- [32] D. Rojas Sánchez, K. Khalilpour, and A. F. A. Hoadley, "How sustainable is CO₂ conversion to ethanol? – A life cycle assessment of a new electrocatalytic carbon utilisation process," *Sustainable Energy Fuels*, vol. 5, no. 22, pp. 5866–5880, 2021, doi: 10.1039/D1SE01462E.
- [33] U. Lee, T. R Hawkins, E. Yoo, M. Wang, Z. Huang, and L. Tao, "Using waste CO₂ from corn ethanol biorefineries for additional ethanol production: life-cycle analysis," *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 15, no. 2, pp. 468–480, 2021, doi: 10.1002/bbb.2175.
- [34] *Umweltmanagement - Ökobilanz - Grundsätze und Rahmenbedingungen (ISO 14040:2006); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 14040:2006: Umweltmanagement – Ökobilanz – Grundsätze und Rahmenbedingungen (ISO 14040:2006)*, 14040, DIN, Berlin, Nov. 2009.
- [35] *Umweltmanagement - Ökobilanz - Anforderungen und Anleitungen (ISO 14044:2006); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 14044:2006*, 14044, DIN, Berlin, Oct. 2006.
-

- [36] C. E. Cabrera Camacho, B. Alonso-Fariñas, A. L. Villanueva Perales, F. Vidal-Barrero, and P. Ollero, "Techno-economic and Life-Cycle Assessment of One-Step Production of 1,3-Butadiene from Bioethanol Using Reaction Data under Industrial Operating Conditions," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, no. 27, pp. 10201–10211, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c02678.
- [37] D. Maga *et al.*, "Comparative life cycle assessment of first- and second-generation ethanol from sugarcane in Brazil," *Int J Life Cycle Assess*, vol. 2010, 1–3, p. 1, 2018, doi: 10.1007/s11367-018-1505-1.
- [38] D. W. Keith, G. Holmes, D. St. Angelo, and K. Heidel, "A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere," *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1573–1594, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.006.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1: Reaktionsmechanismus zur Reaktion von Ethanol zu Butadien inklusive möglicher Nebenprodukte; grüne Pfeile repräsentieren die am häufigsten postulierten Reaktionswege. [3, 6, 7]	3
Abbildung 2-1: Links: Struktur eines Saponiten, zwei tetraedrische Schichten aus Si^{4+} und/oder Al^{3+} (orange) umgeben die zentrale oktaedrische Schicht (grün) aus divalenten Kationen (M^{2+}) und/oder Al^{3+} ; die negativen Ladungen der Schichtstruktur werden durch Zwischenschichtkationen (dunkelblau) kompensiert, welche von Wasser umgeben und hydratisiert sind. Rechts: Obenansicht der Saponitstruktur. [9]	5
Abbildung 2-2: Schematische Synthesevorschrift der Mg-Saponitsynthese.....	6
Abbildung 2-3: R & I Fließbild der Versuchsanlage für die katalytische Testung der Materialien in der ETB-Reaktion.....	13
Abbildung 2-4: Versuchsanlage für die Katalysatortests der Ethanol-1,3-Butadien-Reaktion, die roten Kästen markieren die wichtigsten Anlagenteile: 1) Vorratsbehälter für flüssiges Ethanol, 2) HPLC-Pumpe, 3) Flüssigkeitsdurchflussregler für Ethanol, 4) Massendurchflussregler für N_2 , 5) Verdampfer/Mischer, 6) Reaktor und 7) Kondensator.....	14
Abbildung 2-5: Technische Zeichnung des für die ETB-Reaktion genutzten Doppelwandreaktors.....	15
Abbildung 3-1: XRD-Diffraktogramme der Mg-Saponite der 500 mL- (grün), 2 L- (blau) und 20 L- (grau) Synthese.	21
Abbildung 3-2: Mittels ICP-OES ermittelte molare Verhältnisse von Si/Al und Mg/Si der Mg-Saponite aus dem 500 mL- (grün), 2 L- (blau) und 20 L- (grau) Maßstab.	22
Abbildung 3-3: BET-Oberfläche der Mg-Saponite aus dem 500 mL- (grün), 2 L- (blau) und 20 L-Maßstab (grau).	23
Abbildung 3-4: XRD-Diffraktogramme der Mg-Saponite aus der 20 L-Synthese zur Bewertung der Homogenität.	24
Abbildung 3-5: Mittels ICP-OES ermittelte molare Verhältnisse von Si/Al und Mg/Si der Mg-Saponite aus der 20 L-Synthese zur Bewertung der Homogenität.	25
Abbildung 3-6: BET-Oberfläche der Mg-Saponite aus der 20 L-Synthese zur Bewertung der Homogenität.	25
Abbildung 3-7: XRD-Diffraktogramme der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Oktaedermetalle, während der Saponitsynthese.	27
Abbildung 3-8: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün) Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung der Materialien mit ausgetauschten Oktaedermetallen.	34
Abbildung 3-9: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün) Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung der Materialien mit ausgetauschten Oktaedermetallen.	35
Abbildung 3-10: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (⊗) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün) Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der Mg-Saponite mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen.....	37

Abbildung 3-11: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (☒) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der Mg-Saponite mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen.....	38
Abbildung 3-12: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (☒) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der kapillarimprägnierten Mg-Saponite.....	39
Abbildung 3-13: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (☒) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Mg-Sap und der kapillarimprägnierten Mg-Saponite.....	40
Abbildung 3-14: Bei 350 °C ermittelte Umsätze (☒) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Zn-Sap und CuZn-Sap, sowie ihrer kapillarimprägnierten Modifikationen.....	42
Abbildung 3-15: Bei 450 °C ermittelte Umsätze (☒) und Produktivität von 1,3-Butadien (orange) und in der ETB-Reaktion wichtigen Zwischen- (grasgrün: Acetaldehyd) und Nebenprodukten (türkisgrün: Ethen (dunkel), Propen (mittel), 1-Buten (hell), dunkelblau: Diethylether und hellblau: weitere Produkte) bei Nutzung des Zn-Sap und CuZn-Sap, sowie ihrer kapillarimprägnierten Modifikationen.....	43
Abbildung 3-16: Effekt der WHSV auf die ETB-Reaktion mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4 Katalysator, links: Selektivitäten der verschiedenen Produkte, rechts: Ethanolumsatz.....	45
Abbildung 3-17: Auswirkung der GHSV auf den Ethanolumsatz (grün), die Acetaldehyd- (blau) und Butadienselektivität (lila), unter Verwendung des Zn-Sap-Zr-IWI-4.....	46
Abbildung 3-18: Einfluss der Partikelgröße auf den Umsatz von Ethanol beim Zn-Sap-Zr-IWI-4.....	47
Abbildung 3-19: Ethanolumsatz (grün) sowie die Butadien- (blau) und die Acetaldehydselektivität (rot) über 192 h mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.....	48
Abbildung 3-20: Selektivitäten der Produkte der katalytischen Testung bei 400 °C vom Zn-Sap (links) und während der Langzeitstudie des Zn-Sap-Zr-IWI-4 nach 1 h (mittig) und nach 100h (rechts).....	49
Abbildung 3-21: Ethanolumsatz (grau), BD- (rot) und Acetaldehydselektivität (blau) nach Regeneration des Katalysators (Zn-Sap-Zr-IWI-4) für 3 Stunden im Luftstrom. Die X-Achse wird bei 10 h unterbrochen und ab 190 h fortgesetzt.....	50
Abbildung 3-22: Vollständiges Fließschema eines P2C4-Prozesses, ausgehend von erneuerbaren Energien und Biomasse zur Herstellung von Synthesegas, gefolgt von der Kopplung der Ethanol synthese mit der Butadiensynthese (Lebedev-Prozess) (grüner Kasten).....	51
Abbildung 3-23: Mögliche Auftrennung des im Lebedev-Prozess entstandenen Produktgemisches aus Ethen, Propen, 1-Buten, Acetaldehyd, Wasser, Wasserstoff, Ethanol und 1,3-Butadien.....	52
Abbildung 3-24: Input- und Outputströme der Butadiensynthese gemäß [36].....	54
Abbildung 3-25: LCA-Modell der Butadiensynthese in der LCA-Software Gabi; Funktionelle Einheit: 1 t Butadien.....	57
Abbildung 3-26: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien aus Ethanol von Zuckerrüben mittels des Lebedev-Prozesses (cradle-to-gate).....	58
Abbildung 3-27: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien aus Rohöl (cradle-to-grave).....	59

Abbildung 3-28: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien (cradle-to-grave) einschließlich Gutschrift für Energierückgewinnung im End-of-Life.....	60
Abbildung 3-29: Carbon Footprint der Erzeugung von einer Tonne Butadien (cradle-to-grave) ohne Gutschrift für Energierückgewinnung im End-of-Life.	61
Abbildung a-1: 500 mL-Syntheseanlage mit 500 mL-Drehhalskolben, Ölbad, Rührplatte, KPG-Rührer, Tropftrichter, Thermometer.	72
Abbildung b-1: 2 L Syntheseanlage: 2 L-doppelwandiger Glasreaktor, Thermostat für die Beheizung, pH-Elektrode, Dosierpumpe, KPG-Rührer.....	75
Abbildung b-2: 20 L-Syntheseanlage: 20 L-doppelwandiger Glasreaktor, Dosierpumpen, integrierte Röhreinheit und Zerstäuber, Öl-Thermostat zur Beheizung.....	76
Abbildung c-1: REM-Bilder von ausgewählten Produkten, a) Cu-Sap mit CuO Kristallen (orangefarben umkreist), b) Mg-Sap, c) Zn-Sap, d) Ni-Sap, e) Cr-Sap mit hexagonalen Cr ₂ O ₃ -Kristallen, und f) Mn-Sap mit kubischen Mn ₂ O ₃ -Kristallen; die Vergrößerung bei a)-d) beträgt 10 000-fach und beim Cr- und Mn-Sap jeweils 6 480- bzw. 8 200-fach, die Beschleunigungsspannung betrug 3-10 kV.	78
Abbildung c-2: XRD-Diffraktogramme der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Zwischenschichtkationen.....	79
Abbildung c-3: XRD-Diffraktogramme der mit 1 wt% Metall (von oben nach unten: Zn, Hf, Cu, Ag+Zr (je 1 wt%), Zr und Ag) imprägnierten Mg-Saponite.	80
Abbildung c-4: XRD-Diffraktogramme der mit 4 wt% Metall (von oben nach unten: Zn, Cu, Ag+Zr (je 4 wt%) und Ag) imprägnierten Mg-Saponite.....	81
Abbildung c-5: a) REM-Aufnahme des Mg-Sap-Cu-IWI-4 mit einem monoklinen CuO-Kristall (Vergrößerung 20 000-fach) und EDX-Mapping des gleichen Probenausschnittes für b) Silizium, c) Sauerstoff und d) Kupfer, die Beschleunigungsspannung betrug jeweils 20 kV.	82
Abbildung c-6: a) REM-Aufnahme des Mg-Sap-AgZr-IWI-4 (Vergrößerung 1 000-fach, Beschleunigungsspannung 5 kV) und EDX-Mapping des gleichen Probenausschnittes für b) Silizium, c) Zirkonium und d) Silber, Beschleunigungsspannung 20 kV.	82
Abbildung c-7: XRD-Diffraktogramme der mit Zirkonium imprägnierten Saponite, von oben nach unten: Zn-Sap beladen mit jeweils 8, 4 oder 1 wt% Zr, sowie CuZn-Sap beladen mit 1 wt% Zr.	83
Abbildung c-8: a) REM-Aufnahme des Zn-Sap-Zr-IWI-8 (Vergrößerung 500-fach, Beschleunigungsspannung 5 kV) und EDX-Mapping des gleichen Probenausschnittes für b) Silizium, c) Zink und d) Zirkonium, Beschleunigungsspannung 20 kV.	83
Abbildung c-9: REM-Bild des Zn-Sap-Zr-IWI-8 mit 5 000-facher Vergrößerung (Beschleunigungsspannung 20 kV) mit verschiedenen EDX-Messpunkten.	84
Abbildung c-10: EDX-Spektrum 9, 12, 13 und 14 (grün) des REM-Bildes vom Zn-Sap-Zr-IWI-8 (Abbildung 31) mit den ermittelten Zusammensetzungen.....	84

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Übersicht der eingesetzten Charakterisierungsmethoden.	7
Tabelle 2-2: Synthetisierte und modifizierte Katalysatoren für den Einsatz in der ETB-Reaktion.	9
Tabelle 2-3: Maße des für die ETB-Reaktion genutzten Doppelwandreaktors.	15
Tabelle 2-4: Versuchsparameter für das Katalysatorscreening der ETB-Reaktion.	16
Tabelle 2-5: Betriebsbedingungen für die Parameterstudien mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.	18
Tabelle 3-1: Erzielte Produktmengen und Ausbeuten im Zuge des Scale-ups der Mg-Saponitsynthese.	20
Tabelle 3-2: Übersicht der durchgeführten Synthesen zum Austausch der Metalle in den Oktaederschichten. .	26
Tabelle 3-3: Mittels ICP-OES ermittelte Zusammensetzung der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Oktaedermetalle während der Saponitsynthese.	28
Tabelle 3-4: Zusammensetzung der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Zwischenschichtkationen nach der Saponitsynthese, bestimmt mittels ICP-OES.	30
Tabelle 3-5 Zusammensetzung der mittels Kapillarimprägnierung des Mg-Sap erhaltenen Materialien, bestimmt mittels ICP-OES.	31
Tabelle 3-6: Zusammensetzung der mittels Oktaedermodifizierung und Kapillarimprägnierung erhaltenen Materialien, bestimmt mittels ICP-OES.	32
Tabelle 3-7: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Base-Verhältnisse (aus TPD) der Materialien mit ausgetauschten Oktaedermetallen.	35
Tabelle 3-8: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Base-Verhältnisse (aus TPD) der Materialien mit ausgetauschten Zwischenschichtkationen.	37
Tabelle 3-9: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Basen-Verhältnisse (aus TPD) der kapillarimprägnierten Materialien.	41
Tabelle 3-10: Gemessene BET-Oberflächen, Porenvolumen und Säure-Basen-Verhältnisse (aus TPD) des Zn- und CuZn-Sap und ihrer kapillarimprägnierten Modifikationen.	43
Tabelle 3-11: Produktivitätswerte von 1,3-Butadien, ermittelt für verschiedene WHSV mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.	45
Tabelle 3-12: Betriebsbedingungen für die Deaktivierungs- und Regenerationsstudie mit dem Zn-Sap-Zr-IWI-4.	48
Tabelle 3-13: Vergleich Sachbilanzdaten zur Butadiensynthese.	55
Tabelle b-1: Mengen der Chemikalien für die modifizierten Saponitsynthesen im 500-mL-Maßstab.	74
Tabelle b-2: Einwaagen der Chemikalien für das Scale-up der Saponit-Synthese im 2 L- und 20 L-Maßstab.	74
Tabelle b-3: Betriebsparameter für die Saponit-Synthese im 2 L- und 20 L-Maßstab.	75
Tabelle c-1: Detaillierte Ergebnisse der TPD-Messungen mit den absoluten Werten der NH ₃ und CO ₂ Desorption.	85
Tabelle c-2: Ergebnisse der Berechnung der Mears- Kriterien.	86
Tabelle c-3: Ergebnisse der Weisz-Prater-Kriterien für die Begrenzung der Intrapartikeldiffusion.	86
Tabelle d-1: Zusammensetzung des Produktgemisches in der Lebenszyklusanalyse.	87

ANHANG

a. Detaillierte Beschreibung der Mg-Saponitsynthese

Es werden 5,08 g Natriumsilikat-Lösung (VWR Chemicals, $w_{\text{SiO}_2} = 26,1 \text{ wt\%}$) mit 25 mL destilliertem Wasser (Lösung A) verdünnt und in einem 500 mL Dreihalskolben vorgelegt (*Abbildung a-1*), wobei der Rührer auf eine Drehzahl von 335 U min^{-1} eingestellt wird. Für die Lösung B werden 1,46 g Aluminiumnitrat Nonahydrat (Carl Roth, Reinheit $\geq 98 \%$) in 10 mL zweimolarer Natronlauge gelöst und anschließend innerhalb von 30 s zur Lösung A gegeben. Sobald die Gelbildung eintritt, wird der Rührer ausgestellt und das Gel für eine Stunde ruhen gelassen. Anschließend wird das Gel mit 250 mL destilliertem Wasser verdünnt und die Suspension auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der zweite Schritt der Mg-Saponitsynthese beginnt mit der Zudosierung von Lösung C. Diese wird aus 4,99 g Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Carl Roth, Reinheit $\geq 98 \%$), 4,44 g Urea (Sigmar Aldrich, Reinheit $\geq 99,0$) und 50 mL destilliertem Wasser hergestellt. Dann erfolgt die Zudosierung der Lösung C mittels Tropftrichter. Die Zufuhr der Lösung wird so eingestellt, dass die Temperatur durch die endotherme Hydrolyse von Urea nicht unter $88 \text{ }^\circ\text{C}$ fällt. Anschließend wird die Suspension weitere 20 h bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt.



Abbildung a-1: 500 mL-Syntheseanlage mit 500 mL-Dreihalskolben, Ölbad, Rührplatte, KPG-Rührer, Tropftrichter, Thermometer.

Die Suspension wird abgekühlt und mittels eines Büchnertrichters unter Einsatz eines Filterpapiers (Fa. VWR, Sorte 424) mit einem Porendurchmesser von 23-40 μm filtriert. Das erhaltene Produkt wird dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 130 °C getrocknet. Anschließend wird es in einer Kugelmühle (Fa. Fritsch, Pulverisette 6) zweimal für jeweils fünf Minuten mit einer Drehzahl von 200 $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$ bzw. 300 $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$ im zweiten Mahldurchlauf gemahlen. Die Kalzinierung erfolgt in einem Rohrofen (Fa. Horst, HT MC1) unter Einsatz eines Kalzinierschiffchens nach einer Aufheizperiode von 30 Minuten (Heizrate 16,67 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) bei einer Temperatur von 500 °C für die Dauer von 30 Minuten.

b. Detaillierte Beschreibung des Scale-ups der Mg-Saponitsynthese

Tabelle b-1: Mengen der Chemikalien für die modifizierten Saponitsynthesen im 500-mL-Maßstab.

Lösung	Modifikation 1		Modifikation 2		Modifikation 3	
	Substrat [g]	Lösungsmittel [mL]	Substrat [g]	Lösungsmittel [mL]	Substrat [g]	Lösungsmittel [mL]
A						
Na ₂ SiO ₃	6,50		10,15		11,57	
+ H ₂ O		25		50		50
B						
Al(NO ₃) ₃	1,87		2,92		2,33	
+ NaOH		10		20		20
Gelverdünnung	-		-		-	
H ₂ O		250		250		250
C						
Mg(NO ₃) ₂	6,38		9,97		11,37	
+ Urea	5,68		8,88		10,12	
+ H ₂ O		50		100		100

Tabelle b-2: Einwaagen der Chemikalien für das Scale-up der Saponit-Synthese im 2 L- und 20 L-Maßstab.

Lösung	2 L - Synthese		20 L - Synthese	
	Substrat [g]	Lösungsmittel [mL]	Substrat [g]	Lösungsmittel [mL]
A				
Na ₂ SiO ₃	52,07		385,31	
+ H ₂ O		225		1665
B				
Al(NO ₃) ₃	14,97		110,77	
+ NaOH		90		666
Gelverdünnung	-		-	
H ₂ O		1125		8325
C				
Mg(NO ₃) ₂	51,16		378,58	
+ Urea	5,68		336,97	
+ H ₂ O		450		3300

Tabelle b-3: Betriebsparameter für die Saponit-Synthese im 2 L- und 20 L-Maßstab.

Maßstab	$n_{\text{Rührer}}$ [U/min]	$T_{\text{Heizmedium}}$ [°C]	$\dot{V}_{\text{Lösung C}}$ [mL/min]	$\dot{m}_{\text{Lösung C}}$ [g/min]	$n_{\text{Dispergierrührer}}$ [U/min]
2 L	157	90	3,33	-	-
20 L	63	95,94	-	26,3	200



Abbildung b-1: 2 L Syntheseanlage: 2 L-doppelwandiger Glasreaktor, Thermostat für die Beheizung, pH-Elektrode, Dosierpumpe, KPG-Rührer.



Abbildung b-2: 20 L-Syntheseanlage: 20 L-doppelwandiger Glasreaktor, Dosierpumpen, integrierte Rührereinheit und Zerstäuber, Öl-Thermostat zur Beheizung.

Die Abtrennung und Aufbereitung der Produkte im 2 L- und 20 L-Maßstab erfolgt durch eine Filtration der abgekühlten Suspension mit Büchner-Trichtern unter Einsatz von Filterpapier (Fa. Whatman, Sorte 50) mit einer Porengröße von $2,7 \mu\text{m}$. Während die Waschung des Mg-Saponiten bei der 2 L-Synthese noch im Büchner-Trichter möglich ist, wird bei der 20 L-Synthese eine Zentrifuge (Fa. Beckman Coulter, Avanti JXN26, Rotor JA-10) eingesetzt. Hierfür wird der Saponit in ein großes Becherglas (10 L) überführt, mit 5 L destilliertem Wasser vermischt über Nacht stehen gelassen und anschließend 15 Minuten bei einer Drehzahl von $10.000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ und einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ zentrifugiert. Nach der Zentrifugation wird die Flüssigkeit abgetrennt, der Feststoff erneut mit frischem destilliertem Wasser aufgefüllt, das Produkt aufgeschüttelt und die Zentrifugation erneut durchgeführt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Die Trocknung und Mahlung der Saponite erfolgt analog zu a. Detaillierte Beschreibung der Mg-Saponitsynthese. Die Kalzinierung der größeren Syntheseansätze erfolgt mit dem gleichen Temperaturprogramm, wie im 500 mL-Maßstab in einem Rohrofen der Fa. ThermConcept (Modell ROK 150/750/11/-3z). Der Volumenstrom der Druckluft beträgt dabei $5,3 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$.

c. Zusätzliche Charakterisierungsergebnisse

Austausch der Oktaedermetalle:

Die Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (**REM**) (*Abbildung c-1*) unterstützt die Annahmen zu den genannten Produktzusammensetzungen. Für den Cu-Sap (a) sind stäbchenförmige, monokline Kristalle (orangefarben umkreist) auf einer porösen Oberfläche zu beobachten, welche typisch für CuO sind. [14] Bei Mg- (b) und Ni-Sap (d) werden ebenfalls unebene, poröse Oberflächen beobachtet, während für den Zn-Sap (c) eine ebenere und geschlossener Oberfläche zu erkennen ist. Die beim Cr-Sap beobachtete, unebene und poröse Oberflächenstruktur ist zusätzlich mit kleinen hexagonalen Kristallen besetzt. Dies ist vermutlich auf Cr₂O₃ zurückzuführen, welches in der sogenannten Eskolaitestruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (JCPDS-Nr 38-1479) [16] kristallisiert, welche zu den hexagonalen Kristallsystemen gehört. Zusammen mit der beobachteten charakteristischen dunkelgrünen Farbe des Materials unterstützt dies die These der Bildung von Cr₂O₃-Kristallen auf der Oberfläche. Für den Mn-Sap werden neben porösen und unebenen Partikeln die in *Abbildung c-1f* gezeigten kubischen Kristalle beobachtet. Mn₂O₃ kristallisiert in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ (JCPDS-Nr. 24-0508) in vergleichsweise großen Kristallen. [15] Daher unterstützen auch hier die REM-Aufnahmen die Ergebnisse der erhaltenen XRD-Diffraktogramme.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Materialien und Kristalle auf der Oberfläche wurden zusätzlich energiedispersive Röntgenspektroskopiemessungen (**EDX**) im REM durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Messungen sind im Folgenden zusammengefasst. So untermauern die EDX-Ergebnisse des Cu-Sap die Annahme, dass es sich bei den Kristallen an der Oberfläche um CuO handelt, während der Hintergrund aus Si- und Al-Oxiden besteht. Durchschnittlich zeigt der Cu-Sap mittels EDX eine Zusammensetzung von 60,1 mol% Sauerstoff (O), 16,1 mol% Kupfer (Cu), 20,2 mol% Silizium (Si), 0,7 mol% Natrium (Na) und 2,9 mol% Aluminium (Al). Dies entspricht einem Si/Al-Verhältnis von 7,07 (5,59 über ICP-OES) und einem Cu/Si-Verhältnis von 0,80 (0,93 über ICP-OES). Demgegenüber zeigt der Bereich mit Kristallen auf der Oberfläche eine Zusammensetzung von 50,3 mol% O, 43,6 mol% Cu, 4,7 mol% Si, 0,7 mol% Na und 0,6 mol% Al. Dies entspricht einem Cu/O-Verhältnis von 1/1,1, welches gut mit CuO übereinstimmt.

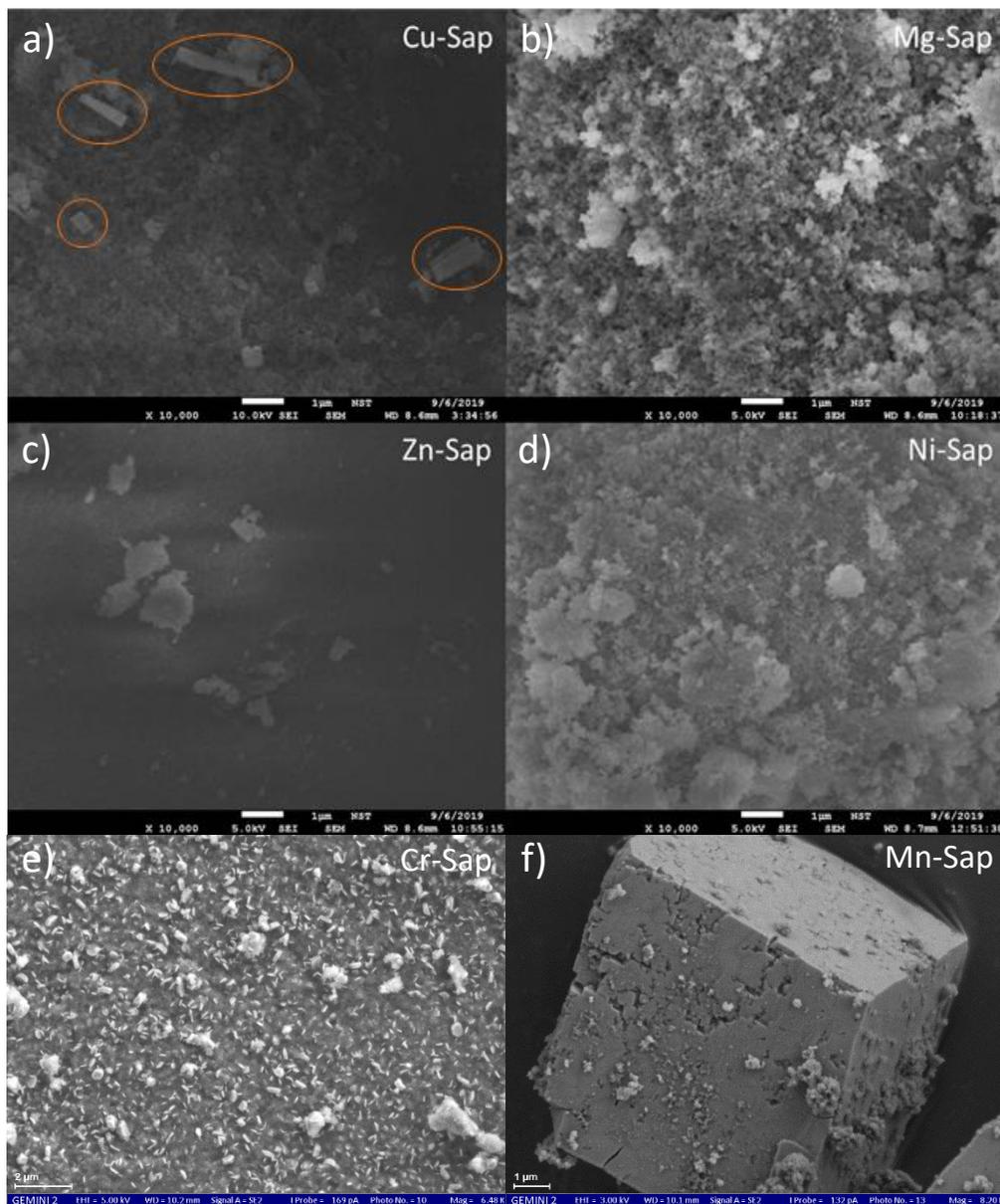


Abbildung c-1: REM-Bilder von ausgewählten Produkten, a) Cu-Sap mit CuO Kristallen (orangefarben umkreist), b) Mg-Sap, c) Zn-Sap, d) Ni-Sap, e) Cr-Sap mit hexagonalen Cr_2O_3 -Kristallen, und f) Mn-Sap mit kubischen Mn_2O_3 -Kristallen; die Vergrößerung bei a)-d) beträgt 10 000-fach und beim Cr- und Mn-Sap jeweils 6 480- bzw. 8 200-fach, die Beschleunigungsspannung betrug 3-10 kV.

Für den Cr-Sap war es aufgrund des geringen Durchmessers der Kristalle nicht möglich, EDX-Ergebnisse der reinen Kristalle zu erhalten. Das EDX-Ergebnis der gesamten Oberfläche zeigt jedoch eine Zusammensetzung von 45,7 mol% O, 13,6 mol% Cr, 13,8 mol% Si, 1,1 mol% Na und 2,5 mol% Al. Dies entspricht einem Cr/Si-Verhältnis von 0,98 und einem Si/Al-Verhältnis von 5,59. Nach den Ergebnissen der EDX-Messung beträgt die Zusammensetzung des beobachteten Würfels beim Mn-Sap 41,2 mol% O, 28,5 mol% Mn, 1,9 mol% Si und 0,5 mol% Al. Natrium wird nur in einem sehr geringen

Anteil nachgewiesen, welche im Fehlerbereich der Messung liegt. Dies zeigt, dass in dem Würfel nur geringe Mengen an Si und Al vorhanden sind. Das molare Verhältnis von Mn zu O von etwa 2:2,9 weist auf die Anwesenheit von Mn_2O_3 hin.

Zusammenfassend lassen die genutzten Charakterisierungsmethoden eine gute Aussage über die erhaltenen Produkte zu. Für weitere Untersuchungen sollte festgehalten werden, dass bei der Verwendung von Vanadium, Chrom und Mangan die schnelle Oxidierbarkeit der zweiwertigen Kationen ein Problem darstellt. Daher könnte diese Synthese durch den Einsatz einer Schutzgasatmosphäre bei den nachfolgenden Arbeiten verbessert werden.

Austausch der Zwischenschichtkationen:

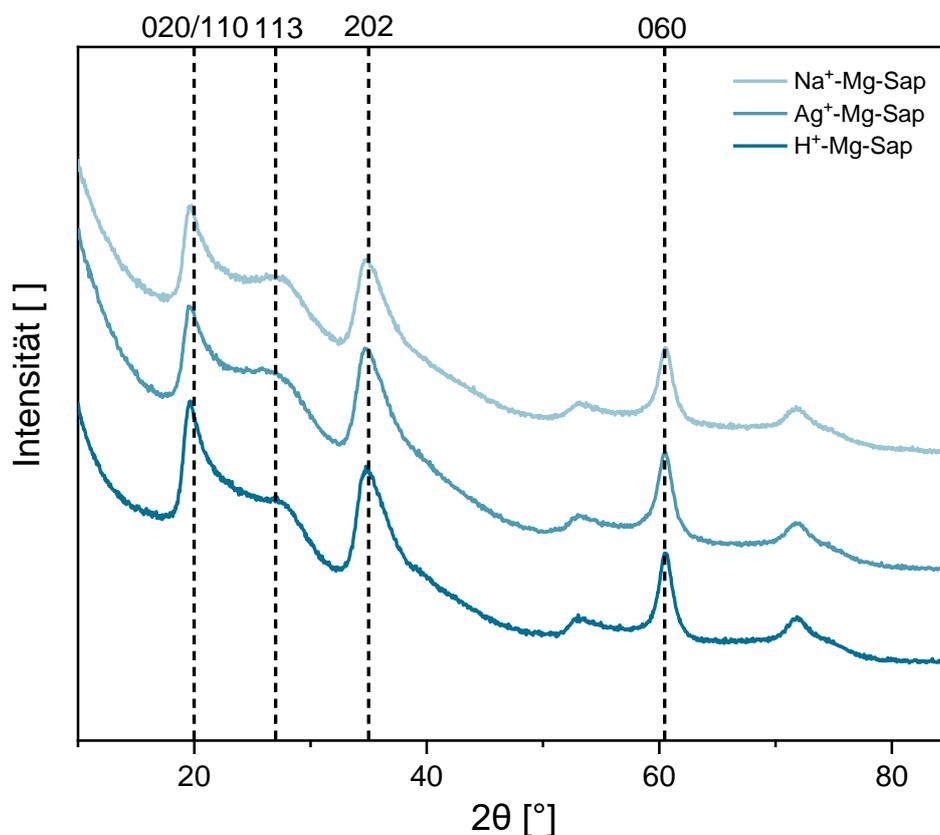


Abbildung c-2: XRD-Diffraktogramme der erhaltenen Materialien aus dem Austausch der Zwischenschichtkationen.

Kapillarimprägnierung Mg-Sap:

Bei den **XRD**-Messungen wurde zunächst die Hintergrundstrahlung von den Originaldaten abgezogen, um die Sichtbarkeit der einzelnen Reflexe in den erhaltenen XRD-Diffraktogrammen zu verbessern. Bei Betrachtung der XRD-Messungen der mit 1 wt% Metall (Zn, Hf, Cu, Ag+Zr (je 1 wt%), Zr und Ag) beladenen Mg-Saponite (*Abbildung c-3*) werden die für die Saponitstruktur spezifischen Reflexe für alle Produkte erhalten. Dies spricht dafür, dass durch die Imprägnierung das Grundgerüst des Mg-Sap

erhalten bleibt. Weitere Reflexe, welche auf das Vorhandensein der Imprägnierungsmetalle hindeuten, können nicht beobachtet werden. Auch bei den mit 4 wt% beladenen Mg-Saps (*Abbildung c-4*) treten die saponitspezifischen Reflexe auf. Beim Mg-Sap-Cu-IWI-4 werden weitere Reflexe bei $2\theta = 35,6^\circ, 38,8^\circ, 48,7^\circ, 66,2^\circ$ und $68,1^\circ$ beobachtet, welche jeweils den Gitterebenen 002, 111, -202, -311 und 220 im CuO zugeordnet werden können. Die weiteren CuO spezifischen Reflexe ($2\theta = 32,6^\circ, 53,6^\circ$ und $61,7^\circ$) werden von den Saponitreflexen überlagert oder treten aufgrund ihrer geringen relativen Intensitäten nicht auf. Die Beugungsreflexe des CuO in der Mg-Sap-Cu-IWI-4 Probe sind dabei scharf, was auf monoklin kristallisiertes CuO deutet. [14] Die anderen Proben zeigen keine zusätzlichen Reflexe der Imprägnierungsmetalle. Eine Erklärung wäre, dass sehr kleine oder amorphe Partikel von den Imprägnierungsmetallen gebildet wurden, welche breite Reflexe mit niedrigen Intensitäten zeigen würden. Da ferner die Einlagerung der Metalle bei der Kapillarimprägnierung in den Poren des Trägermaterials erfolgt, wird die Intensität der eintreffenden Röntgenstrahlung durch das darüberliegende Bulkmaterial abgeschwächt.

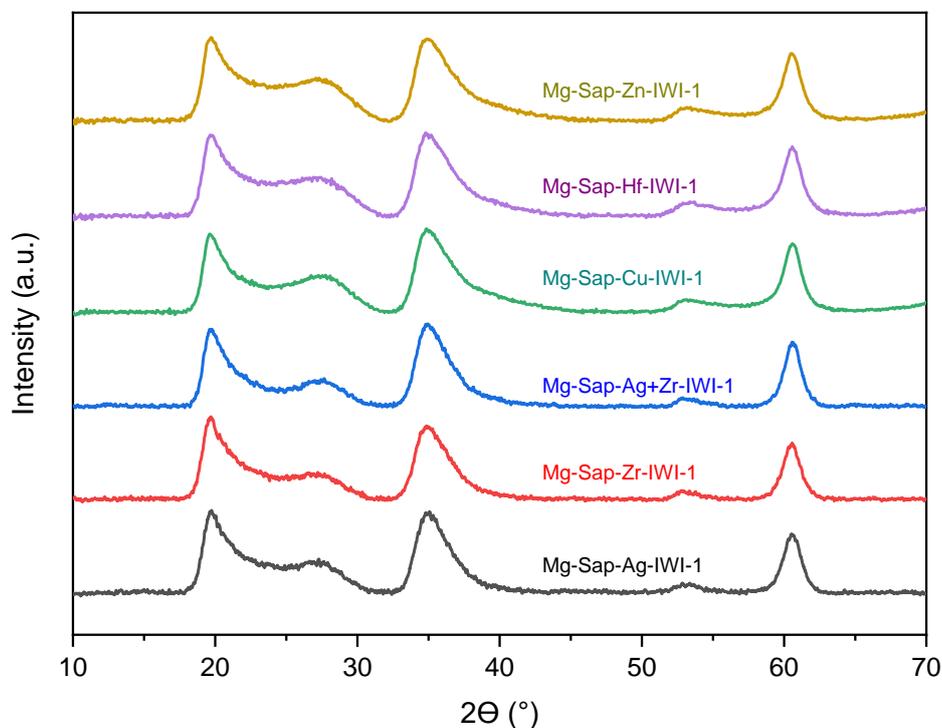


Abbildung c-3: XRD-Diffraktogramme der mit 1 wt% Metall (von oben nach unten: Zn, Hf, Cu, Ag+Zr (je 1 wt%), Zr und Ag) imprägnierten Mg-Saponite.

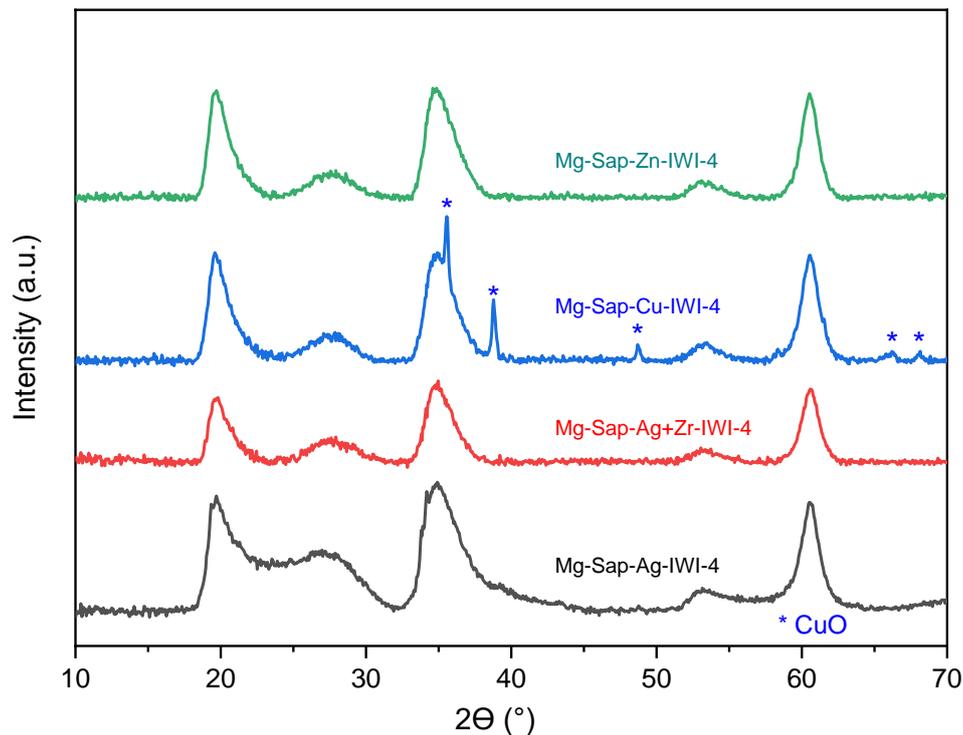


Abbildung c-4: XRD-Diffraktogramme der mit 4 wt% Metall (von oben nach unten: Zn, Cu, Ag+Zr (je 4 wt%) und Ag) imprägnierten Mg-Saponite.

Beispielhaft für die anderen Proben sind in *Abbildung c-6* die REM-EDX-Aufnahmen für den Mg-Sap-AgZr-IWI-4 gezeigt. Die REM-Aufnahme (*Abbildung c-6a*) zeigt die poröse Morphologie der Mg-Sap Oberfläche, während die EDX-Mappings (*Abbildung c-6b-d*) von Si (b), Zr (c) und Ag (d) eine gleichmäßige Verteilung der imprägnierten Metalle in der Probe zeigen. Die durch das EDX-Mapping gefundene Beladung der Mg-Sap-AgZr-IWI-4 Probe beträgt dabei 4,2 wt% Ag und 5,2 wt% Zr. Dies lässt darauf schließen, dass die Imprägnierung der Mg-Saponite im Allgemeinen erfolgreich war, und die Metalle in den Poren des Mg-Saponiten adsorbiert wurden. Lediglich für den Mg-Sap-Cu-IWI-4 wurden ebenfalls CuO-Kristalle auf der Oberfläche und weniger in den Poren des Mg-Sap ausgebildet (*Abbildung c-5*).

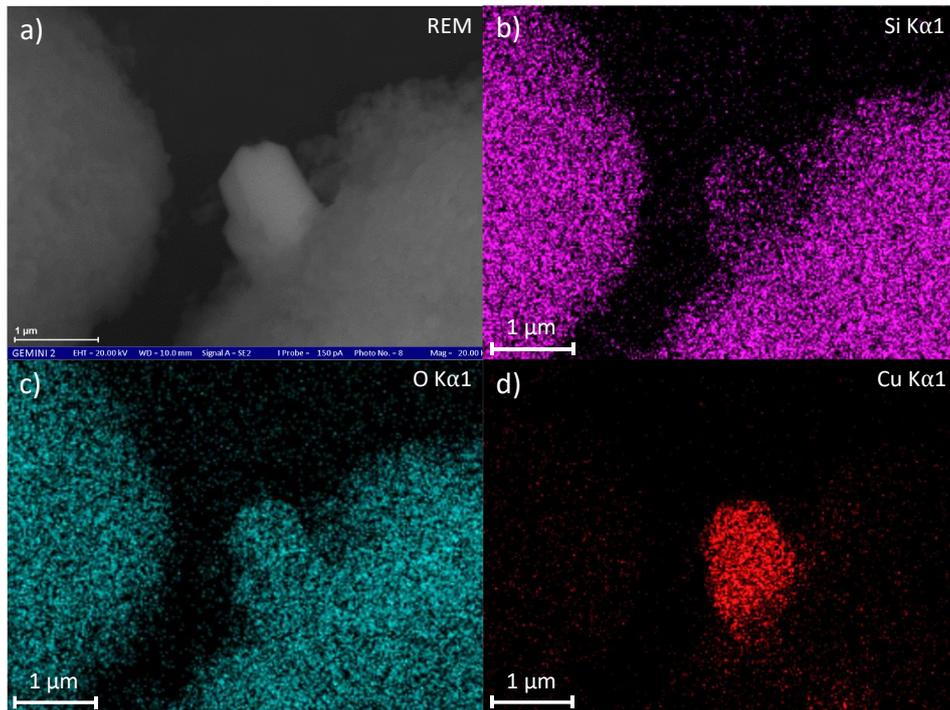


Abbildung c-5: a) REM-Aufnahme des Mg-Sap-Cu-IWI-4 mit einem monoklinen CuO-Kristall (Vergrößerung 20 000-fach) und EDX-Mapping des gleichen Probenausschnittes für b) Silizium, c) Sauerstoff und d) Kupfer, die Beschleunigungsspannung betrug jeweils 20 kV.

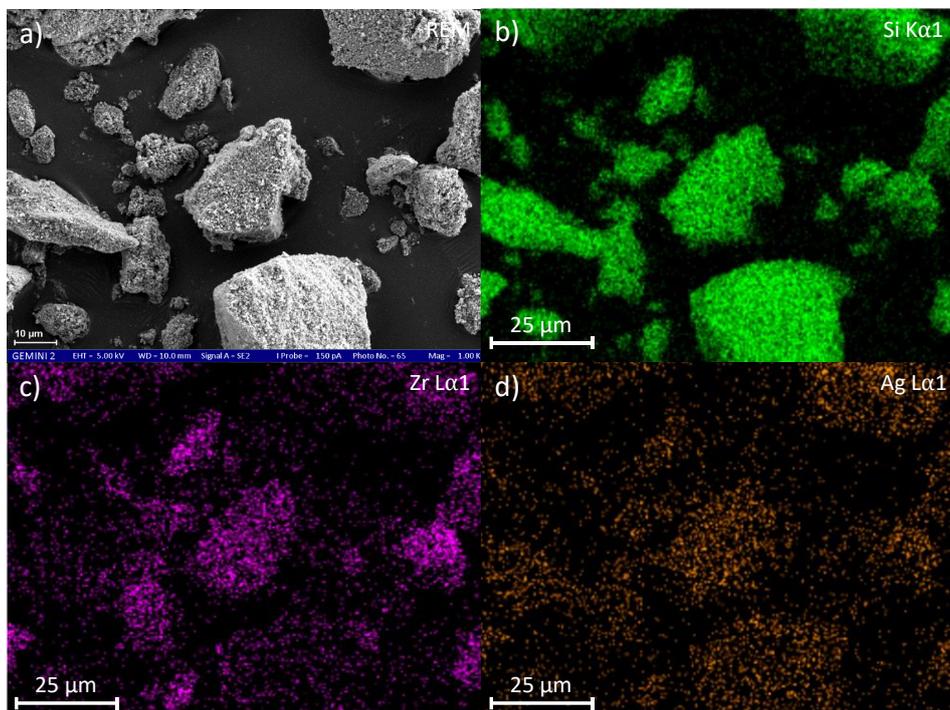


Abbildung c-6: a) REM-Aufnahme des Mg-Sap-AgZr-IWI-4 (Vergrößerung 1 000-fach, Beschleunigungsspannung 5 kV) und EDX-Mapping des gleichen Probenausschnittes für b) Silizium, c) Zirkonium und d) Silber, Beschleunigungsspannung 20 kV.

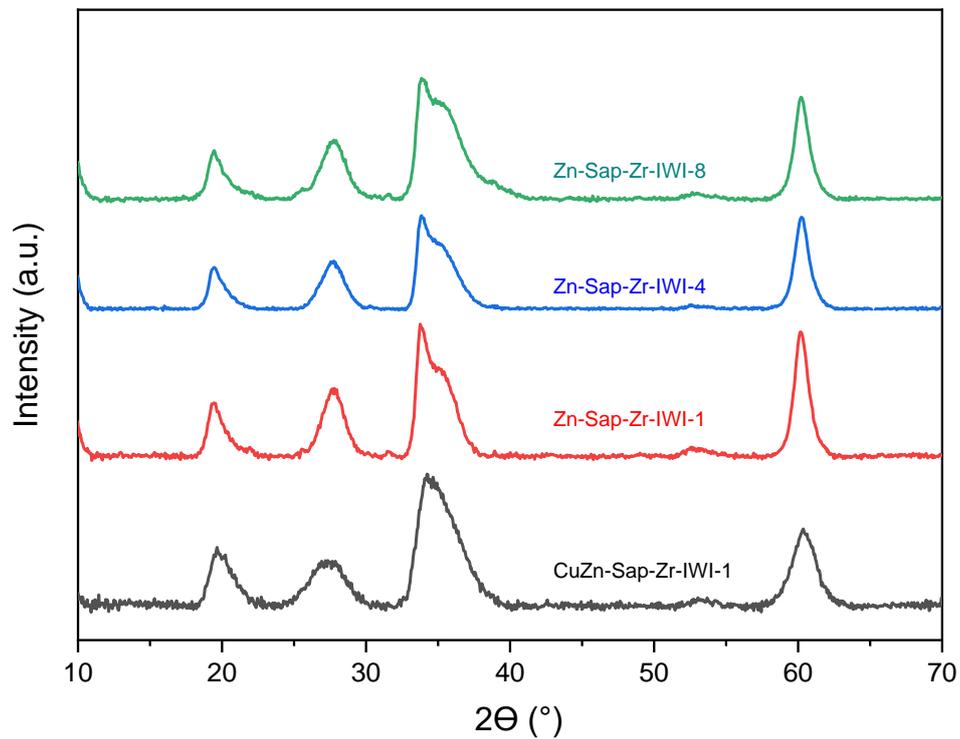


Abbildung c-7: XRD-Diffraktogramme der mit Zirkonium imprägnierten Saponite, von oben nach unten: Zn-Sap beladen mit jeweils 8, 4 oder 1 wt% Zr, sowie CuZn-Sap beladen mit 1 wt% Zr.

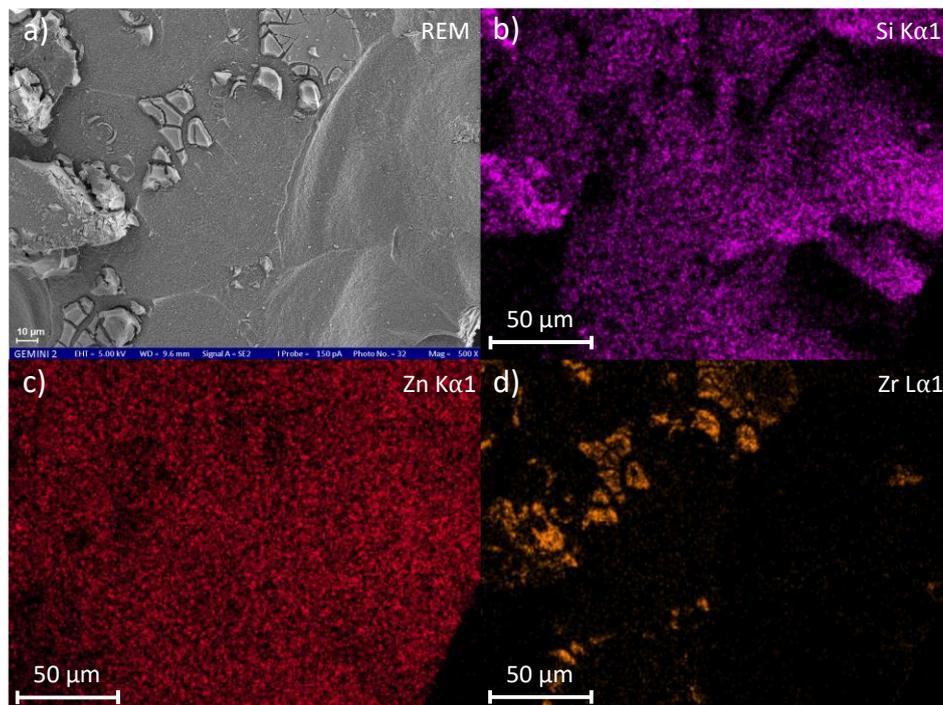


Abbildung c-8: a) REM-Aufnahme des Zn-Sap-Zr-IWI-8 (Vergrößerung 500-fach, Beschleunigungsspannung 5 kV) und EDX-Mapping des gleichen Probenausschnitts für b) Silizium, c) Zink und d) Zirkonium, Beschleunigungsspannung 20 kV.

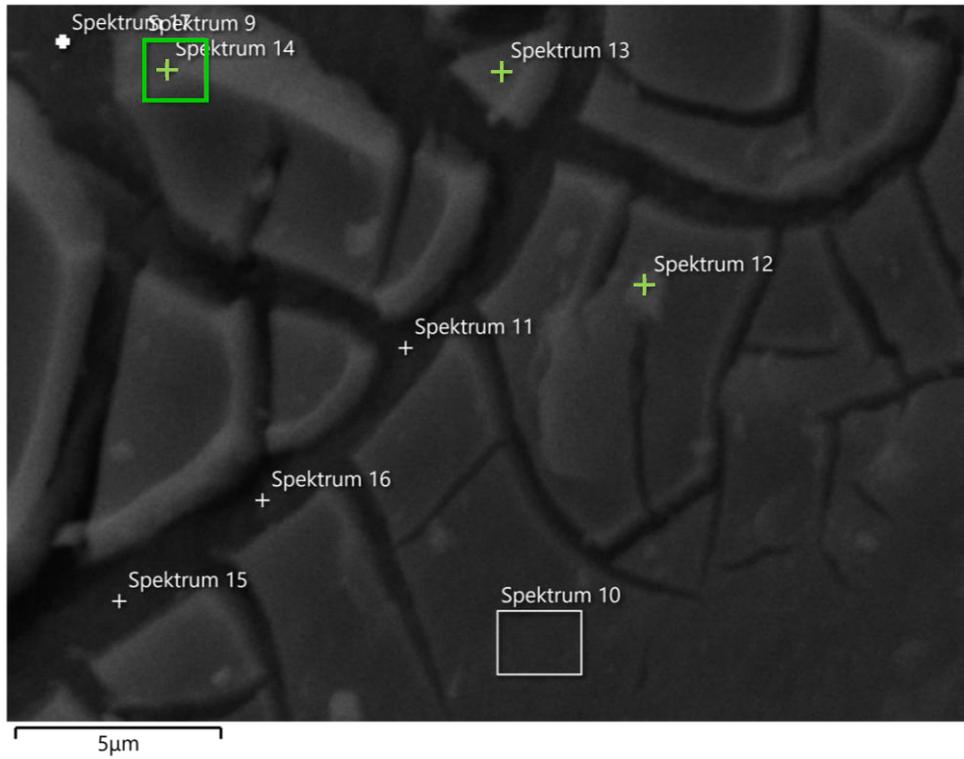


Abbildung c-9: REM-Bild des Zn-Sap-Zr-IWI-8 mit 5 000-facher Vergrößerung (Beschleunigungsspannung 20 kV) mit verschiedenen EDX-Messpunkten.

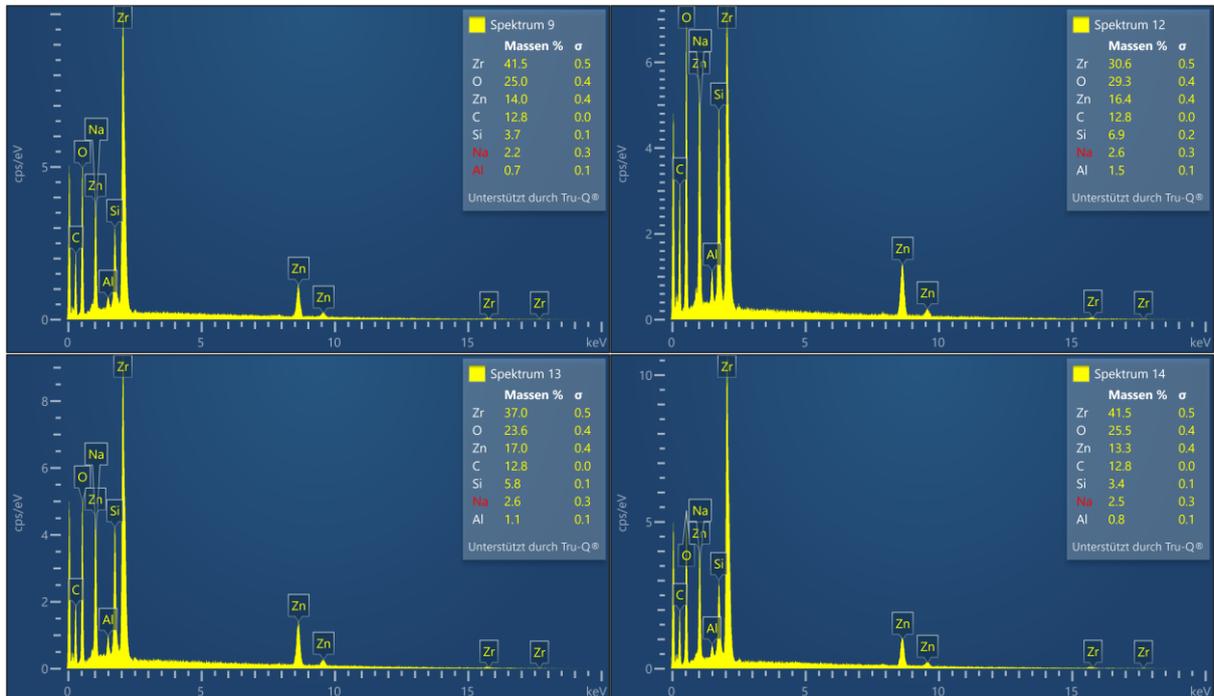


Abbildung c-10: EDX-Spektrum 9, 12, 13 und 14 (grün) des REM-Bildes vom Zn-Sap-Zr-IWI-8 (Abbildung 31) mit den ermittelten Zusammensetzungen.

Tabelle c-1: Detaillierte Ergebnisse der TPD-Messungen mit den absoluten Werten der NH₃ und CO₂ Desorption.

Katalysator	TPD-NH ₃ [μmol/g]	TPD-CO ₂ [μmol/g]	Azidität [mmol/m ²]	Basizität [mmol/m ²]
3d-Metalle				
O-Sap	596	172	3,1	0,9
Mg-Sap	1 062	411	1,9	0,7
V-Sap	1 165	253	5,9	1,3
Cr-Sap	647	269	2,6	1,1
Mn-Sap	702	249	2,4	0,8
Fe-Sap	884	176	2,6	0,5
Co-Sap	767	51	2,5	0,2
Ni-Sap	1 315	60	2,6	0,1
Cu-Sap	164	192	0,5	0,6
Zn-Sap	324	99	3,0	0,9
CuZn-Sap	891	276	3,3	1,0
CE-Saps				
Ag ⁺ -Mg-Sap	1 704	47	3,5	0,1
Na ⁺ -Mg-Sap	2 093	755	4,2	1,5
H ⁺ -Mg-Sap	893	1 118	2,0	2,5
IWI-Saps				
Mg-Sap-Ag-IWI-1	1 231	419	3,0	1,0
Mg-Sap-Ag-IWI-4	1 164	412	3,2	1,1
Mg-Sap-Cu-IWI-1	1 486	1 147	4,0	3,1
Mg-Sap-Cu-IWI-4	1 195	529	2,5	1,1
Mg-Sap-Zn-IWI-1	1 175	1 258	2,5	2,7
Mg-Sap-Zn-IWI-4	1 388	1 210	2,7	2,4
Mg-Sap-Zr-IWI-1	1 424	1 241	3,0	2,6
Mg-Sap-Hf-IWI-1	1 586	1 072	3,4	2,3
Mg-Sap-AgZr-IWI-1	1 564	530	3,3	1,1
Mg-Sap-AgZr-IWI-4	1 376	1 024	3,2	2,4
Kombinierte Modifikationen				
Zn-Sap-Zr-IWI-1	132	127	2,1	2,0
Zn-Sap-Zr-IWI-4	247	210	4,1	3,5
Zn-Sap-Zr-IWI-8	224	120	3,4	1,8
CuZn-Sap-Zr-IWI-1	1 197	897	4,8	3,6

Parametervariation:

Theoretische Bewertung des Weisz-Prater-Kriteriums C_{WP} unter Verwendung von Gleichung c.1 zur Überprüfung der Intrapartikeldiffusionsbegrenzungen und des Mears-Kriteriums C_{MR} für externe Diffusionsbegrenzungen unter Verwendung der Gleichung c.2 zur Untersuchung der Filmdiffusionsbegrenzungen.

$$C_{WP} = \varphi^2 \cdot \eta_e = \frac{r_{obs} R^2}{D_e C_{As}} \leq 3\beta \quad \text{c.1}$$

$$C_{MR} = \frac{-r(ops)\rho_b R n}{K_m C_{Ab}} \leq 0.15 \quad \text{c.2}$$

Tabelle c-2: Ergebnisse der Berechnung der Mears- Kriterien.

Kriterium	GHSV	Ergebnis
Mears Criteria	h^{-1}	-
($C_{mears} < 0.15$)	2 200	0.05 - 0.08 (523 K – 723 K)

Tabelle c-3: Ergebnisse der Weisz-Prater-Kriterien für die Begrenzung der Intrapartikeldiffusion.

Kriterium	Partikeldurchmesser	Ergebnis
	μm	-
Weisz-Prater criteria	<100	0.18
($C_{wp} < 0.3$)	100-250	1.04
	250-500	3.75
	>500	11.5

d. Zusätzliche Daten Lebenszyklusanalyse (LCA)

Tabelle d-1: Zusammensetzung des Produktgemisches in der Lebenszyklusanalyse.

Produkt	m [kg]	n [kmol]	c [wt%]
Ethanol	2 510,2	54,5	18,3
BD	1 000,0	18,5	7,3
Buten	1,37	0,02	0,0
Propen	143,3	3,4	1,0
Acetaldehyd	5 304,2	120,4	38,7
Ethen	696,0	24,8	5,1
Diethylether	39,0	0,5	0,3
Wasserstoff	263,4	130,6	1,9
Wasser	487,0	27,0	3,6
CO ₂	149,9	3,4	1,1