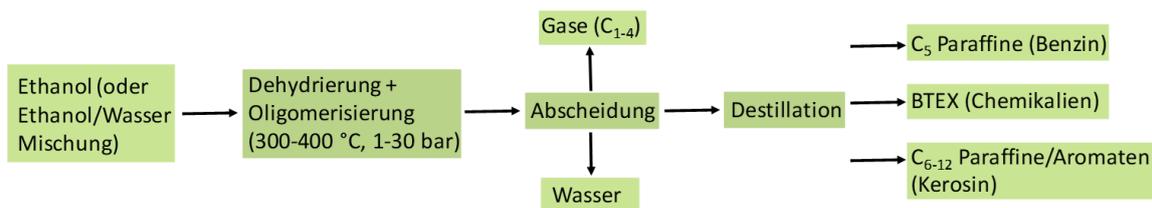


## Kerosin aus Bioethanol – Gesteigerte Effizienz auf Basis hierarchischer ZSM-5 Katalysatoren

Dr. Michael Dyballa, Institut für Technische Chemie (ITC),  
Universität Stuttgart, 70569 Stuttgart

### 1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

In diesem Projekt sollten verbesserte Katalysatoren für die Kerosinproduktion entwickelt werden. Im Rahmen strenger werdender CO<sub>2</sub>-Richtlinien stellt Kerosin basierend auf Bioethanol eine Alternative zum Erdöl dar.<sup>1</sup> Es handelt sich bei den Zielprodukten um langkettige Mitteldestillate mit 6-12 Kohlenstoffatomen als Beimischung zu regulärem Kerosin. Aus ökonomischer Sicht besonders interessant sind die Aromaten Benzol, Toluol, Xylole sowie Ethylbenzol (BTEX). Die Umsetzung von Ethanol wird bei 300-400 °C und 1-30 bar Druck an ZSM-5 Zeolithen mit  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis von über 40 durchgeführt (siehe Abbildung 1). Wasser-Ethanol-Mischungen aus der Fermentation können direkt als Feed eingesetzt werden.



**Abbildung 1:** Die Umsetzung von Ethanol zu Flugbenzin über die Route der Dehydratisierung und Oligomerisierung. Interessant ist die Möglichkeit, ein Gemisch aus Ethanol und Wasser als Feed zu verwenden sowie die Produktverteilung durch veränderte Prozessbedingungen an veränderte Marktbedingungen anzupassen.

Die langsame Diffusion der Reaktanden führt zu blockierten Poren. Abhilfe besteht in der Verwendung hierarchischer Zeolithkatalysatoren.<sup>2</sup> Mesoporöse 10-Ring-Zeolithe wie ZSM-5 oder TNU-9 sind im Hinblick auf gesteigerte BTEX Anteile vielversprechend.<sup>3-4</sup> Reaktionen finden dann aber nicht mehr nur in Mikroporen, sondern auch an den Poreneingängen oder in den Mesoporen statt, mit potentiell negativen Auswirkungen auf die Formselektivität. Unklar ist dabei, wie die räumliche Verteilung der Säurezentren die Produktverteilung beeinflusst.

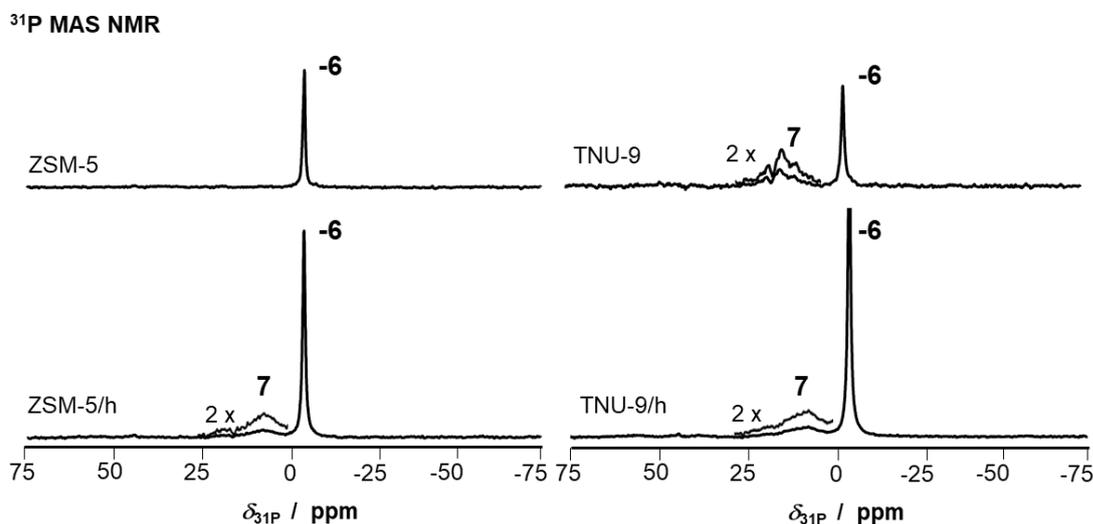
### 2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Das Projekt beinhaltet die Desilizierung von ZSM-5 Zeolithen und die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Säurezentrenverteilung in diesen Materialien. Unter Verwendung quantitativer <sup>31</sup>P MAS NMR Spektroskopie wurde die Bindung des Triphenylphosphanmoleküls (TPP) an Brønsted-Säurezentren untersucht. Protoniertes TPP ergibt dabei ein quantifizierbares Signal bei charakteristischer chemischer Verschiebung  $\delta_{31P}$ .<sup>5</sup>

Die Materialien wurden mit einer Lösung aus TPP in Dichlormethan bzw. Toluol beladen. Die Ausgangsmaterialien ZSM-5 und TNU-9 wurden in Lauge desiliziert und dabei in hierarchische Katalysatoren überführt. In einem zweiten Arbeitsschritt wurden katalytische Messungen zur Umsetzung von Ethanol an mikroporösen ZSM-5 Ausgangsmaterialien durchgeführt. Da in der Literatur sehr unterschiedliche Reaktionsbedingungen verwendet werden, erfolgte zunächst eine Parameteroptimierung mit dem Ziel optimale Reaktionsbedingungen zu definieren. Anschließend wurden desilizierte ZSM-5 Zeolithkatalysatoren aus den Ausgangsmaterialien (von Zeolyst Inc.) hergestellt und ausgetestet. Derzeit werden weitere Desilizierungsverfahren erprobt.

### 3. Ergebnisse

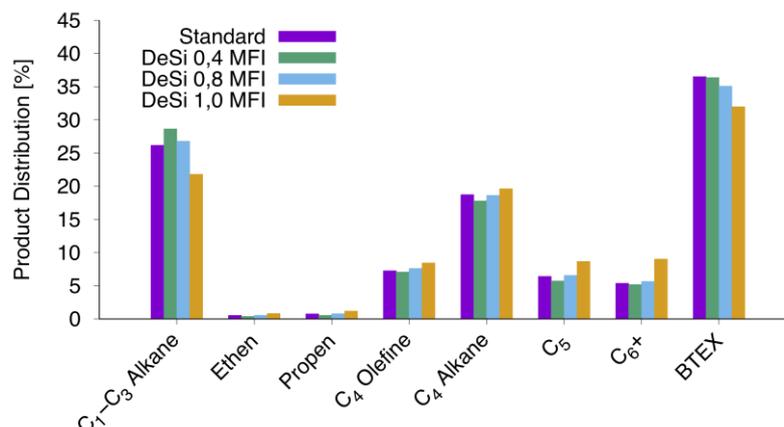
Materialien die strukturell über externe Säurezentren verfügen, wie amorphes Silica-Alumina sowie MCM-22 Zeolithe, protonierten je  $44 \pm 2$  und  $47 \pm 2$   $\mu\text{mol/g}$  TPP.<sup>5</sup> Da TPP aufgrund seines Durchmessers ( $1,08 \text{ nm}^6$ ) Säurezentren in Mikroporen nicht erreichen kann, müssen die gefundenen Zentren auf der äußeren Oberfläche zu finden sein. Mikroporöser ZSM-5 hat keine Säurezentren auf der externen Oberfläche, TNU-9 hingegen  $10 \pm 1$   $\mu\text{mol/g}$  solcher Zentren. Durch Desilizierung wurden weitere  $20 \pm 1$  bzw.  $29 \pm 1$   $\mu\text{mol/g}$  unselektive Zentren eingefügt. Die Differenz zur Gesamtzahl an Säurezentren, bestimmt über quantitative  $^1\text{H}$  MAS NMR Spektroskopie, entsprach der Säurezentrendichte in Mikroporen.



**Abbildung 2:**  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Spektren von TPP auf mikroporösen (oben) sowie hierarchischen (unten) ZSM-5 bzw. TNU-9 Zeolithen.

Die Desilizierung der mikroporösen ZSM-5 Ausgangsmaterialien brachte gesteigerte Mesoporenvolumina von bis zu +150 %. Dabei trat ein Materialverlust bis zu 40 % auf. Die Säurezentrendichte der Katalysatoren ändert sich durch Desilizierung nur geringfügig (ca. 1 %, bestimmt über  $\text{NH}_3$ -Beladung). Zusätzlich wurde die Bildung von 24 bis 45  $\mu\text{mol/g}$  externen Säurezentren nachgewiesen (Ausgangsmaterial: keine externen Säurezentren nachweisbar).

Die Selektivität der Katalysatoren zu BTEX-Aromaten sank mit steigendem Desilziierungsgrad von 37 auf 32% während die zu langkettigen Olefinen (C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> Schnitt) zunahm. Es trat eine von 32 h auf 60 h verlängerte Standzeit (80% Ethenanteil) auf.



**Abbildung 3:** Katalytische Messungen an ZSM-5 Zeolithen (Si/Al = 11) mit nach rechts aufsteigendem Desilziierungsgrad.

#### 4. Fazit

Eine Methodik zur Quantifizierung Externer und in Mesoporen gelegener Brønsted-Säurezentren wurde implementiert. Nach Desilzierung sind 3-7% aller Säurezentren in Mesoporen oder auf der externen Oberfläche gelegen, und nicht mehr in den Mikroporen der Zeolithe. Die verringerte Selektivität zu BTEX Aromaten kann nicht durch eine veränderte Säurezentrendichte erklärt werden. Als Erklärung für die geänderten Selektivitäten bleibt daher 1) eine verbesserte Diffusion, die zum schnellen Abtransport kurzkettiger Olefine vor der Aromatisierung führt oder 2) die Reaktion an unselektiven Säurezentren, bei der aufgrund fehlender sterischer Restriktionen kein Hydridtransfer stattfinden kann. Eine genaue Differenzierung welche Erklärung zutrifft wird erst nach weiteren Versuchen möglich sein.

#### 5. Literatur

1. Eagan, N. M.; Kumbhalkar, M. D.; Buchanan, J. S.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W., Chemistries and processes for the conversion of ethanol into middle-distillate fuels. *Nature Reviews Chemistry* **2019**, *3*, 223-249.
2. Ennaert, T.; Van Aelst, J.; Dijkmans, J.; De Clercq, R.; Schutyser, W.; Dusselier, M.; Verboekend, D.; Sels, B. F., Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 584-611.
3. Liu, D.; Bhan, A.; Tsapatsis, M.; Al Hashimi, S., Catalytic Behavior of Brønsted Acid Sites in MWW and MFI Zeolites with Dual Meso- and Microporosity. *ACS Catalysis* **2010**, *1*, 7-17.
4. Sousa, Z. S. B.; Cesar, D. V.; Henriques, C. A.; Teixeira da Silva, V., Bioethanol conversion into hydrocarbons on HZSM-5 and HMCM-22 zeolites: Use of in situ DRIFTS to elucidate the role of the acidity and of the pore structure over the coke formation and product distribution. *Catalysis Today* **2014**, *234*, 182-191.
5. Rieg, C.; Li, Z.; Kurtz, A.; Schmidt, M.; Dittmann, D.; Benz, M.; Dyballa, M., A Method for the Selective Quantification of Brønsted Acid Sites on External Surfaces and in Mesopores of Hierarchical Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 515-525.
6. Rieg, C.; Dittmann, D.; Li, Z.; Lawitzki, R.; Gugeler, K.; Maier, S.; Schmitz, G.; Kastner, J.; Estes, D. P.; Dyballa, M., Quantitative Distinction between Noble Metals Located in Mesopores from Those on the External Surface. *Chemistry* **2021**.