

**Zusammenfassender Bericht zur Forschungsarbeit von Herrn Maik Göhlich,
Institut für Technische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden
(MBFSt-Kennziffer 2869)**

**Thema: „Selektive katalytische Umsetzung von Rohglycerol in organische
Zwischenprodukte mit hoher Wertschöpfung“**

Abstract

Im Mittelpunkt der Forschungsarbeit standen systematische Untersuchungen an Phosphorsäure-modifizierten H-ZSM-5 hinsichtlich ihrer textuellen, strukturellen und aciden Eigenschaften sowie ihrer katalytischen Aktivität in der Umsetzung von Rohglycerol zu Acrolein. Durch die Phosphorsäureimprägnierung konnte die Acroleinselektivität unter den Bedingungen des Mikroaktivitätstests gegenüber der unmodifizierten Katalysatorprobe verdoppelt werden.

Zusammenfassung

Die Nutzung von Kraftstoffen auf der Basis von Biodiesel erlaubt es, konventionelle, etablierte Antriebstechniken mit Nachhaltigkeit zu kombinieren. Daher kann in den nächsten Jahren mit einer weiteren weltweiten Steigerung der Biodieselproduktion gerechnet werden. Damit verbunden ist jedoch auch ein Anstieg der anfallenden Menge an Glycerol, das bei der Herstellung von Biodiesel als Koppelprodukt entsteht. Da konventionelle Märkte für Glycerol kaum mehr Wachstum zeigen, müssen neue Wege zur effizienten Verwertung von Glycerol gefunden werden. Eine sinnvolle Möglichkeit stellt die heterogen-katalysierte Umsetzung von Glycerol zu Acrolein dar. Dieses Verfahren besitzt nicht nur das Potenzial, Glycerol in einem größeren Umfang umzusetzen und Folgeprodukte mit höherer Wertschöpfung zu erhalten, sondern auch die Chance, fossile durch nachwachsende Rohstoffe zu substituieren.

In jüngster Zeit wird beim Einsatz von geeigneten Katalysatorsystemen neben dem Einfluss der aciden Eigenschaften auf die Katalysatoraktivität zunehmend die Rolle von textuellen und strukturellen Eigenschaften diskutiert. Jedoch fehlte bisher ein eindeutiger Nachweis eines Zusammenhanges zwischen den textuellen, strukturellen und aciden Eigenschaften von Katalysatorsystemen und deren katalytischer Wirksamkeit.

Die Zielsetzung dieser Forschungsarbeit bestand daher darin, unter Einbeziehung von gezielt modifizierten und systematisch untersuchten ZSM-5-Katalysatorproben einen grundlegenden Beitrag zur Erfassung und Klärung dieser Einflussparameter sowie deren Wirkung auf die Glyceroldehydratisierung zu erbringen.

Zur physikalisch-chemischen und festkörperanalytischen Charakterisierung der H-ZSM-5-Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen zwischen 50 und 120 und der Phosphorsäuremodifizierten H-ZSM-5-Zeolithe standen geeignete Charakterisierungsmethoden, wie die Stickstoffphysisorption, die Röntgenpulverdiffraktometrie, die Festkörper-FTIR-Spektroskopie, die Röntgenfluoreszenzanalyse, die Atomabsorptionsspektrometrie, die NMR-Spektroskopie und die Temperatur-programmierte Ammoniakdesorption mit gekoppelter *in situ* FTIR-Spektroskopie zur Verfügung. Die Ableitung der Wirkung relevanter Eigenschaften der Katalysatorproben auf die Glyceroldehydratisierung erfolgte durch katalytische Austestung ausgewählter Katalysatorproben in einer modifizierten Mikroaktivitäts-Testanlage unter Verwendung eines Edukts mit einem Massenanteil an Glycerol von 80 %.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Zur Ableitung der Wirkung der Phosphor-Modifizierung auf textuelle, strukturelle und acide Eigenschaften des Zeoliths vom Typ ZSM-5 wurden seine acide (H-ZSM-5), alkaliionenhaltige (Na-ZSM-5) und aluminiumfreie (Silicalith-1) Form mit unterschiedlichen Mengen an Phosphorsäure imprägniert. Unter Einbeziehung von H-ZSM-5-Proben mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis und phosphorsäuremodifizierten H-ZSM-5-Proben konnte der vielfältige Einfluss textueller, struktureller und acider Eigenschaften auf die heterogen-katalysierte Glyceroldehydratisierung eindrucksvoll nachgewiesen werden.
2. Die Charakterisierung der erhaltenen Materialien mit Hilfe der Festkörper-FTIR-Spektroskopie zeigt, dass infolge der Phosphorsäuremodifizierung H-ZSM-5-Proben (Rückgang der optischen Dichte: 23 %) die stärkste strukturelle Beeinträchtigung gefolgt von Na-ZSM-5-Proben (Rückgang der optischen Dichte: 7,5 %) aufweisen. Bei Vorliegen eines rein silicatischen Gitters, wie in Silicalith-1, besitzen die Materialien, bedingt durch

eine höhere Hydrolysestabilität des Zeolithgitters, eine sehr hohe Stabilität gegenüber der konventioneller Phosphorsäuremodifizierung.

3. Anhand der Ergebnisse der Stickstoffphysisorption und der Röntgenpulverdiffraktometrie kann geschlussfolgert werden, dass der Rückgang der spezifischen Oberfläche von H-ZSM-5-Proben als Folge der Phosphorsäuremodifizierung sowohl auf die Blockierung der zugänglichen inneren Oberfläche als auch auf eine strukturelle Schädigung zurückzuführen ist. Entsprechend einer nachgewiesenen höheren Stabilität der Struktur in Na-ZSM-5-Proben gegenüber der Phosphorsäuremodifizierung, geht die Beeinflussung der textuellen Eigenschaften an diesen Proben vornehmlich auf eine Blockierung des Porensystems zurück. Werden Silicalith-1-Proben unter identischen Bedingungen präpariert, weisen diese nur eine geringfügige Änderung der textuellen Eigenschaften auf. Dies ist auf die Hydrophobizität des Gitters zurückzuführen, die ein Eindringen von Phosphorsäure in das Porensystem und damit eine Blockierung der inneren Oberfläche verhindert.
4. Weitergehende Untersuchungen zeigen, dass erst durch die Anwendung höherer Calcinationstemperaturen im Prozess der Zeolithmodifizierung oder durch die Anwesenheit von Wasserdampf während der Calcination die textuellen und strukturellen Eigenschaften von phosphorsäuremodifizierten Silicalith-1-Proben verändert werden. Infolge dessen tritt eine Phasenumwandlung zu α -Cristobalit und ein damit verbundener Verlust der charakteristischen ZSM-5-Struktur und des mikroporösen Kanalsystems ein.
5. Die höhere Stabilität der Struktur von phosphorsäuremodifizierten H-ZSM-5-Proben im Vergleich zu Silicalith-1-Proben gegenüber einer hydrothermalen Behandlung verdeutlicht, dass im Zuge einer hydrothermalen Behandlung bei aluminiumfreien Proben in Anwesenheit von Phosphorsäure keine Stabilisierung der Struktur stattfindet.
6. Die Ergebnisse der Festkörper-FTIR-Spektroskopie demonstrieren anschaulich, dass die Dealuminierung des Zeolithgitters von H- und Na-ZSM-5-Proben infolge der Phosphorsäuremodifizierung anhand der Verschiebungen von charakteristischen

Absorptionsbanden in den FTIR-Spektren beobachtet werden kann. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie.

7. Die an H-ZSM-5-Proben mittels der Temperatur-programmierten Ammoniakdesorption (TPAD) beobachteten Effekte eines deutlichen Rückgangs der Dichte der Säurezentren als auch eine abnehmende Säurestärke ist auf die Dealuminierung des Zeolithgitters mit steigendem Phosphorgehalt zurückzuführen. Die TPAD-Profile phosphorsäurebehandelter Na-ZSM-5-Proben zeigen ebenfalls einen Rückgang der Säurezentrendichte. Allerdings geht der Rückgang der Säurezentrendichte an diesen Proben vornehmlich auf die Blockierung von Adsorptionszentren und erst bei höheren Phosphorsäurekonzentrationen auf eine Dealuminierung des Zeolithgitters zurück.
8. Die an phosphorsäuremodifizierten Silicalith-1-Proben beobachtete Zunahme der Säurezentrendichte als auch der Säurestärke weist auf eine gesteigerte Acidität von Silanolgruppen, hervorgerufen durch elektronische Wechselwirkungen zwischen der aufgetragenen Phosphorspezies und oberflächennahen Silanolgruppen, hin.
9. In den FTIR-Spektren von phosphorsäuremodifizierten H-ZSM-5- und Silicalith-1-Proben äußert sich die Wechselwirkung von Silanolgruppen mit der aufgetragenen Phosphorspezies durch die Verschiebung und das Auftreten von charakteristischen Absorptionsbanden. Die Identifizierung von neuen Absorptionsbanden nach der Ammoniakadsorption und deren Zuordnung zu den Si-NH₂-Gruppen in den FTIR-Spektren phosphorsäuremodifizierter H-ZSM-5-Proben bestätigt die Veränderung der Säurestärke von Silanolgruppen.
10. In der heterogen-katalysierten Umsetzung von Glycerol können bei Langzeitversuchen über mehrere Reaktionszyklen ohne Zwischenregenerierung keine stabilen Katalysatoraktivitäten erhalten werden. Erst mit Hilfe der entwickelten zyklischen Zwischenregenerierungsmethode in Luft kann nach jedem Zyklus die Ausgangsaktivität wiederhergestellt und daher eine sehr gute Langzeitstabilität erreicht werden.

11. Die Wirkung von stark aciden Zentren spiegelt sich in der heterogen-katalysierten Umsetzung von Glycerol im Produktspektrum der erhaltenen Flüssig- und Gasphase wider. Aufgrund dessen kann ein Zusammenhang zwischen der Konzentration von stark aciden Zentren und der Tendenz zu kurzkettigen Spaltprodukten abgeleitet werden.
12. Bei der heterogen-katalysierten Umsetzung von Glycerol an Katalysatorproben mit nahezu identischen textuellen und strukturellen Eigenschaften entscheiden die aciden Eigenschaften der Katalysatorproben über den Verlauf der Reaktion und damit über das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten.
13. Von außerordentlicher Bedeutung ist die Erkenntnis, dass Katalysatorproben, die als ein Ergebnis der Phosphorsäuremodifizierung verringerte Porenabmessungen besitzen, in der heterogen-katalysierten Umsetzung von Glycerol eine formselektive Wirkung ausüben können. Die formselektive Wirkung von Katalysatorproben äußert sich darin, dass die Bildung eines sterisch anspruchsvolleren Zwischenproduktes, das durch eine Konkurrenzreaktion gebildet wird, zu Gunsten der Bildung von Acrolein unterdrückt werden kann.

Veröffentlichungen zur Forschungsarbeit (Sonderdrucke im Anhang)

M. Göhlich, K. Räuchle, H. Toufar and W. Reschetilowski, „From biomass to value-added chemicals: Conversion of glycerol over modified zeolites“, DGMK-Conference „Future Feedstocks for Fuels and Chemicals“, DGMK-Tagungsband 2008-3, 209-215.

M. Göhlich, W. Reschetilowski and S. Paasch, „Spectroscopic study of phosphorus modified H-ZSM-5“, Microporous and Mesoporous Materials 142 (2011) 178-183.

M. Bernhard, W. Reschetilowski, „Surface acidity and pore structure effects of phosphorus modified H-ZSM-5 on catalytical dehydration of glycerol“ (in preparation, 2012)

Berichterstatter: M. Bernhard (vormals Göhlich), W. Reschetilowski

Dresden, den 12.08.2012