

Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe: Wie Zeolith-Hohlräume und Porengröße die Produktselektivität bestimmen

Unni Olsbye,* Stian Svelle, Morten Bjørgen, Pablo Beato, Ton V. W. Janssens,
Finn Joensen, Silvia Bordiga und Karl Petter Lillerud

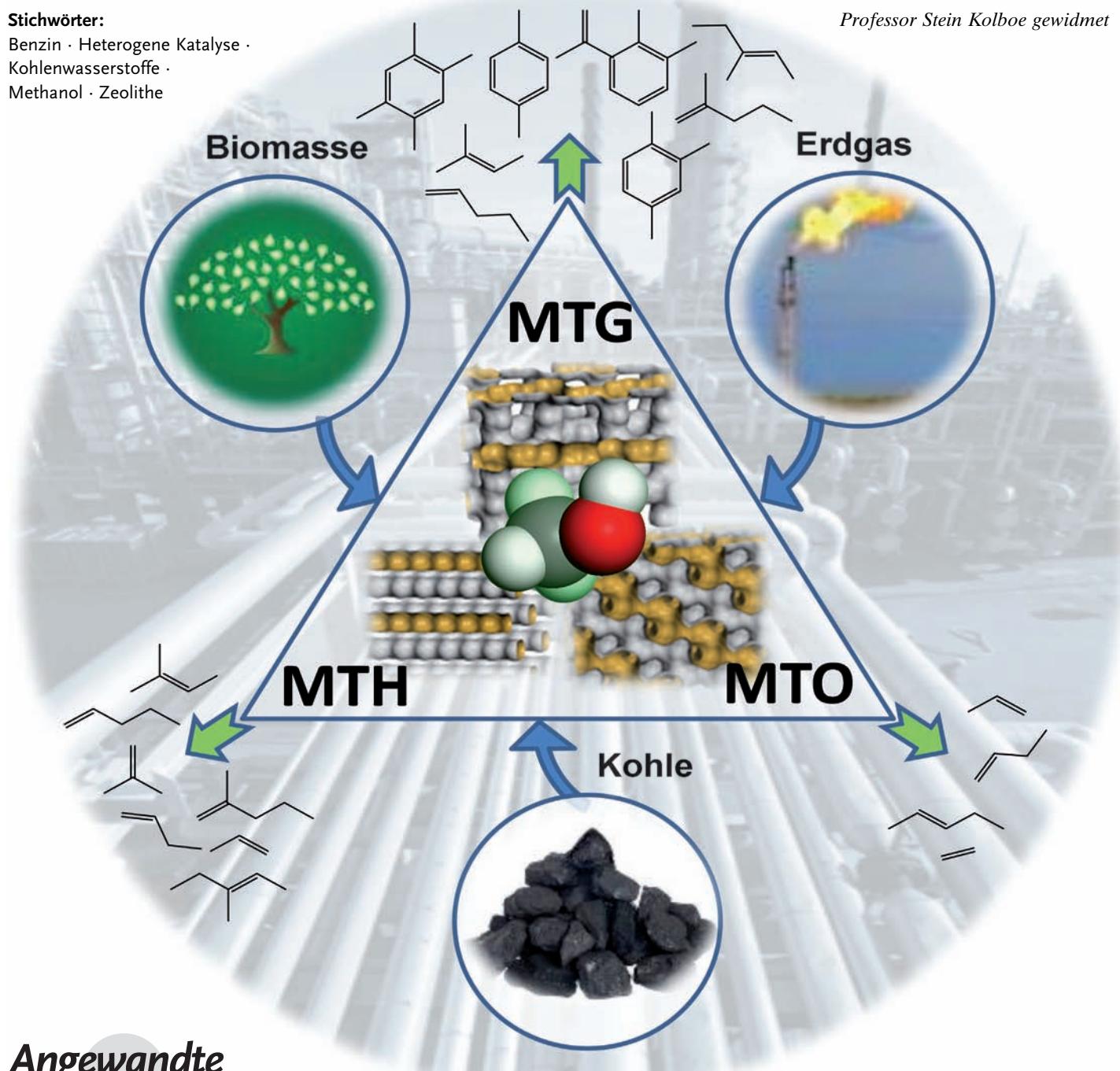
Stichwörter:

Benzin · Heterogene Katalyse ·

Kohlenwasserstoffe ·

Methanol · Zeolithe

Professor Stein Kolboe gewidmet



Flüssige Kohlenwasserstoffe nehmen aufgrund ihrer hohen Energie-dichte und guten Transportfähigkeit eine Schlüsselrolle in der globalen Energieversorgung ein. Eine vergleichbare Bedeutung haben niedere Alkene wie Ethylen und Propylen in der Produktion von Verbrauchsgütern. In einer Gesellschaft der Nach-Erdöl-Zeit wird die Produktion von Kraftstoffen und Alkenen auf alternative Quellen wie Biomasse, Kohle, Erdgas und CO₂ angewiesen sein. Die Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, bekannt als Methanol-to-Hydrocarbons(MTH)-Reaktion, könnte eine zentrale Rolle auf diesem Weg einnehmen, weil je nach Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen gezielt Benzin (Methanol-to-Gasoline, MTG) oder Alkene (Methanol-to-Olefins, MTO) hergestellt werden können. Dieser Aufsatz beschreibt eine Reihe von industriellen MTH-Projekten, die in den letzten Jahren realisiert wurden, sowie den aktuellen Stand der Grundlagenforschung zur Synthese und Anwendung von mikroporösen Materialien für die gezielte Veränderung von Selektivität und Lebensdauer der Katalysatoren.

1. Einleitung

1.1. Industrielle Anwendungen

1.1.1. MTG-Prozess (Methanol to Gasoline)

Anfang der 70er Jahre entdeckten Forscher des Mobil-Konzerns in den USA, dass der Zeolith H-ZSM-5 (der ebenso von Mobil entwickelt wurde) in der Lage ist, Methanol selektiv in Benzin von hoher Oktanzahl umzuwandeln. Diese Entdeckung löste ein enormes Interesse in Industrie und Universitäten aus. Forschung und Entwicklung boomten während der ersten und zweiten Ölkrise in den Jahren 1973 und 1979, und ausgiebige Entwicklungsprogramme wurden ins Leben gerufen,^[1] in denen die MTG-Reaktion vom Labormaßstab bis hin zur Pilotanlage demonstriert wurde. Zusätzlich zu dem ursprünglichen Festbettverfahren wurde ein MTG-Prozess entwickelt, der auf einem Wirbelschichtreaktor basiert, was eine verbesserte Temperaturführung und eine kontinuierliche Regenerierung des Katalysators ermöglicht. Der Festbettreaktorprozess wurde in einem 4-bpd-Maßstab (barrels per day; 1 barrel = 159 Liter) in Paulsboro (USA) demonstriert, während der Fließbettreaktor in den Jahren 1981–1984 in Wesseling (Deutschland) 100 bpd produzierte.

Im Jahre 1985 wurde der MTG-Prozess in Neuseeland in Partnerschaft zwischen dem neuseeländischen Staat und dem Mobil-Konzern kommerzialisiert. Die Anlage wandelte, in einem mehrstufigen Prozess, Erdgas in Benzin um und produzierte bis zu 14500 bpd.^[2,3] Im MTG-Prozess (siehe vereinfachtes Blockdiagramm, Abbildung 1) wird Rohmethanol in einem ersten Reaktor an einem schwach sauren Katalysator (typischerweise auf Aluminiumoxidbasis) dehydriert und in eine Gleichgewichtsmischung aus Methanol, Dimethyl-ether und Wasser überführt, bevor die Reaktionsmischung in einem zweiten Reaktor über H-ZSM-5 in Benzin umgewandelt wird. Im Benzinreaktor reagiert Methanol zu Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlängeverteilung von C₁ bis C₁₁,

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5911
2. Strukturbeschreibung des Katalysators	5913
3. Reaktionsmechanismen	5916
4. Deaktivierung durch Kohlenstoffabscheidung	5923
5. Andere Reaktanten	5927
6. Aktuelle Entwicklungen	5928
7. Zusammenfassung und Ausblick	5929

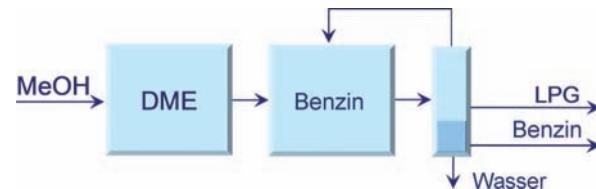


Abbildung 1. Methanol-to-Gasoline(MTG)-Prozess: adiabatischer Dehydrierungsreaktor zur DME-Synthese und parallel geschaltete adiabatische Benzinthesereaktoren. DME = Dimethylether, LPG = Flüssiggas (liquefied petroleum gas).

wobei eine Selektivität hinsichtlich der C₅₊-Fraktion („Benzinfraktion“) von etwa 80 % erreicht wird. Die Reaktion ist stark exotherm (56 kJ mol⁻¹ CH₃OH; 45 kJ mol⁻¹ MeOH-Me₂O-H₂O), und zur Temperaturregulierung werden Nebenprodukte wie leichte Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxide dem adiabatischen Reaktor zurückgeführt, um das Eintrittsgas zu verdünnen. Typische Eingangs- und Ausgangstemperaturen am Reaktor liegen bei 350 bzw. 410°C,

[*] Prof. U. Olsbye, Prof. S. Svelle, Prof. K. P. Lillerud

Department of Chemistry

inGAP Centre of Research based Innovation, University of Oslo

P.O. Box 1033 Blindern, 0315 Oslo (Norwegen)

E-Mail: unni.olsbye@kjemi.uio.no

Homepage: <http://www.ingap.uio.no>

Prof. M. Bjørgen

Department of Chemistry

Norwegian University of Science and Technology

7491 Trondheim (Norwegen)

Dr. P. Beato, Dr. T. V. W. Janssens, F. Joensen

Haldor Topsøe, Nymøllevej 55, 2800 Kgs. Lyngby (Dänemark)

Prof. S. Bordiga

Department of Chemistry, NIS Centre of Excellence

University of Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Turin (Italien)

bei Drücken um 20 bar. Obwohl H-ZSM-5 der bis heute stabilste bekannte Katalysator ist, findet auch bei diesem Zeolith eine langsame Verkokung statt, und er muss deshalb regelmäßig reaktiviert werden, indem der gebildete Koks kontrolliert abgebrannt wird. In der Praxis werden deshalb mehrere Benzinreaktoren parallel geschaltet, um die Reaktoren abwechselnd regenerieren zu können und trotzdem eine kontinuierliche Prozessführung zu gewährleisten.

Das im MTG-Prozess produzierte Benzin besteht aus Alkanen (vorwiegend Isoalkane) und Aromaten (vorwiegend methylsubstituiert) und in geringerem Maße aus Cycloalkanen und Alkenen. Unter den aromatischen Verbindungen stellt das in großen Mengen gebildete 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) wegen seines relativ hohen Schmelzpunkts (79°C) ein Problem dar. Durol ist der höchstmethylierte Aromat, der das Poresystem des ZSM-5 als Produkt verlassen kann. Normalerweise sind bis zu 4% Durol im Benzin akzeptabel, aber in den Kaltgebieten der Erde kann bereits diese geringe Menge die Einspritzanlage des Motors außer Kraft setzen. Möchte man das MTG-Benzin direkt als Kraftstoff verwenden, muss die hochsiedende Fraktion daher einer Hydroisomerierung bzw. Transalkylierung unterzogen werden.

Eine Alternative zum MTG-Verfahren bietet der von Haldor Topsøe entwickelte TIGAS-Prozess, der in den 80er Jahren in einer Pilotanlage (ca. 1 Tonne Benzin pro Tag) in Houston (USA) demonstriert wurde.^[4] Der Prozess ist schematisch in Abbildung 2 wiedergegeben und basiert auf einer kombinierten Synthese von Methanol und Dimethylether, ohne die intermediäre Isolierung von Methanol. Die Synergie

von Methanol- und Dimethylether-Synthese ermöglicht einen höheren CO-Umsatz, da das gebildete Methanol durch die Dehydratisierung aus der Gleichgewichtsmischung entfernt wird und thermodynamisch bei einem Reaktordurchgang eine beträchtlich höhere Ausbeute erreicht werden kann. Somit umgeht man eine Umsatzlimitierung durch das chemische Gleichgewicht der Methanolsynthese, wodurch der Rückführungsstrom von nicht-umgesetztem Synthesegas verringert wird. Darüber hinaus wird die Effektivität des Prozesses durch die Vermeidung von Methanol-Kondensation und (Wieder-)Verdampfung gesteigert.

Allerdings fielen die Rohölpreise kurz nach der Inbetriebnahme der MTG-Anlage in Neuseeland auf 10–20 \$/bbl und stiegen erst nach über 10 Jahren wieder langsam an. Der Betrieb des MTG-Teils der Anlage wurde infolgedessen Mitte der 90er Jahre eingestellt, und es wurde nur noch Methanol produziert. Seitdem jedoch die Ölpreise, insbesondere in den letzten 10 Jahren, einen rasanten Aufwärtstrend erlebt haben, ist das Interesse an synthetischen Kraftstoffen wieder enorm gestiegen, sodass eine Reihe neuer Projekte auf den Weg gebracht wurden, vor allem in China und den USA. Mitte 2009 startete in der Provinz Shanxi in China eine MTG-Pilotanlage mit einer Kapazität von 100 Kilotonnen pro Jahr. Kleinere Anlagen zu Demonstrationszwecken wurden gebaut, um neue, leicht modifizierte MTG-Prozesse zu testen, wie beispielsweise in Freiberg (Deutschland) den STF(Syngas-to-Fuels)-Prozess der Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH oder eine chinesische MTG-Variante des Shanxi Coal Institute in China. Eine grüne Version des TIGAS-Prozesses, basierend auf Biomassevergasung („wood-to-gasoline“), wird derzeit in den USA im Pilotmaßstab gebaut.^[5]

1.1.2. MOGD-Prozess (*Mobil Olefin to Gasoline and Distillate*)

Die Selektivität zu leichten Alkenen kann signifikant erhöht werden, indem man die Bedingungen des MTG-Prozesses hin zu niedrigen Drücken (kinetischer Effekt) und hohen Temperaturen (teils thermodynamischer Effekt) verschiebt. Solche Bedingungen wurden von Mobil schon im Wirbelschichtreaktor in Wesseling in den 80er Jahren getestet und ermöglichen die Herstellung von leichten Alkenen als Primärprodukt, mit Benzin als Nebenprodukt. Dieses Konzept wurde später weiterverfolgt und durch eine in Serie geschaltete Alken-Oligomerisation ergänzt, wodurch ein sehr flexibler Prozess zur gleichzeitigen Herstellung von synthetischem Dieseltreibstoff entstand.^[6] Ein Schema des MOGD-Prozesses ist in Abbildung 3 dargestellt.

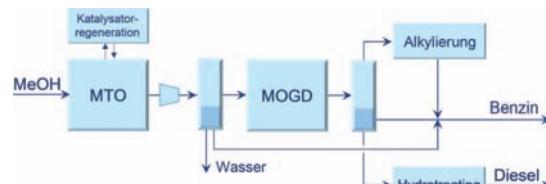


Abbildung 3. MOGD-Prozess (*Mobil Olefins to Gasoline and Distillate*): Alkensynthese im Fließbettreaktor (H-ZSM-5) mit kontinuierlicher Regenerierung und parallel geschaltete Festbettreaktoren zur Benzin- und Dieselsynthese.

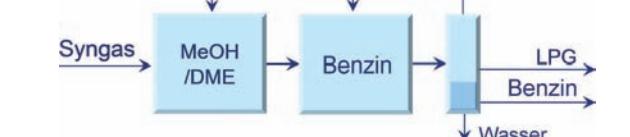


Abbildung 2. Syngas-to-Gasoline-Prozess: Topsøe integrated gasoline synthesis (TIGAS). Wassergekühlter MeOH/DME-Reaktor und parallel geschaltete adiabatische Benzinreaktoren.



Die Autoren (von links nach rechts): Oben: M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen. Unten: S. Svelle, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga.

1.1.3. MTO-Prozess (Methanol to Olefins)

Forscher der Union Carbide Gesellschaft (später UOP) entdeckten, dass die Selektivität zu leichten Alkenen deutlich gesteigert werden kann, wenn statt ZSM-5 das Silicoaluminophosphat H-SAPO-34 als Katalysator verwendet wird. Die Struktur des H-SAPO-34 ist isomorph zu der des natürlich vorkommenden Minerals Chabasit und der des synthetischen Zeolith SSZ-13. Alle drei Materialien besitzen CHA-Topologie bestehend aus relativ großen Hohlräumen, die durch kleinere Achtring-Kanäle (aus 8 sauerstoffverbrückten Si-Atomen) zu einem dreidimensionalen Netzwerk aufgebaut sind. Die Porengröße verhindert, dass größere Moleküle aus den Hohlräumen entweichen können, was eine Produktselektivität zu leichten Alkenen (Ethylen/Propylen) von über 80% bewirkt. Zusätzlich kann die Selektivität zu Propylen (gegenüber Ethylen) durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gezielt gesteigert werden. Der Nachteil der kleineren Porengröße des H-SAPO-34 (gegenüber ZSM-5) ist, dass die großen Hohlräume relativ schnell verkoken und somit eine beschleunigte Deaktivierung des Katalysators resultiert. In den 90er Jahren entwickelten UOP und Norsk Hydro (inzwischen INEOS) den auf H-SAPO-34 basierenden Methanol-to-Olefins(MTO)-Prozess. Die Reaktion wird bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt, der eine optimale Temperaturkontrolle und kontinuierliche Regenerierung des Katalysators erlaubt.^[7] Eine Weiterentwicklung des MTO-Prozesses wurde 2009 in einer semikommerziellen Demoanlage (3600 Jahrestonnen) in Feluy, Belgien realisiert. Der Prozess kombiniert die MTO-Reaktion mit dem von Total Petrochemicals und UOP entwickelten Olefin-Cracking-Prozess (OCP)^[8] und steigert die Ethylen/Propylen-Selektivität durch katalytisches Spalten der als Nebenprodukt gebildeten höheren Olefine (Abbildung 4). Der Bau einer kommerziellen Anlage (295000 Jahrestonnen) in Nanjing, China wurde 2011 angekündigt.

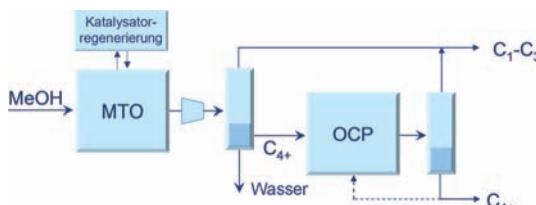


Abbildung 4. Methanol-to-Olefins(MTO)-Fließbettprozess (SAPO-34) von UOP/INEOS, kombiniert mit dem Olefin-Cracking-Prozess von UOP/Total.

H-SAPO-34 dient ebenfalls als Katalysator in einem MTO-ähnlichen Prozess, der am Dalian-Institut für Chemische Physik (China) entwickelt wurde.^[9] In dem sogenannten DMTO-Prozess wird ebenso ein Wirbelschichtreaktor verwendet, jedoch wird im Unterschied zum klassischen MTO-Prozess die Fraktion der höheren Alkene (C_{4+}) rückgeführt, um eine Maximierung der Ethylen- und Propylen-Produktivität zu bewirken. Im Jahr 2010 wurde in Baotou, China mit

dem Bau einer für 600 000 Jahrestonnen (Ethylen + Propylen) ausgelegten Anlage begonnen.

Parallel zu den Bemühungen vieler Firmen, die hohe Alkenselektivität des H-SAPO-34 zur Entwicklung eines MTO-Prozesses zu nutzen, verfolgte Lurgi eine Weiterentwicklung des zuerst entdeckten H-ZSM-5-Katalysators, mit dem Ziel einer Maximierung der Propylen-Ausbeute. Diese Bemühungen führten zu einem eigenen Methanol-to-Propylene(MTP)-Prozess, in dem unerwünschte Nebenprodukte wie Ethylen, Butylen und höhere Alkene in den MTO-Reaktor rückgeführt werden (Abbildung 5).^[10] Eine MTP-

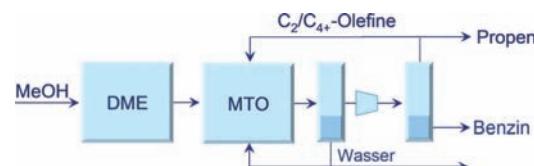


Abbildung 5. MTP-Prozess (Lurgi): Adiabatischer Dehydrierungsreaktor zur DME-Synthese und parallel geschaltete adiabatische Reaktoren mit Möglichkeit zur intermEDIären Einspeisung (Temperaturkontrolle) und Produktrückführung.

Anlage besteht aus mehreren parallel geschalteten Festbettreaktoren, die im Wechsel regeneriert werden können, um einen kontinuierlichen Prozess zu gewährleisten. Methanol und rückgeführte Produkte werden entlang der Festbettreaktoren auf unterschiedlichen Höhen eingelassen, um die Temperatur optimal kontrollieren zu können. Durch die Rückführung von C_2 - und C_4+ -Alkenen kann die Temperatur der stark exothermen Reaktion gesenkt werden. Zusätzlich rückgeführter kondensierter Wasserdampf fungiert als Verdünnung und erhöht gleichzeitig die Alkenselektivität. Der Druck im MTP-Reaktor ist nahe Atmosphärendruck bei Temperaturen um 460–480 °C. Die erste kommerzielle MTP-Anlage wurde 2010 in China angefahren und ist für eine Kapazität von 500 000 Jahrestonnen Propylen ausgelegt, wobei gleichzeitig 185 000 Jahrestonnen Benzin als Nebenprodukt anfallen.

2. Strukturbeschreibung des Katalysators

Ogleich H-SAPO-34 und H-ZSM-5 die beiden einzigen industriell genutzten MTH-Katalysatoren sind, ist die Anzahl der getesteten unterschiedlichen Strukturen sehr umfangreich. In den letzten vier Jahrzehnten wurden Materialien mit unterschiedlichsten Topologien (Netzwerke bestehend aus Kanälen und Hohlräumen unterschiedlicher Größe), Zusammensetzungen (Anzahl und Verteilung von sauren Zentren und Defekten) und Morphologien (Kristallitgröße, Mikro- und Mesoporosität) hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität in der MTH-Reaktion untersucht. Eine Auswahl repräsentativer Materialien wird im Folgenden behandelt. Eine Liste dieser Materialien, einschließlich einiger für die MTH-Reaktion wichtiger Eigenschaften, ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Für eine detaillierte Beschreibung der je-

Tabelle 1: Zusammenfassung der in diesem Aufsatz behandelten Topologien und Materialien.

Topologie	Material	Kanal-Struktur	Zusammensetzung
BEA	beta	3D, 12-Ring	Si/Al = 8–25
AFI	SAPO-5	1D, 12-Ring	Al(50)P(34)Si(16)
MFI	ZSM-5	3D, 10-Ring	Si/Al = 10–∞
MEL	ZSM-11	3D, 10-Ring	Si/Al = 10–∞
TUN	TNU-9	3D, 10-Ring	Si/Al = 20
IMF	IM-5	2D–3D, 10-Ring	Si/Al = 9–16
FER	ZSM-35	2D, 10-Ring	Si/Al = 5–∞
TON	ZSM-22	1D, 10-Ring	Si/Al = 30
MTT	ZSM-23	1D, 10-Ring	Si/Al = 23
CHA	H-SAPO-34	3D, 8-Ring	Al(50)P(30–45)Si(20–5)
	SSZ-13		Si/Al = 12
ERI	UZM-12	3D, 8-Ring	Si/Al = 6
LTA	UZM-9	3D, 8-Ring	Si/Al = 3.5–6
UFI	UZM-5	2D, 8-Ring	Si/Al = 5–12
RTH	RUB-13	2D, 8-Ring ^[a]	Si/Al = 90

[a] Eigentlich 1D aufgrund der elliptischen Fenster in [001]-Richtung.

weiligen Topologien verweisen wir auf die Datenbank der International Zeolite Association (IZA).^[11]

Ihren großen Erfolg auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse verdanken die Zeolithe ihrer Formselektivität. Die Porengröße eines Zeolithen definiert ein geometrisches Fenster für Moleküle, was die Produktselektivität von zeolithkatalysierten Reaktionen leicht erklärt. Eine einfache Klassifizierung der Zeolithe beruht daher auf der Anzahl der T-Atome (wobei T für Tetraeder steht und typischerweise ein Si-Atom impliziert), welche die Porengrößen definieren, wobei 12-, 10- und 8-Ring-Fenster (mit Öffnungen von 7, 5.5 bzw. 4 Å) am häufigsten vorkommen. In der MTH-Reaktion gehen die organischen Zwischenstufen mit dem anorganischen Wirtnetzwerk eine Symbiose ein und werden zu den eigentlichen aktiven Zentren der Reaktion (Abschnitt 3.2). Die Größe der organischen Zwischenstufen kann dabei die Fenstergöße zu den Kanälen übersteigen, was dazu führt, dass sie in den Hohlräumen der Struktur eingeschlossen werden. Form und Volumen des internen Netzwerks aus Hohlräumen und Kanälen ist daher von außerordentlicher Wichtigkeit, jedoch nicht einfach in Zahlen auszudrücken. Abbildung 6 vergleicht die zwei meistuntersuchten Topolo-

gien MFI und CHA. Während in der MFI-Topologie die größten Hohlräume an den Schnittstellen der senkrecht zueinander verlaufenden 10-Ring-Kanäle entstehen, ist die CHA-Topologie aus wohldefinierten voluminösen Hohlräumen aufgebaut, welche über schmale 8-Ring-Kanäle miteinander verbunden sind. Im Unterschied zu diesen beiden 3D-Strukturen weist die TON-Topologie überhaupt keine Hohlräume auf, sondern besteht ausschließlich aus eindimensionalen 10-Ring-Kanälen (Abbildung 7). Die Auswirkungen der unterschiedlichen Topologien auf die Produktselektivität sind erheblich und werden in Abschnitt 4.2 behandelt.

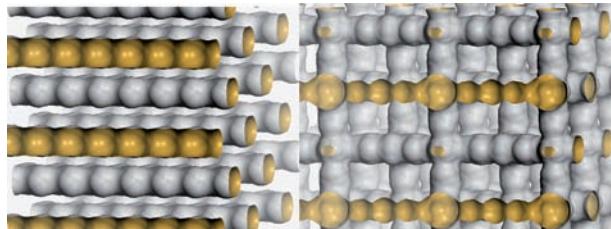


Abbildung 7. Vergleich der inneren Oberflächen von H-ZSM-22 (links) und H-ZSM-5 (rechts). Beide Porenstrukturen sind aus 10-Ringen aufgebaut, wobei durch die Verknüpfungen der senkrecht zueinander verlaufenden Kanäle in H-ZSM-5 leicht größere Hohlräume entstehen.

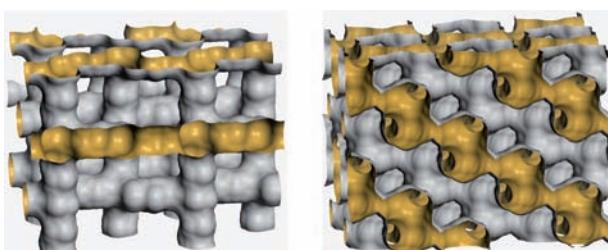


Abbildung 6. Form und Verknüpfung der inneren Oberfläche der beiden industriell genutzten Zeolithe, H-ZSM-5 (links) und H-SAPO-34 (rechts). Beide Materialien haben eine dreidimensionale Porenstruktur, deren charakteristische Formen sich aber stark voneinander unterscheiden. Die Form der Poren von H-ZSM-5 kann man als senkrecht miteinander verknüpfte zylindrische Röhren beschreiben, während bei H-SAPO-34 der Durchmesser der Röhren kleiner ist, diese jedoch durch große Hohlräume miteinander verknüpft sind.

Alle aktiven Katalysatoren zeichnen sich durch eine mittlere bis starke Brønsted-Acidität aus, die auf die spezifische Verteilung der Hydroxygruppen zurückzuführen ist. Die genaue Kenntnis über Quantität und Qualität der sauren Zentren bildet die Grundlage zum Verständnis von Aktivität und Lebensdauer des Katalysators. Um diese Informationen zu erhalten, hat sich die Anwendung der Festkörper-Infrarot(IR)-Spektroskopie besonders bewährt.^[12–18] Durch die Adsorption basischer Sondenmoleküle von unterschiedlicher Größe können detaillierte Informationen über Anzahl, Position und Acidität der Hydroxygruppen erhalten werden. In Aluminosilicaten absorbieren Hydroxygruppen je nach Acidität und lokaler Umgebung in einem Frequenzbereich von 3800–3600 cm⁻¹. Abbildung 8a zeigt die IR-Spektren einer

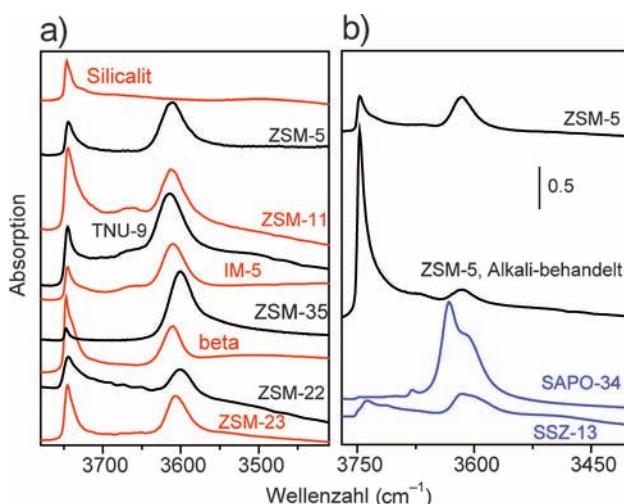


Abbildung 8. IR-Spektren aktiver Zeolithe. a) Von oben nach unten: Silicalit, H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-TNU-9, H-IM-5, H-ZSM-35, H-Beta, H-ZSM-22 und H-ZSM-23. b) Von oben nach unten: H-ZSM-5, Alkali-behandelter H-ZSM-5, H-SAPO-34, H-SSZ-13. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

Reihe von Zeolithen, die zuvor bei 500 °C im Vakuum aktiviert wurden. Alle Materialien zeigen eine komplexe Bande, bestehend aus einer Hauptkomponente mit einem Maximum bei 3745 cm⁻¹ und mehreren kleinen Komponenten, die eine Flanke erzeugen, die sich bis 3700 cm⁻¹ hinzieht. Während sich die Bande bei 3745 cm⁻¹ freischwingenden Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche von Zeolithkristallen zuordnen lässt, weiß man über die niederfrequenten Komponenten, dass es sich um Silanolgruppen handelt, die vorzugsweise in den Mikroporen liegen und durch Si-Fehlstellen (Defekte) erzeugt werden.

Erst kürzlich konnte eine direkte Beziehung zwischen der Deaktivierungsgeschwindigkeit und den internen Silanolgruppen hergestellt werden (Abschnitt 6.1).^[19–21] Eine weitere charakteristische IR-Bande saurer Zeolithe ist im Bereich von 3616–3605 cm⁻¹ zu finden (Abbildung 8). Diese Bande ist den ν(OH)-Normalschwingungen der Brønsted-Zentren zugeordnet. Mit anderen Worten handelt es sich um die Strettschwingungen zwischen H⁺-Ionen und dem negativ geladenen Netzwerk, das durch die Einbringung von Al in das neutrale Silicatgitter entsteht. Die Intensität der Bande ist demzufolge proportional zur Menge des im Netzwerk vorhandenen Al und damit zur Menge der Brønsted-sauren Zentren im Zeolith. Bei einigen Zeolithen kann man eine Aufspaltung der Brønsted-Bande beobachten, was auf die Al-Besetzung stark unterschiedlicher kristallographischer Positionen zurückzuführen ist. Eine normalerweise weniger stark ausgeprägte IR-Bande um 3665 cm⁻¹ wird Hydroxygruppen zugeordnet, die an Al-Zentren koordinieren, welche nicht vollständig in das Zeolithgerüst eingebaut sind (und somit Lewis-Acidität besitzen). Bei Zeolithen mit geringem Al-Gehalt wird oft eine breite Bande bei etwa 3500 cm⁻¹ beobachtet, die durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen einer Vielzahl interner Silanolgruppen hervorgerufen wird. Derartige Wechselwirkungen von Silanolgruppen

können an ausgedehnten Kristalldefekten, wie beispielsweise Stufenversetzungen oder Schraubenversetzungen entstehen und sind im Zeolith Beta, welcher aus zwei polymorphen Strukturen aufgebaut ist, stark ausgeprägt.^[14]

Wie schon zuvor erwähnt, ermöglicht die IR-Spektroskopie die Bestimmung von Stärke und Zugänglichkeit der sauren Zentren, indem man die Wechselwirkung zwischen Sondenmolekülen und Zeolithoberfläche untersucht. Dabei hat sich vor allem die Adsorption von CO bei Temperaturen um –196 °C (Flüssigstickstoff) bewährt. So konnte mittels CO-Adsorption festgestellt werden, dass die sauren Zentren der meisten untersuchten Strukturen eine sehr ähnliche Säurestärke haben.^[18]

Eine Methode, um die Verteilung der Hydroxygruppen in einem Material zu modifizieren, bietet die postsynthetische Behandlung mit Basen, wodurch es zur partiellen Hydrolyse von Si-O-Si-Bindungen kommt.^[19,22] Die alkalibehandelten Materialien zeichnen sich durch eine deutlich verlängerte Lebensdauer aus. Anhand kombinierter spektroskopischer Methoden (vor allem NMR- und IR-Spektroskopie) wurde versucht, eine Beziehung zwischen Hydroxygruppenverteilung und katalytischen Eigenschaften herzustellen.^[20–22] Abbildung 8 zeigt den Vergleich der IR-Spektren eines H-ZSM-5-Katalysators vor (a) und nach Alkalibehandlung (b). Die Behandlung bewirkt eine Abnahme der stark sauren Brønsted-Zentren (3612 cm⁻¹), bei gleichzeitiger Zunahme der freien externen Silanolgruppen (3745 cm⁻¹) und einer Abnahme der Komponente bei 3726 cm⁻¹, welche isolierten inneren Silanolgruppen zugeordnet ist.

Die charakteristische Verteilung der Hydroxygruppen kann auch in Materialien gleicher Topologie stark variieren, wenn sie eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen, wie beispielsweise H-SAPO-34 und H-SSZ-13.^[15,17] IR-Spektren von H-SAPO-34 und H-SSZ-13 sind in Abbildung 8b wiedergegeben und belegen, wie stark sich die Oberflächen beider Materialien unterscheiden. H-SAPO-34 ist durch eine sehr niedrige Konzentration von externen Hydroxygruppen (Al-OH, P-OH und Si-OH) charakterisiert, während H-SSZ-13 eine reiche Vielfalt freier Silanolgruppen aufweist, erkennbar durch eine komplexe Bande, die sich von 3750 bis 3700 cm⁻¹ erstreckt. Statt nur einer charakteristischen Bande für die Brønsted-Zentren (wie im H-ZSM-5) zeigen beide Materialien deutliche Dubletts: für H-SAPO-34 bei 3627 cm⁻¹ und 3603 cm⁻¹ und für H-SSZ-13 bei 3616 cm⁻¹ und 3584 cm⁻¹. Beide Dubletts sind für Sondenmoleküle zugänglich. Deutlich unterschiedliche Verschiebungen konnten bei der Adsorption von CO beobachtet werden, was auf die unterschiedliche Säurestärke von H-SAPO-34 und H-SSZ-13 zurückzuführen ist ($\Delta\nu_{\text{OH}} = -270$ und -314 cm^{-1}).^[23] Durch die Wechselwirkung mit CO verschieben sich die hoch- und niederfrequenten Banden und generieren eine einzige niederfrequente Bande, was eine im Wesentlichen gleichwertige Säurestärke suggeriert. Wenn stattdessen H₂ als Sondenmolekül bei 15 K adsorbiert wird, werden zwei Maxima und somit unterschiedliche Säurestärken unterschieden, was die hohe Empfindlichkeit dieser Methode belegt.^[13,15,17]

3. Reaktionsmechanismen

Seit mehr als 30 Jahren bilden mechanistische Studien den Kern der MTH-Forschung. Mehrere Übersichtsartikel, die sich umfassend mit diesem Gebiet befassen und die frühen Forschungen zu diesem Thema abdecken, finden sich in der Literatur.^[24–27] Ein kurzer Überblick wird im folgenden Abschnitt gegeben.

Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher experimenteller Techniken, die Informationen über den Mechanismus von heterogen katalysierten Reaktionen liefern können. Für die MTH-Reaktion besteht die Herausforderung primär darin, gleichzeitig Informationen über die entweichenden Gasphasenprodukte und die Zwischenprodukte zu erhalten, welche in unterschiedlichem Maße in den Poren bzw. Hohlräumen des Katalysators eingeschlossen sind.

Von einem praktischen Standpunkt aus gesehen, sind kinetische Daten im Prinzip relativ einfach zu messen, wenn grundlegende chromatographische Methoden und ein wohldefinierter Reaktoraufbau vorliegen. Es zeigt sich jedoch (Abschnitt 3.2), dass die beobachteten kinetischen Phänomene nicht ohne weiteres Aufschluss über die der MTH-Reaktion zugrundeliegenden mechanistischen Details bieten, sondern vielmehr eine differenzierte Analyse erfordern. Das komplexe Reaktionsnetzwerk und die unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte erfordern besondere Aufmerksamkeit im Hinblick auf experimentelles Design, um die verschiedenen möglichen Reaktionspfade unterscheiden zu können.

Die Isotopenmarkierung hat sich allgemein als eine leistungsstarke Methode erwiesen, um Reaktionsmechanismen aufzuklären, was auch auf die MTH-Reaktion zutrifft. Zwei unterschiedliche Versuchsprotokolle wurden besonders erfolgreich angewendet. Die Reaktion von ¹³C-Methanol mit unterschiedlichen nicht-markierten Kohlenwasserstoffen wurde häufig angewendet, um die Reaktivität letzterer und ihre mögliche Rolle als Zwischenprodukte zu untersuchen.

Andererseits haben transiente Messungen, die auf einem abrupten Wechsel zwischen herkömmlichem ¹²C- und ¹³C-Methanol beruhen, Erkenntnisse darüber geliefert, welche Spezies tatsächlich als reaktive Zwischenstufen fungieren und welche nur reine Zuschauer sind. Die Methode erlaubt es, Informationen über primäre und sekundäre Produkte zu erhalten, ohne Störung der Reaktion durch die Einbeziehung anderer Reaktanten als Methanol. Vereinzelt wurden auch H/D-Austauschreaktionen angewendet.^[28,29]

Wie schon erwähnt, werden viele der angenommenen Zwischenprodukte aufgrund ihrer sperrigen Natur und der mikroporösen Beschaffenheit der zeolithischen Katalysatoren in den Poren eingeschlossen. Guisnet et al. haben ein Verfahren eingeführt, um diese Strukturen detailliert untersuchen zu können.^[30] Nach dem thermischen Quenching der Reaktion wird das anorganische Netzwerk des Katalysators in Flussäure aufgelöst und die aufgeschlossenen organischen Moleküle mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert, welche dann (meist mittels GC-MS) analysiert werden können. Durch diese Methode konnte die exakte Struktur der in den Katalysatorporen enthaltenen Kohlenwasserstoffmoleküle, die sich während der MTH-Reaktion bilden, auf-

geklärt werden. Wird die Methode mit der Isotopenmarkierung kombiniert, können detaillierte Informationen über die Reaktivität der Moleküle erhalten werden.

Spektroskopische Methoden wurden vor allem angewendet, um die unterschiedlichen reaktiven Zentren des Katalysators vor der Reaktion zu identifizieren (Abschnitt 2) und um deren Wechselwirkung untereinander sowie mit Methanol, Zwischen- und Endprodukten zu untersuchen. Schwingungsspektroskopie (FTIR und Raman) und Festkörper-NMR-Spektroskopie erwiesen sich zu diesem Zweck als besonders nützlich, während die UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion hauptsächlich zur Untersuchung der zur Deaktivierung beitragenden Spezies eingesetzt wurde. Ein klarer Vorteil der spektroskopischen Techniken gegenüber dem Flussäureaufschluss besteht darin, dass erstere als *in situ*-Methoden angewendet werden können.

Schließlich sind computergestützte Methoden wesentlich ausgereifter als zuvor und ermöglichen es nunmehr in günstigen Fällen, die kinetischen Parameter und Reaktionsgeschwindigkeiten mit annähernd chemischer Genauigkeit vorauszusagen.^[31,32] Zudem erleichtern sie die Interpretation der spektroskopischen Ergebnisse. Ein Vorteil gegenüber dem Experiment besteht ferner in der Möglichkeit der gezielten Wahl der Reaktionsschritte und Festlegung der Eigenschaften, ohne störende Einflüsse durch andere Reaktionen oder die Anwesenheit mehrerer Spezies zur gleichen Zeit.

3.1. Vorarbeiten: Etappen auf dem Weg zum Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus

Unmengen an Forschungsarbeit wurde bereits zur Aufklärung des Mechanismus der MTH-Reaktion geleistet. Einführende Untersuchungen legten den Schwerpunkt auf die Erforschung möglicher Routen für die Bildung erster C-C-Bindungen aus C₁-Einheiten, z.B. Methanol oder Dimethylether. Mehr als 20 mögliche Mechanismen wurden in Erwägung gezogen, hinzu kam eine Vielzahl reaktiver Zwischenprodukte, wie z.B. Oxonium-ylide,^[33–35] Carbokationen,^[36,37] Carbene^[38–40] und freie Radikale.^[41,42] Diese Vorschläge wurden jedoch experimentell nur wenig belegt,^[27,43] und theoretische Methoden scheiterten an oft unüberwindbar hohen Energiebarrieren.^[44–48]

Das Problem der C-C-Bindung direkt aus Methanol wurde von Song et al. studiert.^[49] Bei der Verwendung von Edukten, Trägergasen und Katalysatoren, die gründlich von C-C-Bindungen enthaltenden Verunreinigungen gereinigt waren, verringerte sich die Eingangsgeschwindigkeit des Methanolumsatzes um mehrere Größenordnungen.

So scheint es offensichtlich, dass die direkte Bildung von C-C-Bindungen aus C₁-Einheiten keine Rolle für den Umsatz im stationären Zustand spielt und ebensowenig für die beobachtete Induktionszeit verantwortlich ist. Direkte C-C-Verknüpfungen sind wahrscheinlich immer von sehr viel schneller ablaufenden Nebenreaktionen des Methanols mit Kohlenwasserstoffverunreinigungen aus verschiedenen Quellen überschattet. Somit sind mögliche Bildungsrouten

direkter C-C-Bindungen wohl von geringer praktischer Bedeutung, bleiben aber eine fesselnde Frage.^[50–55]

Einige Eigenschaften der MTH-Reaktion wurden bereits früh beschrieben. So ist diese in einer Weise autokatalytisch,^[1,36,56] dass die Anwesenheit kleiner Produktmengen zu einer erhöhten Umsatzgeschwindigkeit führt, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. In diesem Zusammenhang wird oft eine Induktionszeit beobachtet,^[35,51,57,58] in welcher der Methanolumsatz zunimmt. Dessau (Fa. Mobil) beschrieb es 1986 so: „Wo die ersten Alkene herstammen, ist analog der Frage wo die ersten Peroxide in einer autoxidanten Reaktion herkommen.“^[59] Folge hiervon war Dessaus Gedanke einer indirekten Reaktion aus nachgeschalteter Methylierung und Aufspaltung (Cracking).^[59,60] Nachdem die erforderlichen Alkene während einer Einführungsphase gebildet worden sind, werden Ethen und höhere Alkene durch wiederholte Methylierung, Oligomerisierung und Aufspaltung produziert. Aromaten und Alkane sind dabei Endprodukte der Cyclisierung und des Wasserstofftransfers (Aromatisierung).^[24]

Als Alternative zu diesem auf Alkenen basierenden Modell besteht die Möglichkeit, Aromaten und andere ungesättigte cyclische Spezies als aktive Komponenten einer indirekten Alkenbildung ins Auge zu fassen. Dieser Weg wird als Hydrocarbon-Pool- oder Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus bezeichnet. Der entscheidende Einfluss von Aromaten auf die MTH-Reaktion wurde erstmals von Mole und Mitarbeitern bemerkt.^[61,62] Es wurde beobachtet, dass eine kleine Zugabe von Toluol oder *p*-Xylol zu einer gesteigerten Methanolumsatzgeschwindigkeit führte; dieser Effekt wurde als aromatische Cokatalyse bezeichnet.

Dass sowohl Ethen als auch Propen nur geringe Reaktivität bei einer Coreaktion mit Methanol über H-SAPO-34 aufweisen, konnten Dahl und Kolboe mithilfe der Isotopenmarkierung aufzeigen.^[63–65] Die meisten Produkte entstanden ausschließlich aus Methanol, während die Alkene grundsätzlich inert waren. Jedoch zeigten spätere Studien, dass Propen eine höhere Reaktivität aufweist, wenn statt SAPO-34 ein H-ZSM-5-Katalysator verwendet wird.^[66,67] Die geringe Reaktivität der Alkene in H-SAPO-34 führten Dahl und Kolboe zur Formulierung des Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus, wie er in Abbildung 9 dargestellt ist. Es wurde angenommen, dass der Kohlenwasserstoffpool, mit einer ursprünglich angegebenen Stöchiometrie von $-(CH_2)_n-$, ein Adsorbat repräsentiert, das viele gemeinsame Charakteristiken mit gewöhnlichem Koks aufweist und weniger Wasser-

stoff enthält, als angegeben. Die chemische Struktur des Pools wurde nicht näher spezifiziert.^[63–65]

Durch die Reaktion von Methanol mit Benzol oder Toluol wurde festgestellt, dass ein Aren oder ein Arenderivat bei der Bildung von Propen gänzlich oder zu einem wesentlichen Teil beteiligt ist.^[68] Arstad und Kolboe untersuchten die Stabilität der Spezies, welche während des Methanolumsatzes in den Hohlräumen von H-SAPO-34 eingeschlossen sind. Ihre Ergebnisse bekräftigen die Annahme, dass Methylbenzole Schlüsselkomponenten des Kohlenwasserstoffpools sind.^[69,70] Ebenso wurden Methylbenzole in den parallelen Untersuchungen von Haw und Mitarbeitern als die organischen Reaktionszentren der MTH-Katalyse an H-SAPO-34-Katalysatoren identifiziert,^[71–75] was mit den Befunden von Arstad und Kolboe übereinstimmte.^[69,70]

Die Untersuchungen wurden auf den Zeolithen H-beta und somit auf ein mikroporöses Material mit deutlich größeren Hohlräumen ausgedehnt. Dabei wurde die Reaktivität von verschiedenen Polymethylbenzolen und Butylbenzolisomeren untersucht.^[76,77] Durch Festkörper-NMR-Spektroskopie an einem H-ZSM-5-Katalysator fanden Haw und Mitarbeiter heraus, dass auch methylierte Cyclopentenyl-Kationen als Reaktionszentren für die Alkenbildung in der MTH-Reaktion fungieren können.^[78–81] Bjørgen et al. identifizierten das Heptamethylbenzenium-Kation als wichtiges Zwischenprodukt, indem sie die Reaktivität von Polymethylbenzolen über dem großporigen H-beta untersuchten.^[82–85]

Es scheint soweit klar, dass Methylbenzole und ihre protonierten Gegenstücke (oder andere cyclische Spezies) zentrale Zwischenprodukte für die Alkenbildung in der MTH-Reaktion sind. Fraglich ist aber, wie die Alkene von diesen Spezies gebildet werden. Dazu existieren zwei Hypothesen, das Abschälmodell („paring“) und das Seitenkettenmethylierungsmodell. Abbildung 10 (links) zeigt das Abschälmodell, das auf einem 1961 von Sullivan et al. vorgestellten, ähnlichen mechanistischen Modell beruht. Das ursprüngliche Modell diente der Rationalisierung der Produktverteilung, die man bei der Reaktion von Hexamethylbenzol über einem auf $SiO_2-Al_2O_3$ -Träger immobilisierten difunktionellen Nickelsulfid-Katalysator oder über einem reinen $SiO_2-Al_2O_3$ -Träger beobachtete.^[86]

Der Begriff „Abschäl“ bezieht sich auf einen Prozess, bei dem Methylgruppen vom Methylbenzol durch Ringkontraktion als Alkene abgetrennt werden. Ein direkter Nachweis von Reaktionen des Abschältyps gelang bei der massenspektrometrischen Untersuchung der unimolekularen Zersetzung von protonierten Methylbenzolen.^[87,88] Die Alternative zum Abschälmodell ist das von Mole und Mitarbeitern^[61,62] vorgeschlagene und später von Haw et al. verfeinerte^[76,77] Seitenkettenmethylierungsmodell, das in Abbildung 10 (rechts) für die Propenbildung dargestellt ist. Ethen- und Isobutenbildung laufen analog ab, wobei jeweils nur eine oder drei Deprotonierungs-/Methylierungsstufen stattfinden. Spektroskopische Belege für die Seitenkettenmethylierung an H-ZSM-5 Katalysatoren wurden von Hunger et al. vorgelegt,^[89] die sich ebenfalls der In-situ-NMR-Methode bedienten, um verschiedene Aspekte der MTH-Chemie zu untersuchen.^[90–94] Ferner sollte angeführt werden, dass ein höheres Homolog des Heptamethylbenzeniumions, das gemi-

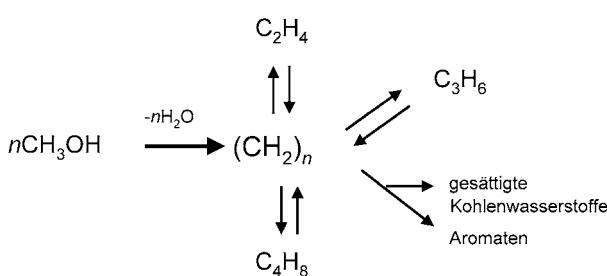


Abbildung 9. Hydrocarbon-Pool-Mechanismus, wie ursprünglich von Dahl und Kolboe vorgeschlagen. Aus Lit. [63–65].

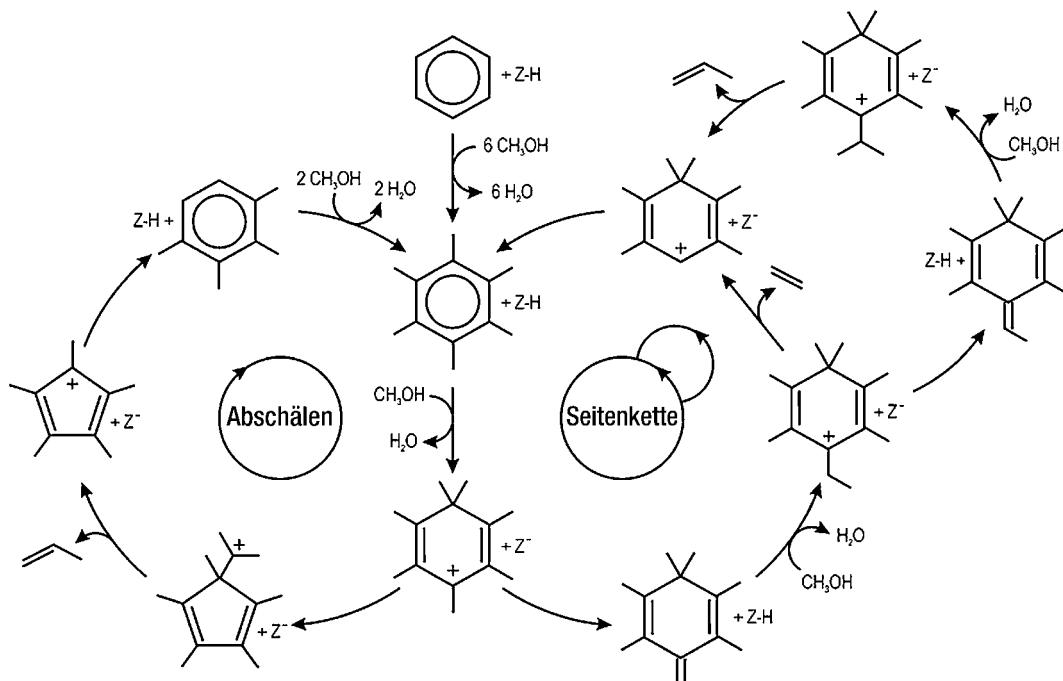


Abbildung 10. Reaktionssequenzen des Abschäl- und des Seitenkettenmechanismus in der MTH-Katalyse. Aus Lit. [120].

nale Dimethylisomer des Pentamethylbenzeniumions, im H-ZSM-5-Zeolithen experimentell nachgewiesen wurde.^[95]

3.2. Aktuelle Entwicklungen im mechanistischen Verständnis der MTH-Reaktion

3.2.1. Kinetik und Autokatalyse

In den späten 70er und frühen 80er Jahren erkannte man, dass die durch H-ZSM-5 katalysierten Umsetzung von Methanol in Kohlenwasserstoffe einem autokatalytischen Mechanismus folgt (MTH).^[36,56] Der autokatalytische Effekt, bei einer typischen Prozesstemperatur von 350 °C, ist in Abbildung 11 illustriert. Dabei zeigt das obere Diagramm die Schwankungen der Kohlenwasserstoffsäfte und den zugehörigen Durchsatz über drei repetitive Durchgänge, in denen der Durchsatz jeweils verringert und erhöht wurde. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung des Durchsatzes von 40 bis über 100 NmL min⁻¹ die Kohlenwasserstoffsäfte von fast 100% auf 0% mindert; verringert man den Durchsatz, steigt die Ausbeute wieder auf fast 100% an. In den Wiederholungen zeigten sich dieselben Ergebnisse. Das untere Diagramm zeigt eben diese Kohlenwasserstoffsäfte als eine Funktion von Katalysatorgewicht und Durchsatz (W/F), was als Verweilzeit angesehen werden kann. Es ergibt sich eine s-förmige Kurve für die Kohlenwasserstoffsäfte, wie sie für autokatalytische Reaktionen typisch ist.

Die s-förmige Kurve resultiert aus einem Reaktionsschema, demzufolge die Kohlenwasserstoffbildung mit einer langsamen Bildung von Kohlenwasserstoffprodukten initiiert wird und dann in einer viel schnelleren Reaktion von Methanol mit eben diesen Kohlenwasserstoffprodukten beschleunigt wird.^[36,56] Das einfachste Reaktionsschema besteht

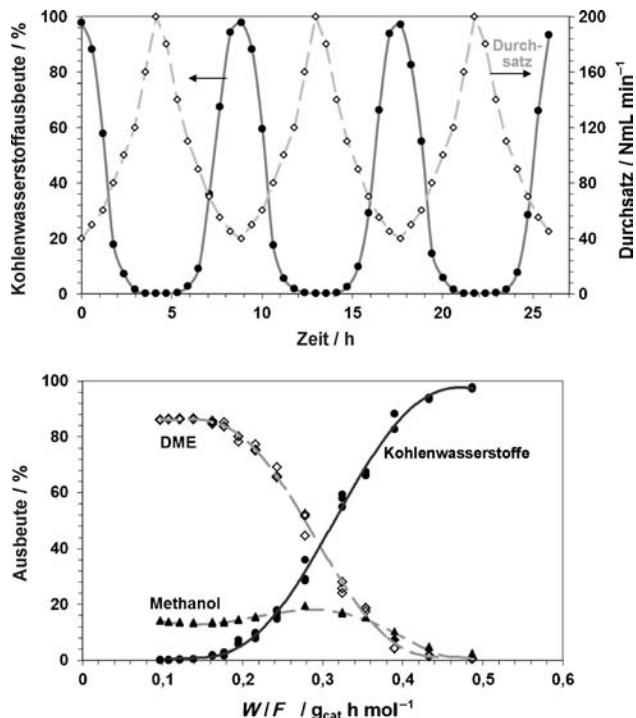


Abbildung 11. Oben: gemessene Kohlenwasserstoffsäfte für einen H-ZSM-5-Katalysator bei 350 °C und Normaldruck in aufeinanderfolgenden Zyklen, in denen der Durchsatz variiert wurde. Die Messungen wurden in einem U-Rohr-Quarzglasreaktor mit Innendurchmesser 4 mm durchgeführt, der mit 52.2 mg Katalysator (150–300 µm Siebfraktion) gefüllt war. Die Zusammensetzung des Austrittsgases wurde gaschromatographisch (GC) bestimmt. Unten: gemessene Kohlenwasserstoffsäfte (oben) und die kohlenstoffatombasierten Konzentrationen von Methanol und DME als Funktion der Verweilzeit W/F (g_{cat} h mol⁻¹).

aus einer Aktivierung und einer Selbstbeschleunigung [Gl. (1)]:



Hierbei steht M für Methanol, P für die Kohlenwasserstoffprodukte, welche die Beschleunigung der Reaktion hervorrufen, und k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Die (kohlenstoffatombasierte) Methanolkonzentration ist durch Gleichung (2) gegeben:

$$\frac{dM}{d\tau} = -k_1 M - k_2 M P \quad (2)$$

wobei τ die Verweilzeit ist. Dabei kann die Umwandlung mithilfe der Massenbilanz $M + P = M_0 + P_0$ und der Ausgangsbedingung $M = M_0$ bei $\tau = 0$ wie folgt geschrieben werden:

$$X = 1 - \frac{k_1 + k_2(M_0 + P_0)}{(k_1 + k_2P_0)\exp(k_1 + k_2(M_0 + P_0)\tau) + k_2M_0} \quad (3)$$

Gleichung (3) kann mit $P_0 = 0$ und der Substitution von $\alpha = \frac{k_1}{k_2M_0}$ umgeschrieben werden, um eine Reaktion erster Ordnung auszudrücken.^[36] Wenn dabei $k_1 \ll k_2$ gilt, ergibt sich für Gleichung (3) eine s-förmige Kurve für die Umwandlung.

Der autokatalytische Prozess wurde ursprünglich einer Reaktion zwischen Methanol und Alkenen zugeschrieben, welche viel schneller als die Bildung der ersten Kohlenstofffragmente abläuft.^[36,56] Die Erklärung von Espinoza,^[96] dass eine kritische Menge DME benötigt wird, um die Reaktion am Laufen zu halten, kann ausgeschlossen werden, da die gemessenen Methanol- und DME-Konzentrationen in Abbildung 11 zeigen, dass ein Methanol/DME-Gleichgewicht schon bei kurzen Verweilzeiten hergestellt wird und somit die kritische Menge an DME zu jeder Zeit vorhanden sein muss. Später wurde dann der Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus entwickelt, der die Kohlenwasserstoffbildung aus Methanol ausschließlich über die Reaktion von Methanol mit Kohlenwasserstofffragmenten, hauptsächlich Alkenen und Aromaten (siehe unten), beschreibt. Viele andere Mechanismen wurden für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Methanol vorgeschlagen. In vielen dieser Mechanismen wird eine C-C-Bindung durch Methylierung von C_1 -Fragmenten oder DME gebildet.^[79,97,98] In diesem Fall ist in Gleichung (3) k_1 klein und $P_0 = 0$. Eine anderer vorgeschlagener Reaktionsweg zur Bildung einer C-C-Bindung ist die Reaktion von Methan und protoniertem Formaldehyd.^[99] Gleichwohl der Vielzahl an vorgeschlagenen Mechanismen ist der Reaktionsweg über den Kohlenwasserstoffpool heute allgemein akzeptiert und liefert den wohl wichtigsten Beitrag für die Umwandlung von Methanol an Zeolithen.^[24]

Ausgehend von Gleichung (3) führen sowohl die Mechanismen, welche gänzlich auf der Reaktion zwischen Methanol und Kohlenwasserstoffen beruhen, als auch diejenigen, die auf der Bildung einer C-C-Bindung beruhen, zu sehr ähnlichen Umsatzgleichungen. Folglich kann das beobachtete Verhalten des Umsatzes bei gegebener Verweilzeit durch beide Modelle gleich gut erklärt werden. Wie jedoch in Ab-

schnitt 3.2.2 beschrieben wird, wurde noch kein akzeptabler Weg für eine direkte C-C-Verknüpfung identifiziert. Zudem scheint das gänzlich auf der Reaktion zwischen Methanol und Kohlenwasserstoffmolekülen basierende Modell wahrscheinlicher.

Die Tatsache, dass der beobachtete Kohlenwasserstoffsatz derselben s-förmigen Kurve folgt wenn die Durchsatzzyklen wiederholt werden (Abbildung 11), belegt, dass es eine kritische Verweilzeit gibt, bei der keine Kohlenwasserstoffbildung stattfindet^[96] und dass die Induktionszeit bei 350°C kurz ist. Folglich muss die Kohlenwasserstoffspezies, die für den autokatalytischen Effekt verantwortlich ist, mit steigendem Durchsatz verschwinden und bei sinkendem Durchsatz wieder erscheinen. Denn wenn die Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe konstant bliebe, würde der Umsatz in Abbildung 11 linear verlaufen und nicht wiederholt eine s-Kurve nachzeichnen. Schulz et al. haben gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffbildung unterhalb von 300°C mit der Zeit zunimmt, was mit einem langsameren Aufbau von Kohlenwasserstoffen bei diesen Temperaturen übereinstimmt, und somit zu einer Induktionszeit führt.^[100]

Wird die Methanolzufuhr mit Kohlenwasserstoffen wie Propanol, Propen oder Aromaten angereichert, beschleunigt sich die Bildung von Kohlenwasserstoffen. Dies stimmt mit dem Fallbeispiel in Gleichung (3) überein, in welchem P_0 erhöht wird und der Umsatz bei gegebener Verweilzeit schneller ansteigt. Ist die Konzentration der zugefügten Kohlenwasserstoffe jedoch nicht wesentlich höher als die Methanolkonzentration, ist der autokatalytische Effekt immer noch messbar; nur wenn P_0 wesentlich höher als die Methanolkonzentration ist, wird die Reaktion zu einer Reaktion pseudo-erster Ordnung. Die Reaktivität der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ist jedoch nicht gleich. So erhöht sich die Methylierungsgeschwindigkeit der Alkene an H-ZSM-5 mit der Kettenlänge der Alkene. Folglich verläuft die Methylierung von Ethen um mindestens eine Größenordnung langsamer als von höheren Alkenen.^[31,124] Dies impliziert, dass der Selbstbeschleunigungseffekt der MTH-Reaktion für Propen und die höheren Alkene stärker ausgeprägt ist als für Ethen.

3.2.2. Einführung des Dualzyklen-Konzepts; Struktur-Selektivitäts-Beziehungen

Bis 2006 wurde der Großteil des grundlegenden Verständnisses des Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus an den eher großporigen H-SAPO-34- und H-beta-Katalysatoren erarbeitet. So konnte gezeigt werden, dass bei diesen beiden Katalysatoren die höher polymethylierten Benzole oder deren protonierte Gegenstücke als reaktive Zentren des Kohlenwasserstoffpools fungieren. Bei H-beta weist das Heptamethylbenzeniumion die höchste Reaktivität in der Alkenbildung auf, wohingegen in H-SAPO-34 dem Hexamethylbenzeniumion eine vergleichbare Rolle zukommt (Abbildung 10). In Erwartung einer Veränderung des genauen Reaktionsmechanismus bei veränderter Porenarchitektur wurde eine detaillierte mechanistische Nachuntersuchung an H-ZSM-5 im Jahr 2006 durchgeführt.^[101,102] Unter Verwendung der oben beschriebenen Auflösungs-/Extrak-

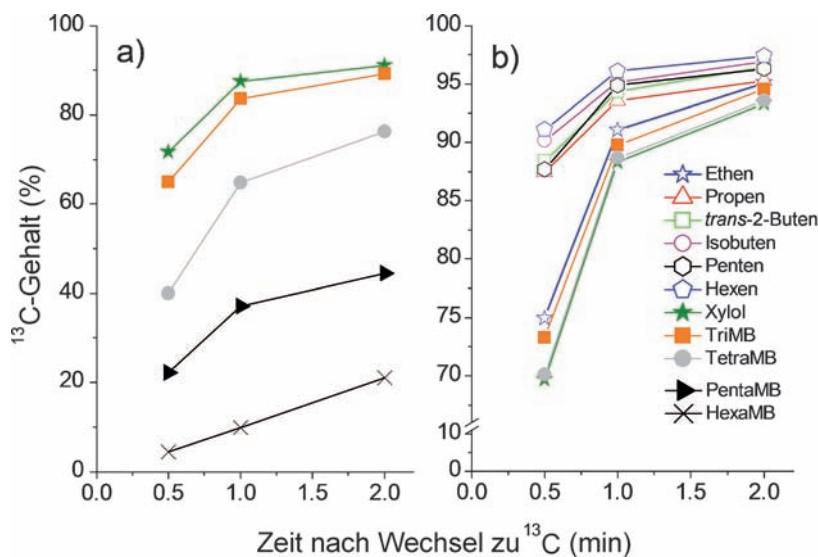


Abbildung 12. Transientenexperiment mit $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Methanol an H-ZSM-5 (Si/Al = 140). Methanol wurde verdampft ($\text{WHSV} = 7.0 \text{ g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) und in einen Festbettreaktor bei 350°C eingespeist. Nach jeweils 18 min ^{12}C -Methanol wurde bis zum Reaktionsabbruch für bestimmte Zeiten zu ^{13}C -Methanol gewechselt. Die zeitliche Entwicklung des ^{13}C -Gehalts im Produktgas (b) und des im Katalysator eingeschlossenen Materials (a) wurde 0.5, 1 und 2 min nach $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Wechsel mittels GC-MS analysiert. Nach Lit. [101].

tionsverfahren konnte aufgezeigt werden, dass Polymethylbenzole bis zu Hexamethylbenzol in den Poren des H-ZSM-5 vorhanden sind. Basierend auf Transientenexperimenten mit $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Methanol konnte jedoch gezeigt werden, dass die höheren Methylbenzole nahezu inert waren, im Widerspruch zu den vorangegangenen Beobachtungen an H-SAPO-34^[69-75] und H-beta.^[76-85] Diese Schlüsselergebnisse beruhen auf den in Abbildung 12 dargestellten Daten,^[101,102] welche den Prozentsatz von ^{13}C aus frischem Methanol in den Gasphasenprodukten (linke Seite) und in den Kohlenwasserstoffen innerhalb der Zeolith-Poren (rechte Seite) als eine Funktion der Reaktionszeit nach dem Isotopenwechsel angibt. In diesem Experiment ist es möglich, aktive von inaktiven Spezies im aktiven Katalysator zu unterscheiden, denn reaktivere Spezies weisen eine schnellere ^{13}C -Aufnahme auf, was zu einem höheren ^{13}C -Gesamtanteil in der Verbindung führt. Die Aufnahmgeschwindigkeit von ^{13}C in den Methylbenzolen nimmt offensichtlich mit einem ansteigenden Grad der Methylsubstitution ab, als Anzeichen für deren niedrigere Reaktivität. Abbildung 12 zeigt ein weiteres interessantes Merkmal der Reaktion. Basierend auf annährend gleichem ^{13}C -Gesamtinhalt und annährend gleicher Entwicklung konnte eine mechanistische Verbindung zwischen Ethen und den Xylenen und/oder Trimethylbenzolen hergestellt werden. Daraus konnte man schließen, dass der auf Aromaten basierende Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus in H-ZSM-5 die vorherrschende Quelle von Ethen war. Verglichen mit Ethen und den hochreaktiven Methylbenzolen zeigte die signifikant höhere Geschwindigkeit der ^{13}C -Aufnahme in den C_{3+} -Alkenen, dass Propen und höhere Alkene in einem beachtlichen Ausmaß aus Alkenmethylierung und ge-

genseitiger Umwandlung, wie z.B. Spaltreaktionen, entstehen müssen.^[101,102] Im Unterschied zu dem bereits zuvor von Dessau vorgeschlagenen Homologations-Mechanismus^[59,60] enthält dieser Methylierungs-/Spaltzyklus kein Ethen. Dies scheint verständlich, da bereits aufgezeigt wurde, dass Ethen ein sehr unwahrscheinliches Produkt von Aufspaltungsprozessen höherer Alkene ist.^[103] Schließlich wurde vorgeschlagen, dass während der MTH-Reaktion an H-ZSM-5 zwei mechanistische Zyklen simultan ablaufen: ein Aromatenzyklus, in dem Ethen (und Propen)^[104] aus niederen Methylbenzolen gebildet wird (welche durch Methylierungen regeneriert werden), und ein Methylierungs-/Spaltzyklus, wder nur C₃₊-Alkene (und kein Ethen) enthält. Dieses Dualzyklen-Konzept ist in Abbildung 13 zusammengefasst.^[101,102,105] Es stellt eine Verfeinerung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus dar, wie er von Dahl und Kolboe vorgeschlagen wurde.^[63-65] Die C₃₊-Alkene, die am Methylierungs-/Spaltzyklus teilnehmen, besitzen große Ähnlichkeit zu den autokatalytischen Spezies P in Gleichung (1).

Dies trifft zumindest für H-ZSM-5 zu, der eine Porenarchitektur aufweist, die es den Alkenen ermöglicht, in die Gasphase zu entweichen. Der Hauptunterschied zwischen dem generellen Terminus „autokatalytischer Mechanismus“ und dem „Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus“ scheint daher die Diffusionseinschränkung der Spezies im Kohlenwasserstoffpool zu sein. Wie aus den Beispielen dieses Aufsatzes deutlich wird, kann jedoch keine klare Abgrenzung gemacht werden, da Diffusionseinschränkungen von der Katalysatortopologie und den Reaktionsbedingungen abhängen. Somit scheint es praktischer, sich an die verallgemeinernde Definition des Terminus „Kohlenwasserstoffpool“ zu halten, wie er von Dahl und Kolboe vorgeschlagen wurde, und damit sowohl Alkene als auch mehrfach methylierte Benzole/Benzoniumionen einschließlich des Heptamethylbenzoniumpotassium als Endprodukt der Methylierung zu umfassen. Bicyclische Spezies, wie methylierte Naphthaline, könnten ähnliche Reaktionen durchlaufen und zu einer Alkenbildung führen, jedoch sind diese Verbindungen weniger reaktiv und somit weniger relevant.^[72,83]

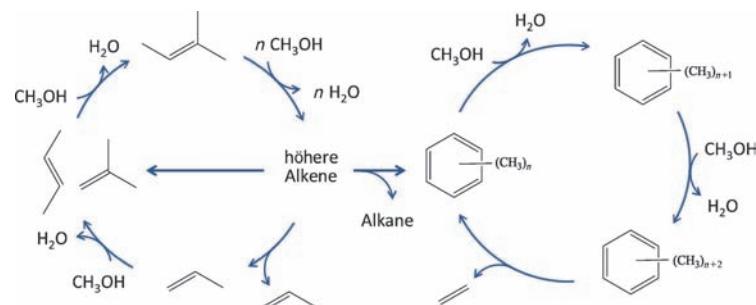


Abbildung 13. Vorgeschlagenes Dualzyklus-Konzept für die Umsetzung von Methanol an H-ZSM-5.

Eine hochinteressante Fragestellung hinsichtlich mechanistischem Verständnis und Selektivitätskontrolle kam gemeinsam mit dem Dualzyklen-Konzept auf.^[101,102] Können beide Zyklen des Dualzyklen-Modells komplett unabhängig voneinander operieren oder sind sie in irgendeiner Weise verflochten? Es wurde die Auffassung vertreten, dass ein komplett unabhängiger Ablauf bei H-ZSM-5 nicht vorstellbar sei. Aromaten werden während der Reaktion kontinuierlich durch Aromatisierung von höheren Alkenen gebildet, welche im Alkenmethylierungs-/Spaltzyklus entstehen. Das impliziert, dass ein auf Aromaten beruhender Zyklus in H-ZSM-5 nicht unabhängig ablaufen kann. Jedoch lässt es sich bei der Wahl einer Katalysatortopologie, die den auf Aromaten basierenden Zyklus unterdrückt, vorstellen, dass Methanol einzig über den Alkenmethylierungs-/Spaltzyklus umgewandelt werden kann und somit die Ethenausbeute stark vermindert.^[101,102,105] Verständlicherweise ist die Manipulation der Ethenproduktion von höchster Wichtigkeit für die Selektivitätskontrolle in

MTO/MTP-Anwendungen. Basierend auf der beobachteten Produktverteilung der MTH-Reaktion an H-Ferrierit wurde auch ein ähnliches Konzept von Haw et al. präsentiert.^[79] Diese Möglichkeit des Erreichens eines Selektivitätskontrolle durch grundlegende Erkenntnisse wurde kürzlich in zwei Publikationen diskutiert, wobei H-ZSM-22 als Katalysator diente.^[106,107] Basierend auf Experimenten bei sehr hohen Durchsätzen, die zu nicht beobachtbaren Umsätzen führten, wurde vorgeschlagen, dass der auf Aromaten basierende Zyklus in der H-ZSM-22-Topologie unterdrückt wird, da zwar wie im ZSM-5 10-Ring-Kanäle vorhanden sind, diese jedoch nur eindimensional verlaufen und die benötigten voluminösen Schnittstellen fehlen.^[108,109] In neueren Experimenten bei wesentlich geringeren Durchsätzen wurde ein beachtlicher Umsatz bei hoher Katalysatorlebensdauer auch für H-ZSM-22 festgestellt.^[106] Ferner wurde ein Produktgemisch gefunden, das sehr reich an stark verzweigten C₅₊-Alkenen mit geringfügigem Anteil an Aromaten war (siehe Abbildung 15), was auf eine bevorzugte Produktbildung über den Alkenmethylierungs-/Spaltzyklus hinweist.^[106] Abbildung 14 zeigt das Ergebnis eines Transientenexperiments mit ¹²C/¹³C-Methanol an H-ZSM-22, ähnlich dem in Abbildung 12 dargestellten Experiment mit H-ZSM-5. Der ¹³C-Gesamtanteil sowohl der Gasphasenprodukte als auch der Aromatenspezies, die im Poresystem zurückgehalten werden, wird aufgezeigt. Die eingeschlossenen Aromaten zeigen so gut wie keine Reaktivität gegenüber dem frisch zugeführten ¹³C-Methanol, was deutlich zeigt, dass diese Spezies von geringerer Relevanz als Reaktionszwischenprodukte im H-ZSM-22 sind. Dies wiederum impliziert, dass die Produktbildung über den auf Aromaten basierenden Zyklus vernachlässigbar ist. Unter Berücksichtigung des ausgleichenden Charakters des Alkenmethylierungs-/Spalt-

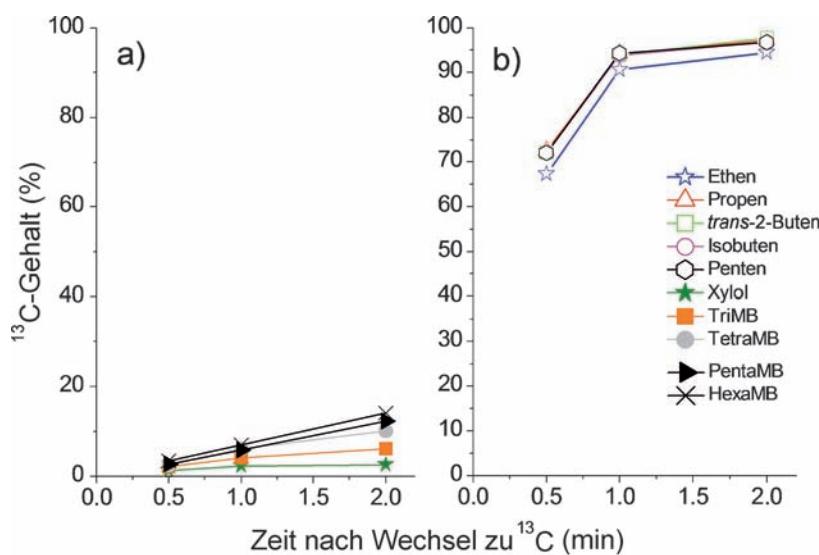


Abbildung 14. Transientenexperiment mit ¹²C/¹³C-Methanol an H-ZSM-22 (Si/Al = 30). Methanol wurde verdampft ($\text{WHSV} = 2.0 \text{ g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) und in einen Festbettreaktor bei 400°C eingespeist. Nach jeweils 18 min ¹²C-Methanol wurde zu ¹³C-Methanol gewechselt und die Reaktion für bestimmte Zeit weiterverfolgt. Die zeitliche Entwicklung des ¹³C-Gehalts im Produktgas (b) und des im Katalysator eingeschlossenen Materials (a) wurde 0.5, 1 und 2 min nach ¹²C/¹³C-Wechsel mittels GC-MS analysiert. Nach Lit. [107].

zyklus zeigen die Alkene in der Gasphase, wie erwartet, praktisch identische Geschwindigkeiten der ¹³C-Aufnahme, einschließlich des gering anfallenden Ethens. Somit war es unter genauer Beachtung der sterischen Eigenschaften der Katalysatortopologie möglich, die Produktbildung über den auf Aromaten basierenden Zyklus zu unterdrücken, während man den auf C₅₊-Alkenen basierenden Zyklus bestehen ließ.^[107] Diese Experimente in Bezug auf den MTH-Mechanismus an H-ZSM-22 wurden später von Li et al. reproduziert.^[110,111]

Wir sind jetzt an einem Punkt angelangt, an dem wir viele der beobachteten Funktionen im Produktspektrum verschiedener MTH-Katalysatoren erklären können. Abbildung 15 zeigt die Chromatogramme der Gasphasenprodukte von vier Katalysatoren unterschiedlicher Topologie während der MTH-Reaktion bei 400°C.^[107] Alle Katalysatoren verfügen über eine in etwa vergleichbare Stärke und Dichte an sauren Zentren (Si/Al 30–50), mit Ausnahme von H-SAPO-34, der mit etwa einem sauren Zentrum pro Kavität eine leicht höhere Säuredichte aufweist. Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, ist das hohe Propen/Ethen-Verhältnis, das bei H-ZSM-22 beobachtet wird, eine direkte Folge der untergeordneten Rolle des Aromatenzyklus, der in sterisch eingeschränkten Topologien die Hauptquelle für Ethen ist. Bei H-SAPO-34 dominieren Ethen und Propen eindeutig, und die größten Produkte sind lineare Pentene. Dies liegt an der bekannten Produktformselektivität dieses engporigen Katalysators. Basierend auf Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen schlug Barger vor, dass sich das Gleichgewicht von Ethen und Propen vor der Diffusion aus dem Poresystem einstellt.^[26] Die herausragende Rolle der Produktformselektivität in H-SAPO-34 wurde später von Heijgers et al. bestätigt.^[112] Demnach ist es nicht einfach, me-

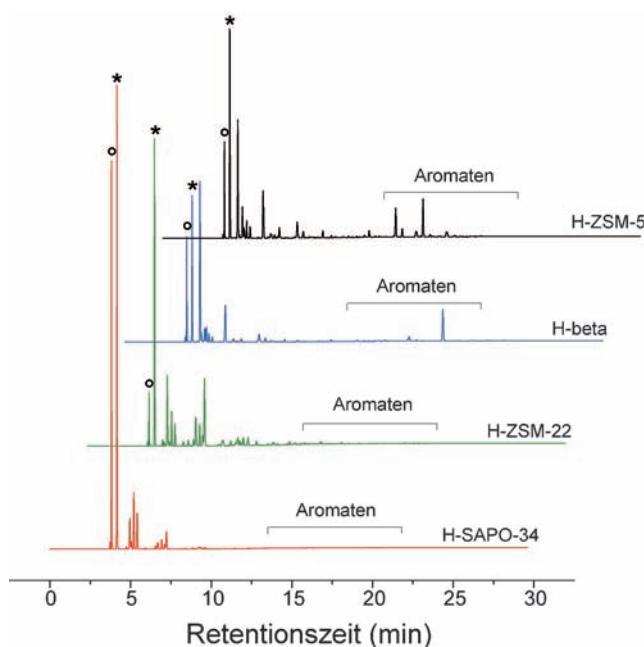


Abbildung 15. Chromatogramme der Zusammensetzung des MTH-Produktgases bei 100% Umsatz für unterschiedliche Katalysatoren; H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 50$), H-Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 45$), H-ZSM-22 ($\text{Si}/\text{Al} = 30$) und H-SAPO-34 ($(\text{Al} + \text{P})/\text{Si} = 11$). WHSV = $2 \text{ g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 400^\circ\text{C}$. Ethen- und Propenpeaks sind durch ° und * markiert. Aus Lit. [107].

chanistische Informationen aus der Produktzusammensetzung des diffusionskontrollierten H-SAPO-34-Systems zu extrahieren. Wie aus Abbildung 15 hervorgeht, produzieren sowohl H-ZSM-5 als auch H-beta signifikante Mengen an Ethen und Propen. Die Bildung von beträchtlichen Mengen an Ethen an diesen beiden Katalysatoren wird der wesentlichen Beteiligung des auf Aromaten basierenden Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus zugeschrieben. Es sei angemerkt, dass das Ethen/Propen-Verhältnis für H-beta signifikant höher ist als für H-ZSM-5. Dieser Effekt wird überdeutlich in Experimenten, die bei 350°C durchgeführt wurden. Hier liegt das Ethen/Propen-Verhältnis für H-beta bei 21 und für H-ZSM-5 bei 3.^[113] Zugeschrieben wird dies der unterschiedlichen Art der aktiven Methylbenzolzwischenprodukte in den beiden katalytischen Systemen. Wie oben bereits erwähnt, sind die Zwischenprodukte der Alkenbildung in H-beta die höheren Polymethylbenzole, in H-ZSM-5 sind es hingegen die niederen Polymethylbenzole. Haw und Mitarbeiter studierten die Alkenselektivität in der MTO-Reaktion an H-SAPO-34 und folgerten, dass das Ethen/Propen-Verhältnis mit der durchschnittlichen Anzahl von Methylgruppen an den Benzolringen verbunden ist, welche in den Kavitäten des Katalysators eingeschlossen sind.^[73] Aus der Korrelation von ^{13}C -NMR-Spektren einbehalten Kohlenwasserstoffe mit dem Propen/Ethen-Verhältnis im Produktstrom wurde gefolgert, dass Propen von Methylbenzolen mit vier bis sechs Methylgruppen bevorzugt wird, wohingegen Ethen hauptsächlich aus Methylbenzolen mit zwei oder drei Methylgruppen gebildet wird.^[73] Diese Befunde wurden später durch Gasphasenexperimente untermauert, in denen die unimolekulare Zersetzung von polymethyliertem Benz-

enium mittels Massenspektrometrie untersucht wurde.^[87,88] Aus diesem Verständnis heraus scheint es begründet, dass der Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus über H-ZSM-5, der auf den niederen Polymethylbenzolen basiert, hauptsächlich Ethen hervorbringt, während bei H-beta die höheren Polymethylbenzole aktiv sind und somit Propen begünstigt ist. Dies ist ein Beispiel dafür, wie es gelingen kann, durch mechanistisches Verständnis auf molekularer Ebene Rückschlüsse auf die beobachteten Produktselektivität in der industriell relevanten MTH-Reaktion zu ziehen.

3.2.3. Computerchemie: Evaluierung der Mechanismen der Alkenbildung

Die Computerchemie ist mittlerweile ein unverzichtbarer Bestandteil bei der Aufklärung mechanistischer Details, was ganz besonders auch für den MTH-Mechanismus zutrifft. Viele Arbeiten befassen sich mit einzelnen oder einer Auswahl von wenigen Themen, die relevant für den gesamten MTH-Mechanismus sind. Gängige Beispiele sind die Adsorptionsgeometrien von Methanol oder Dimethylether, die Bildung von Dimethylether oder oberflächengebundenen Methoxygruppen, mögliche Routen für die Bildung von C-C-Bindungen von C_1 -Spezies und verschiedene Reaktionsschritte wie Methylierung, Alkylierung/Dealkylierung und Bindungsbrüche. Der hier verfolgte Zweck soll es nun sein, eine Übersicht über die Literatur zu geben, welche komplette Katalysezyklen für die Alkenbildung auswertet. Ein zentrales Anliegen, welches meist nur theoretisch diskutiert wurde, ist es, hinsichtlich der Alkenbildung aus Methylbenzolen zwischen dem Abschälprozess und der Seitenkettenmethylierung zu unterscheiden (siehe Abbildung 10). Dabei sollte angemerkt werden, dass ein Vergleich der theoretischen Arbeiten nicht immer einfach ist, da Unterschiede in den Rechenmodellen, den zu untersuchenden Reaktionen und der eingesetzten Methoden zur Modellierung der Formselektivität der porösen Katalysatoren bestehen.

Erste theoretische Arbeiten über den Abschälmechanismus wurden ohne jegliche Berücksichtigung der einkapselnden Natur der Zeolithporen durchgeführt, indem z.B. die angenommenen Zwischenprodukte als protonierte Spezies in der Gasphase untersucht wurden.^[114–116] Reaktionswege, die zur Abspaltung von Ethen aus protonierten Xylolen führten,^[114] sowie die Entstehung kleiner Alkene aus Heptamethylbenzeniumionen^[115] durch Ringumlagerungen wurden berechnet. An Ringerweiterungsmechanismen zur Alkenbildung, einschließlich siebengliedriger Ringe, hatte man zuvor noch nicht gedacht (vgl. Abbildung 10). Ebenfalls wurde die Wahrscheinlichkeit der Seitenkettenmethylierung über mehrere geminal dimethylierte Areniumionen theoretisch untersucht, jedoch hatten die Versuche, die topologischen Einschränkungen des Katalysators darzustellen, weiter geringen Erfolg.^[117] Obwohl diese anfänglichen Gasphasenberechnungen detaillierte Strukturinformationen lieferten, erlaubten sie keine hinreichende Differenzierung auf der Grundlage von Energiebetrachtungen, da sie das Zeolithgerüst nur unzureichend beschrieben.

McCann et al. berechneten einen kompletten Katalysezyklus für die supramolekulare Isobutenbildung nach dem

Abschälmechanismus, basierend auf der Methylierung von Toluol, gefolgt von einer Ringkontraktion der Methylbenzeniumionen und der Bildung von Cyclopentenylkationen.^[118] Um der mikroporösen Struktur von H-ZSM-5 Rechnung zu tragen, wurde der auf einem sehr großen Clustermodell basierende ONIOM-Ansatz eingeführt („own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics“). Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Methylierung von Toluol mit einer Aktivierungsenergie von ca. 160 kJ mol⁻¹ berechnet.^[118, 119] Darauffolgend wurde mit ähnlichen Methoden die Ethenbildung über H-ZSM-5 auf dem Wege der Seitenkettenmethylierung berechnet.^[120] Zwar wurde ein Weg zur Ethenbildung gefunden, jedoch erwies sich die Aktivierungsenergie für die finale Ethenabspaltung mit ca. 200 kJ mol⁻¹ als sehr hoch und geschwindigkeitsbestimmend. Dies führte zu dem Schluss, dass die Seitenkettenmethylierung ein unwahrscheinlicher Weg zur Bildung von Ethen aus Methanol ist und eher zu stabilen Produkten führt, die somit eine deaktivierende Wirkung hätten.^[120] Parallel hierzu wurde die Seitenkettenmethylierung ebenfalls von Wang et al. untersucht.^[121, 122] Sie wendeten periodische DFT-Rechnungen an, um der Netzwerkstruktur von H-SAPO-34 gerecht zu werden. Ausgehend von Hexamethylbenzol ergab sich Propen als das bevorzugte Produkt gegenüber Ethen, was abermals an den sehr hohen Energiebarrieren der Ethenbildung lag. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Propenbildung war die zweite Methylierung einer exocyclischen Bindung mit einer Aktivierungsenergie von ca. 210 kJ mol⁻¹.^[121] Interessanterweise ergaben die Berechnungen, dass höher methylsubstituierte Benzole nicht reaktiver sind als solche mit weniger Methylgruppen; ein scheinbarer Gegensatz also zu den experimentellen Ergebnissen.^[69–71] Für einen auf der Seitenkettenmethylierung basierenden Katalyzyklus der Propenbildung an H-SAPO-34, mit Trimethylbenzol als aktiver Spezies, lag die Aktivierungsenergie der geschwindigkeitsbestimmenden Methylierung bei 180 kJ mol⁻¹.^[122] und somit um 30 kJ mol⁻¹ niedriger als für den gleichen Zyklus mit Hexamethylbenzol als aktiver Kohlenwasserstoffpool-Spezies. Auch Chan und Radom untersuchten die Ethenbildung anhand der Seitenkettenmethylierung von Xylol, wobei sie ein 8T-Clustermodell mit Einzelpunktrechnungen zur Bestimmung genauer Energien verwendeten. Dabei stellte sich heraus, dass die Methylierung von Xylol der Vorgang war, der, mit einer Barriere von ca. 165 kJ mol⁻¹, am meisten Energie beanspruchte.^[123] Hervorzuheben ist, dass der von Wang et al.^[121, 122] und Chan und Radom^[123] gefundene geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Seitenkettenmethylierung nicht mit dem von McCann et al. berechneten übereinstimmen,^[118] wobei die Ursache dieser Abweichung unklar ist. Erst kürzlich erstellten Leschaeghe et al. einen kompletten theoretischen Zyklus für die Ethen- und Propenbildung an H-ZSM-5 über einen Alken-Methylierungs-/Spaltungs-Mechanismus. Unter Anwendung des oben erwähnten ONIOM-Ansatzes^[124] erwiesen sich die Aktivierungsenergien für die Alkenmethylierung und Spaltung in C₃₊-Produkte als niedrig und von vergleichbarer Höhe (60–80 kJ mol⁻¹), was auf einen effizienten katalytischen Prozess schließen lässt. Die Energien für die Ethenbildung durch die Spaltung höherer Alkene waren, in Übereinstim-

mung mit den experimentellen Ergebnissen, wesentlich höher (90–120 kJ mol⁻¹).^[124]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass uns die quantenchemischen Untersuchungen beeindruckende Details für das Verständnis der MTH-Reaktion liefern. Die Isobutenbildung aus Methylbenzolen über den Abschälmechanismus scheint plausibel, da keine energetischen Engpässe identifiziert werden konnten.^[118] Ebenfalls wird für den Alken-Methylierungs-/Spaltungs-Zyklus vorausgesagt, dass dieser als Teil des dualen Zykluskonzepts effizient und mit ziemlich niedrigen Barrieren ablaufen wird.^[124] Ferner wurde in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen durch die Berechnungen bestätigt, dass die Ethenbildung über Alkenabspaltung merkbar langsamer verläuft als die Propenbildung. Für die Seitenkettenmethylierung sind die theoretischen Ergebnisse weniger aufschlussreich und die Aktivierungsenergien für die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind nahe 200 kJ mol⁻¹.^[120, 121] Aufgrund der Höhe dieser Werte scheint die Seitenkettenmethylierung von geringerer Bedeutung. Auch ist nicht klar, ob die geschwindigkeitsbestimmende Methylierung an einer exocyclischen Doppelbindung oder direkt am Aromatenring erfolgt.^[118, 121–123]

Andererseits haben experimentelle Arbeiten zur Coreaktion von Methanol und Benzol gezeigt, dass die am höchsten methylierten Benzole über einfache Methylierungen vorzugsweise leicht gebildet werden und dies bei Reaktionstemperaturen für die Alkenbildung unbedeutend ist. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass Methylierungen am Aromaten schneller sind als die Alkenabspaltung (über die Abschäl-Route) oder die Folgereaktionen (über die Seitenkettenmethylierung) dieser Spezies und dementsprechend im Einklang mit dem Kohlenwasserstoffpool-Mechanismus sind.^[83, 125, 126]

4. Deaktivierung durch Kohlenstoffabscheidung

Die Diskussionen um die Katalysatordeaktivierung durch Kohlenstoffabscheidung beschränken sich oft auf graphithaltige Spezies (Koks), welche die aktiven Zentren oder Kanäle des Katalysators blockieren. Jedoch kann jedes Molekül, das zu groß ist oder eine zu hohe Protonenaffinität aufweist, um durch die mikroporösen Kanäle zu diffundieren, den Zugang zu und von aktiven Zentren in zeolithischen Katalysatoren blockieren und somit zu deren Deaktivierung führen. Im Folgenden soll der Begriff „Kohlenwasserstoffrest“ die zur Deaktivierung führenden Spezies beschreiben.

Die Bedeutung der Kohlenwasserstoffreste für die Katalysatordeaktivierung hängt im Vergleich zu graphitischem Kohlenstoff von der Katalysatortopographie (siehe Abschnitt 4.2) sowie der Temperatur ab. So berichtet Schulz über die Deaktivierung eines H-ZSM-5-Katalysators durch alkalierte Benzolmoleküle, überwiegend Ethyltrimethylbenzole und Isopropyldimethylbenzole, während MTH-Tests bei 270°C und 290°C.^[127] Nachfolgende temperaturprogrammierte Desorption (TPD) des gebrauchten Katalysators bewirkte eine Dealkylierung dieser Moleküle bei Temperaturen über 350°C, was zur Desorption von Alkenen und leichteren

polymethylierten Benzolen führte und den Katalysator von jeglichen kohlenstoffhaltigen Rückständen befreite. Diese Beobachtung ließ den Schluss zu, dass sich das Alkylierungs-Dealkylierungs-Gleichgewicht von Benzol bei Temperaturen über 350 °C in Richtung der Alkenbildung verschiebt und sich die Deaktivierung dieser Topologie aus externem Koks bei höheren Temperaturen ergibt.^[127] Eine höhere Temperatur führte darüber hinaus zu einer längeren Katalysatorlebensdauer und zu weniger Kohlenwasserstoffrückständen in und auf dem Katalysator. Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) von gebrauchten Katalysatoren führte zu 10 % Gewichtsverlust für den bei 290 °C getesteten Katalysator und nur zu 0.3 % Gewichtsverlust, wenn der Katalysator bei 380 °C eingesetzt wurde. Somit betrugen die dazugehörigen Lebensdauern ca. 0.5 h und 400 h. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 480 °C führte zu einer leichten Verkürzung der Katalysatorlebensdauer.

Für H-SAPO-34 und sein topologisches Gegenstück H-SSZ-13 wurden ähnliche Effekte hinsichtlich der Art und Menge von Kohlenwasserstoffresten bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet. Bleken et al. berichten, dass sich bei 25-minütigen Tests zwischen 300 und 400 °C die Menge an Kohlenwasserstoffresten, welche durch TPO festgestellt wurde, mit ansteigender Temperatur von 16 % auf 6 % für H-SAPO-34 und von 20 % auf 9 % für H-SSZ-13 reduzierte.^[23] Nach 25-minütiger Testphase veränderten sich bei H-SAPO-34 die zurückgehaltenen Kohlenwasserstoffe von 70 % bicyclischen und 30 % monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei 300 °C zu 30 % bicyclischen und 70 % monocyclischen Arenen bei 400 °C. In der gleichen Temperaturspanne erhöhte sich die Methanolumsatzkapazität des H-SAPO-34 von 1 g zu 22 g Methanol pro Katalysatorgramm. Ein vergleichbares Profil zeigte sich bei H-SSZ-13, obwohl hier sogar tricyclische Arene beobachtet wurden, wobei die für Lebensdauer und Bildung leichterer Kohlenwasserstoffe optimale Temperatur 350 °C betrug. Diese Studien sollen veranschaulichen, dass Verbindungen, die auf der einen Seite unter bestimmten Reaktionsbedingungen und Katalysatortopologien als Zwischenprodukte erkannt wurden (siehe Abschnitt 3.2), andererseits unter anderen Reaktionsbedingungen und Katalysatortopologien deaktivierende Spezies sein können.

4.1. Koksentstehung

Stellt man den Umsatz der MTH-Reaktion in einem Festbettreaktor graphisch gegen die Zeit dar, so erhält man für gewöhnlich eine s-förmige Kurve, unabhängig von der Art der gewählten Katalysatortopologie. Die Kurve ist gekennzeichnet durch eine Phase der fast vollständigen Umwandlung, gefolgt von einer schnellen, sich dann verlangsamenden Deaktivierung (vgl. z.B. Lit. [23,120–129]). Diese Kurvenform der Deaktivierung, die als verzögerter Durchbruch bezeichnet wird, ist typisch für eine Situation, in der die Reaktionen – auch diejenigen, die zu deaktivierenden Spezies führen – in einer schmalen Zone des Reaktorbettes ablaufen. Mehrere Studien an H-SAPO-34 und H-ZSM-5 haben ein Verkokungsmuster aufgezeigt, das mit dem autokatalytischen

Verhalten der MTH-Reaktion übereinstimmt, d.h. keine Koksablagerungen im ersten Abschnitt des Betttes (MeOH-DME-Gleichgewicht), gefolgt von einer deaktivierten verkakten Zone und letztlich einer aktiven Zone.^[127,131,132]

Gemeinsam weisen diese Studien darauf hin, dass Kohlenstoffanlagerung hauptsächlich mit Methanolreaktionen und gegenseitigen Umwandlungsreaktionen dieser Produkte verbunden ist; Alkene, Alkane und Arene tragen weniger zur Katalysatordeaktivierung bei. Im Einklang mit diesen Beobachtungen betont Keil die Bedeutung für den Betrieb eines MTH-Reaktors mit Verweilzeiten deutlich über der kritischen Verweilzeit, um einen vollständigen Umsatz zu erhalten und um somit die Durchlaufzeiträume zwischen den einzelnen Regenerationszyklen zu verlängern.^[128] Einige Modelle zur Darstellung der Deaktivierungskurve sind einfach gehalten und beinhalten lediglich den Methanolumsatz mit einer positiven Korrelation zwischen Umsatzgrad und Deaktivierungsgeschwindigkeit,^[129,133] während andere zudem den Beitrag von Produktgruppen einbeziehen (siehe Lit. [128] und die dortigen Referenzen). In jedem Fall ist eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu beobachten, was für den Gebrauch der einfacheren Modelle spricht.

4.2. Einfluss der Topologie

Zurzeit besteht Einigkeit darüber, dass monocyclische Arene Reaktionszwischenprodukte sind, die zu erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten in großporigen und Käfig-Topologien beitragen, wie auch in 3D-Zeolithen mittlerer Porengröße, besonders bei moderaten Temperaturen (vgl. Abschnitt 3.2). Jedoch nimmt mit der Bildung bicyclischer Arene die Produktbildungsgeschwindigkeit aus Methanol-Aren-Reaktionen merklich ab (siehe Abschnitt 3.2). Darum kann jedes Aren, welches zwei oder mehr Ringe enthält, als deaktivierende Spezies in der MTH-Reaktion angesehen werden.

Der Bildungsmechanismus polycyclischer Arene ist bisher noch nicht vollständig verstanden. Sassi et al. beobachteten die Bildung von Tetrahydromethylnaphthalin während der Coreaktion von Methanol mit verschiedenen Methylbenzolen an einem H-beta-Zeolith und legten nahe, dass der zweite Aromatenring durch die Ankopplung von zwei Isopropylsubstituenten am ersten Benzolring gebildet wird.^[76] Bjørgen et al. leiteten Hexamethylbenzole über einen H-beta-Zeolith und fanden, dass Dihydrotrimethylnaphthalin, das die gleiche Anzahl an Kohlenstoffatomen hat wie das Heptamethylbenzolion, als erste bicyclische Verbindung gebildet wird.^[82] Darüber hinaus führten Isotopenmarkierungsexperimente zu einer ähnlichen Isotopenverteilung in diesen beiden Verbindungen. Die Autoren schlugen vor, dass das HeptaMB⁺-Ion nicht nur für die Bildung gasförmiger Produkte, sondern auch für die Koksbildung in diesem Zeolith ein wichtiges Zwischenprodukt sein könnte. Erst kürzlich führten Bjørgen et al. Studien durch, in denen sie ¹³C-Methanol und ¹²C-Benzole über drei 12-Ring-Topologien (H-beta, H-MCM-22 und H-Mordenit) leiteten. Sie berichten, dass die während der Deaktivierung gebildeten bicyclischen Verbindungen einen hö-

heren Anteil nicht-markierten Kohlenstoffs enthielten als das HeptaMB⁺-Ion, was sich mit Sassis Hypothese deckte.^[125] Jedoch war Trimethylnaphthalin in allen Topologien die niedrigste bicyclische Verbindung, die gebildet wurde, was mit dem Benzolalkylierungsmodell nicht einfach zu erklären ist. Die gemeinsame Betrachtung aller experimentellen Ergebnisse deutet darauf hin, dass beide Mechanismen zur Bildung polycyclischer Arene beitragen. In jedem Fall ist ausreichend Platz für die Bildung bicyclischer Arene erforderlich, und aus Analysen der Gasphasenprodukte und eingeschlossenen Kohlenwasserstoffresten scheint es eine klare Grenzlinie in der Bildung polycyclischer Arene zwischen 3D-12-Ring-Strukturen (BEA), 1D-12-Ring-Strukturen (AFI) und 3D-8-Ring-Fenstern/12-Ring-Hohlraumstrukturen (CHA) auf der einen Seite^[74, 82, 83, 134] und 3D-10-Ring-Strukturen ohne Käfige (MFI) auf der anderen Seite zu geben.^[102, 135] Es ist gut dokumentiert, dass H-SAPO-34 wesentlich schneller als H-ZSM-5 deaktiviert, weshalb man davon ausgeht, dass die Bildung polycyclischer Arene in den voluminösen Hohlräumen des H-SAPO-34 stattfindet, während sich in H-ZSM-5 nur monocyclische Arene bilden. Bjørgen et al. fanden keine Korrelation zwischen Kohlenwasserstoffresten, die zu groß sind, um durch die Kanäle zu diffundieren (Penta- und Hexamethylbenzol), und der Deaktivierung während der MTH-Reaktion an H-ZSM-5 bei 370°C.^[102] Daraus folgerten sie, dass für die MFI-Topologie an der Kristalloberfläche gebildeter Koks die einzige plausible Ursache des über die Betriebszeit beobachteten Aktivitätsverlusts sein kann, ganz im Einvernehmen mit Schulz (siehe Abschnitt 4.1).^[127]

Direkte Vergleiche zwischen Deaktivierungsgeschwindigkeiten verschiedener Topologien werden oft durch gleichzeitige Variation anderer Parameter, welche bekanntlich die Katalysatordeaktivierung beeinflussen, verkompliziert, wie z.B. Kristallgröße, Säurestärke und Säurezentren-dichte (siehe Abschnitt 4.3). Zwei Studien mit quasi Einzel-parametervariation, in denen Materialien mit ähnlicher Kristallgröße, Säurestärke und Säurezentrendichte, aber un-

terschiedlichen Topologien verglichen wurden, sind erst kürzlich veröffentlicht worden. Bleken et al.^[135] verglichen vier 3D-10-Ring-Topologien, zwei mit vergrößerten Schnittstellen zwischen den Poren (IMF, TUN) und zwei mit schmalen Schnittstellen (MFI, MEL). Alle Materialien haben ähnliche Porendurchmesser. Diejenigen Topologien mit breiteren Poreschnittstellen deaktivierten deutlich schneller als diejenigen mit schmalen Schnittstellen (Abbildung 16). Zudem enthielten die Topologien mit voluminösen Schnittstellen signifikant mehr und schwerere Kohlenwasserstoffreste, was klar den Zusammenhang zwischen Topologie und Deaktivierung durch raumbeanspruchende Moleküle, die in inneren Hohlräumen gebildet werden, demonstriert. Auf der anderen Seite war das Gasphasenproduktpektrum der vier Proben auffallend ähnlich, wie bei Proben mit ähnlicher Abmessung und Porengröße zu erwarten (Abschnitt 3.2, Abbildung 15).^[135] In einer anderen Studie verglichen Park et al. vier Topologien mit 8-Ring-Poren und unterschiedlichen Käfiggrößen, H-SAPO-34 (CHA), UZM-12 (ERI), UZS-9 (LTA) und UZM-5 (UFI), als MTH-Katalysatoren.^[136] Auch hier wurde festgestellt, dass diejenigen Topologien, die schneller deaktivierten, mehr schwere polycyclische Arene enthielten als solche, die langsamer deaktivierten.^[136] Dennoch sollte angemerkt werden, dass Deaktivierung nicht notwendigerweise durch polycyclische Arealbildung ausgelöst wird. In einer transienten Isotopenstudie an H-SAPO-34 beobachteten Hereijgers et al., dass das Einsetzen der Deaktivierung vor der Bildung von Polycyclen beginnt und schlugen vor, dass die Ingangsetzung der Deaktivierungen von (gasförmigen) Produktmolekülen ausgeht, die zu sperrig sind, um aus den Katalysatorhohlräumen zu diffundieren und in den Hohlräumen zu bleiben, was schließlich eine Behinderung der Diffusion von kleineren Edukten und Produktmolekülen verursacht, die anschließend Folgereaktionen unterliegen, die zu polycyclischen Arenen und Alkanen führen.^[112]

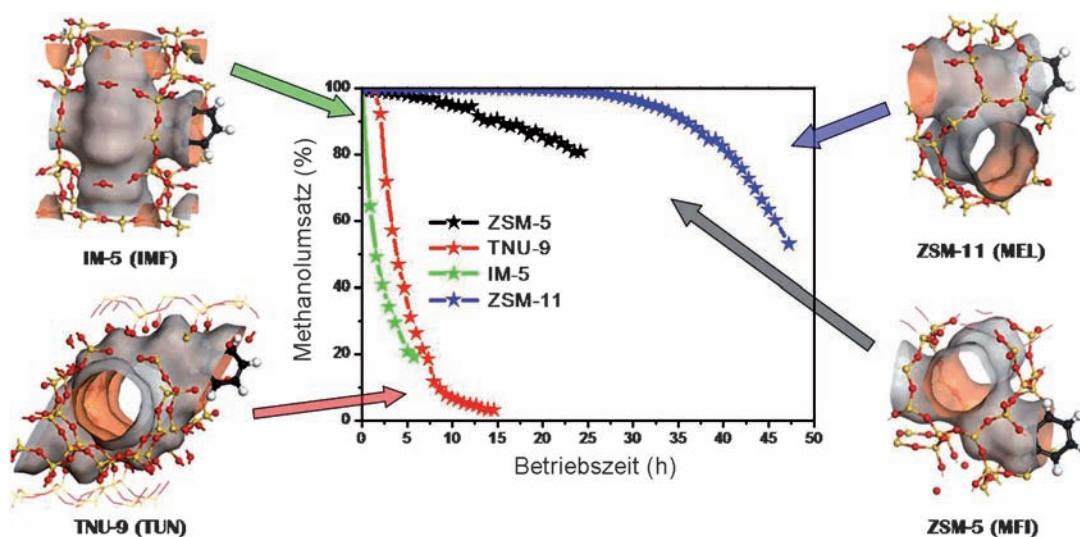


Abbildung 16. Umsatzkurven für die MTH-Reaktion an vier 3D-10-Ring-Topologien mit unterschiedlichen Volumina der Vernetzungspunkte des Poresystems. Aus Lit. [135].

4.3. Säurestärke und Säurezentrendichte

Mehrere Autoren haben bei einer höheren Säurestärke und höheren Säurezentrendichte von einer schnelleren Deaktivierung des Katalysators berichtet (vgl. z. B. Lit. [24] und dortige Referenzen [137–141]). Guisnet und Mitarbeiter erklären diese Effekte so:^[142] „*Folgendes könnte hinsichtlich der Säureeigenschaften erwartet werden: (i) Je stärker das saure Zentrum, desto schneller laufen die chemischen Schritte ab und desto ausgeprägter ist die Aufstauung von Kokspräkursoren und Koksmolekülen, also desto höher die Verkokungsgeschwindigkeit; (ii) je höher die Dichte der sauren Zentren, desto größer die Anzahl der aufeinander folgenden chemischen Schritte der reagierenden Moleküle entlang der Diffusionsstrecke innerhalb der Zeolithkristalle, und je günstiger die Kondensationsreaktionen, desto höher die Verkokungsgeschwindigkeit.*“ Diese Aussage erklärt unter Umständen auch die schnellere Deaktivierung von größeren im Vergleich zu kleineren Zeolithkristallen, was in früheren Arbeiten bereits gut dokumentiert^[143,144] und durch neuere Forschungsarbeiten gesichert wurde. Die Arbeiten zeigen, dass nur der äußere Teil der zeolithischen Kristalle in der MTH-Reaktion aktiv ist.^[112,145]

Einige Autoren meinen, dass die Koksbildung in Katalysatoren mit höherer Säurestärke zusätzlich durch eine höhere Selektivität hinsichtlich intermolekularer Hydridtransferreaktionen in diesen Katalysatoren verstärkt wird.^[137] Da intramolekulare Hydridtransferreaktionen Teil des alkenbildenden Zyklus aus polymethylierten Arenmolekülen sind (Abschnitt 3.2, Abbildung 10), ist die Aufklärung, ob höhere Produktbildungskapazitäten durch Verwendung isostruktureller Zeotypen mit geringerer Säurestärke erreicht werden könnten, verkompliziert worden und erfordert Einzelparametervariationsstudien. Bleken et al. veröffentlichten kürzlich eine Vergleichsstudie zweier CHA-Analoga, H-SSZ-13 und H-SAPO-34, mit ähnlicher Säurezentrendichte und Kristallgröße, aber mit signifikant unterschiedlicher Säurestärke (siehe Abschnitt 2).^[23] Die Katalysatoren wurden bei 300 bis 425 °C getestet und verhielten sich sehr ähnlich mit annähernd gleicher Zusammensetzung von Gasphasenprodukten und eingeschlossenen Kohlenwasserstoffresten, die sich während der Reaktion in den Katalysatorporen anstauten. H-SSZ-13 zeigte eine höhere Aktivität und schnellere Deaktivierung als H-SAPO-34, im Einklang mit seiner höheren Säurestärke.

Eine interessante Beobachtung war, dass die Umsatzkapazität von H-SSZ-13 bei geringen Temperaturen höher war als die von H-SAPO-34 (Abbildung 17), und dass die optimale Temperatur für diese Reaktion und für diesen Katalysator niedriger ausfiel, was die Vermutung zulässt, dass H-SSZ-13, als der Katalysator mit der höheren Säurestärke, eine interessante Alternative zu H-SAPO-34 als MTO-Katalysator darstellen könnte.^[23] Um jedoch abschließend die Frage der Selektivität der intrinsischen Koksbildung gegenüber der Säurestärke zu klären, wäre es notwendig, isotopologische Proben mit größeren Poren zu vergleichen, um den Einfluss der Formselektivität zu reduzieren.

4.4. Auswirkungen der Koksbildung auf die Katalysatorleistung

Für Katalysatoren, in denen die Reaktionen nicht diffusionskontrolliert sind, ist eine Deaktivierung oft mit der schrittweisen Blockierung der aktiven Zentren verbunden und kann dadurch einfach als Verminderung der Verweilzeit mit laufender Betriebszeit verstanden werden.^[146] Janssens^[129] veröffentlichte kürzlich Betriebszeitenmessungen für eine Serie von H-ZSM-5-Katalysatoren und schlug vor, dass dieselben Annahmen für dieses System gemacht werden können. Solch ein Modell impliziert, dass die Katalysatorselektivität nicht durch Deaktivierung beeinflusst wird. Für H-ZSM-5 bestehen tatsächlich Hinweise darauf, dass dies zutrifft. Basierend auf einer von Abbot und Wojciekowsky entwickelten Methode wurden Messungen von Produktausbeute und Umsätzen für 1-Hexanspaltung,^[147] Ethenoligomerisation^[148] und MTH-Reaktion^[149] an neuen und an teilweise deaktivierte H-ZSM-5-Katalysatoren vorgenommen. In Übereinstimmung mit Janssens' Modell deuten alle Studien darauf hin, dass die Deaktivierung keine Auswirkung auf die Produktselektivität hat.^[129]

Für den archetypischen MTO-Katalysator, H-SAPO-34, wird bei Deaktivierung eine komplexere Abhängigkeit der Produktselektivität beobachtet. Mehrere Autoren haben von einem erhöhten Ethen/Propen-Verhältnis bei verlängerter Betriebszeit für diese Topologie berichtet.^[26,73,112,128,143,144] Aktuelle Studien, bei denen Transientenexperimente mit ¹²C/¹³C-Methanol an neuen, teilweise und fast vollständig deaktivierten H-SAPO-34-Katalysatoren durchgeführt wurden, erklären diese Beobachtungen durch eine erhöhte Diffusionsbehinderung aufgrund von Koksbildung, d. h. Produktformselektivität, obwohl Hexamethylbenzol das wichtigste aromatische Zwischenprodukt während des gesamten Induktions-, Umsatz- und Deaktivierungszyklus bleibt.^[112]

Der beobachtete Unterschied des Einflusses der Deaktivierung auf die Produktselektivitäten für MFI- und CHA-Topologien gibt die relative Wichtigkeit der externen gegenüber der internen Koksbildung wieder. Es zeigt aber auch die unterschiedliche Fähigkeit von Produktmolekülen, in den jeweiligen Topologien zu diffundieren, wenn in den Zeolithhohlräumen eingeschlossene Moleküle vorhanden sind. Für MFI wird davon ausgegangen, dass Koksbildung an der Kristalloberfläche hauptverantwortlich für die Katalysatordeaktivierung ist. Andererseits würde im Falle einer Koksbildung in den Mikroporen ein Penta- oder Hexamethyl-

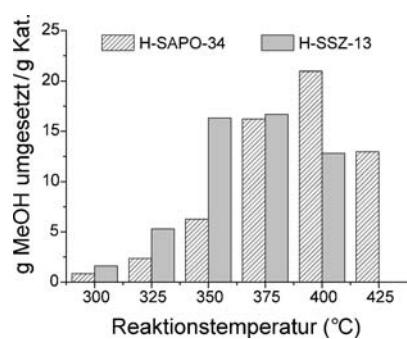


Abbildung 17. Methanolumsatz für H-SAPO-34 und H-SSZ-13. Aus Lit. [123].

benzolmolekül den kompletten Porenkanal oder die Schnittstelle ausfüllen und sämtliche anderen Moleküle am Durchgang hindern. Folglich blockiert die Koksbildung komplett den Zugang zu den Brønsted-Zentren im jeweiligen verkokten Kanal. In der CHA-Topologie hingegen ist der in den Mikroporen gebildete Koks von maßgebender Bedeutung für die Katalysatordeaktivierung. Darüber hinaus sind die großen Porenhohlräume weiträumig genug, um es einem Alkenmolekül zu ermöglichen, sogar bi- oder polycyclische aromatische Verbindungen/Kokspräkursoren zu passieren und somit Zugang zu den aktiven Zentren im Inneren eines verkokten Hohlraums zu erlangen.

5. Andere Reaktanten

Schon in ihrer ursprünglichen Abhandlung berichteten Chang und Silvestri über Reaktionsdaten zu H-ZSM-5-Zeolithen für Reaktanten wie höhere Alkohole, Ketone, Aldehyde und Mercaptane.^[38] Sie fanden heraus, dass höhere Alkohole eine ähnliche Produktverteilung wie Methanol ergeben, während die Produktverteilung anderer Molekülklassen mehr oder weniger davon abweicht. Die Verwendung anderer Reaktanten in MTH-vergleichbaren Reaktionen hat sich später auf zwei Klassen konzentriert: höhere Alkohole und Methylhalogenide.

5.1. Höhere Alkohole

Wenn Ethanol als Reaktant verwendet wird (ETH), sind im Produkt die gleichen Kohlenwasserstoffmoleküle zu finden wie in der MTH-Reaktion. Nur enthalten die Spezies, die im Zeolith eingeschlossen sind, einen höheren Anteil an ethylsubstituierten Molekülen.^[150,151] Ferner kann Ethen direkt aus Ethanol an einem Zeolithkatalysator^[152,153] gebildet werden, und diese Reaktion hat kein direktes Gegenstück bei einer Methanoleinspeisung. Wegen des gestiegenen Interesses an Bioethanol hat die Umwandlung von Ethanol zu Kohlenwasserstoffen während der letzten 2–3 Jahre mehr Aufmerksamkeit bekommen und bietet die Möglichkeit, Kohlenwasserstoffe wie Ethen, Propen oder Aromaten aus Bioethanol zu produzieren.^[154–170]

Beim Einsatz von Isopropylalkohol stellt sich die Situation anders dar. Dieses System ähnelt vielmehr einer Alkenoligomerisation, wie im MOGD-Prozess (Abschnitt 1.1.2). Die Selektivität gegenüber Alkanen und Aromaten wird merklich geringer im Vergleich zu einer Methanol- oder Ethanoleinspeisung, während sich die Selektivität für Alkene erhöht.^[171] Das weist darauf hin, dass die Aromatenmenge in den Zeolithkanälen geringer ist. Zur gleichen Zeit verlängert sich die Katalysatorlebensdauer um das 25-fache,^[171] was wiederum einen wichtigen Hinweis darauf gibt, dass aromatische Verbindungen eine bedeutende Rolle in der Deaktivierung von zeolithischen Katalysatoren spielen.

5.2. Methylhalogenide

Methylhalogenide können entweder aus der Reaktion von Methan mit molekularen Halogenen (siehe z.B. Lit. [172–176]) oder aus Biomasse gebildet werden. Wenn man Erdgas als Quelle höherer Kohlenwasserstoffe betrachtet, haben Methylhalogenide den Vorteil, dass man sie direkt aus Methan bilden kann (ohne den für die Methanolsynthese notwendigen Zwischenschritt der Synthesegas-Herstellung), und dies zudem mit einer relativ hohen Ausbeute im Vergleich zu anderen direkten Umwandlungsprozessen.^[178]

Bereits seit Mitte der 80er Jahre wird der Umsatz von Methylhalogeniden zu Kohlenwasserstoffen untersucht. Taylor et al. leisteten hierbei bahnbrechende Arbeiten, mit einem Schwerpunkt auf der Umwandlung von MeCl an H-ZSM-5.^[179–181] Neuere Studien konzentrieren sich auf die CHA-Topologie, in Form von protoniertem oder ionenausgetauschtem H-SAPO-34 für den MeCl-^[182–188] oder den MeBr-Umsatz.^[187,189] Unabhängig von der Topologie oder dem gewählten Halogen weist die Umsetzung von Methylhalogeniden zu Kohlenwasserstoffen auffallend ähnliche Produktselektivitäten auf wie beim Methanolumsatz an den gleichen Topologien.^[179–189] Transiente Isotopenmarkierungsstudien an H-SAPO-34 zeigten in beiden Fällen hauptsächlich Hexamethylbenzol als Zwischenprodukt, was auf einen vergleichbaren Reaktionsmechanismus hinweist.^[178] Ein Hauptunterschied zwischen Methanol und Methylhalogeniden ist der merklich niedrigere Umsatz, der bei den Methylhalogeniden beobachtet wird. Svelle et al. berichten über einen mittels Propenpuls voraktivierten H-SAPO-34-Katalysator, bei dem bei 350°C der anfängliche Methanolumsatz um das 25-fache höher lag als der Umsatz für Methylchlorid oder Methylbromid bei gleichen Bedingungen.^[187] Theoretische Studien gehen davon aus, dass der Grund hierfür die geringere Protonenaffinität von Methylchlorid und Methylbromid im Vergleich zu Methanol ist (647, 664 bzw. 761 kJ mol⁻¹^[190]),^[191,192] was ferner durch Ergebnisse der Coreaktion von ¹³C-markiertem Methylchlorid mit Ethen und Propen gestützt wurde.^[178] Svelle et al. beobachteten weiterhin einen nichtlinearen Anstieg des Methylhalogenidumsatzes bei ansteigenden Verweilzeiten. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Reaktion von HCl, das zusammen mit den Alkenen gebildet wird, und den Katalysatorbausteinen. Su et al. benutzten In-situ-FT-Infrarotspektroskopie und beobachteten die Bildung von P-OH-Bindungen, wenn sie entweder HCl oder MeCl an einem H-SAPO-34-Katalysator bei 350–400°C testeten. Sie nahmen an, dass HCl die Al-O-P-Verbindungen im Katalysator aufbricht, was zur Bildung von Al-Cl und P-OH führt.^[186,193] Zudem wurde bei diesem Vorgang auch ein Verlust an sauren Brønsted-Zentren beobachtet; jedoch schienen sich die gebrochenen Bindungen während der Katalysatorregenerierung wieder neu zu bilden, was zu einer unveränderten Anfangs- und Umsatzkapazität des Katalysators während folgender Testdurchläufe führte.^[178]

McFarland et al. untersuchten einen integrierten Umsatz von Methan mit Brom zu höheren Kohlenwasserstoffen, wobei MeBr als Zwischenprodukt anfiel.^[194–197] In diesem integrierten Prozess beobachteten sie eine schnellere Deaktivierung.

tivierung als wenn MeBr separat zu Kohlenwasserstoff umgesetzt wurde, und führten dies auf mehrfach bromiertes Methan zurück.^[194] Im Anschluss an diese Studie führten Nielsen und Mitarbeiter eine Isotopenmarkierung durch, in der sie Dichlormethan gemeinsam mit Methylchlorid an H-SAPO-34 umsetzten, um herauszufinden, ob die Koksbildung aus mehrfach chlorierten Produkten mechanistisch getrennt von der Methylhalogenidreaktion zu Kohlenwasserstoffen abläuft und somit durch entsprechendes Katalysatordesign vermieden werden kann. Sie fanden heraus, dass Dichlormethan ein integrierter Bestandteil des Reaktionszyklus von Methylchlorid zu Kohlenwasserstoffen war, bei dem es zu einer schnelleren Bildung von polycyclischen Aromaten und Koks kommt.^[198]

6. Aktuelle Entwicklungen

6.1. Interne Defekte

Ein wenig untersuchtes Thema, das jedoch zunehmend an Interesse gewinnt, ist die Rolle von Gitterdefekten bei zeolithkatalysierten Reaktionen.^[20–22, 199–206] Aus einer 2D-Korrelationsanalyse *in situ* aufgenommener IR-Spektroskopiedaten fanden Thibault-Starzyk und Mitarbeiter einen Zusammenhang zwischen Koksbildung und dem Vorhandensein von Silanoldefekten bei der Isomerisierung von *ortho*-Xylo an H-ZSM-5.^[205] So fanden sie heraus, dass sich Verkokungen vor allem an nicht-sauren Silanolgruppen im Inneren des Mikroporensystems befanden. Eine aktuelle Studie von Barbera et al. mit einer Serie von H-ZSM-5-Katalysatoren zeigte, dass obwohl die Katalysatoraktivität linear von der Zahl der sauren Zentren abhängig ist, kein direkter Zusammenhang zwischen Katalysatordeaktivierung und der Zahl der aktiven Zentren oder der Kristallgröße besteht (Abbildung 18).^[21] Interessanterweise wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Deaktivierungsgeschwindigkeit und der jeweiligen Zahl von internen und externen Silanolgruppen beobachtet. Die Ergebnisse belegen eine klare Korrelation zwischen Deaktivierungsverhalten und den Intensitäten der IR-Banden für isolierte Silanolgruppen bei 3726 und 3745 cm⁻¹, die Silanolgruppen in den Mikroporen bzw. auf der äußeren Kristalloberfläche des Zeolithen zuzuordnen sind. Sazama et al. bestätigten die Existenz einer Korrelation zwischen Gitterdefekten in H-ZSM-5 und der Lebensdauer in MTH-Reaktionen, indem sie eine Kombination von IR- und Festkörper-NMR-Spektroskopie anwendeten.^[20] Neben dem rein mikroporösen MFI erweiterten Sazama et al. die Bandbreite der untersuchten Materialien um hierarchische Systeme, die sowohl Mikro- als auch Mesoporen enthielten (siehe Abschnitt 6.2). Sie folgerten, dass die Konzentration der Gitterdefekte im Festkörper weitgehend durch den Syntheseprozess der Mesoporenbildung beeinflusst wird und dass der vorteilhafte Effekt von Mesoporosität in der MTH-Reaktion durch das Vorhandensein einer hohen Konzentration von Gitterdefekten überlagert werden kann. Eine Verbindung zwischen der Einbringung von Mesoporen und den daraus resultierenden Auswirkungen auf die Mikrostruktur

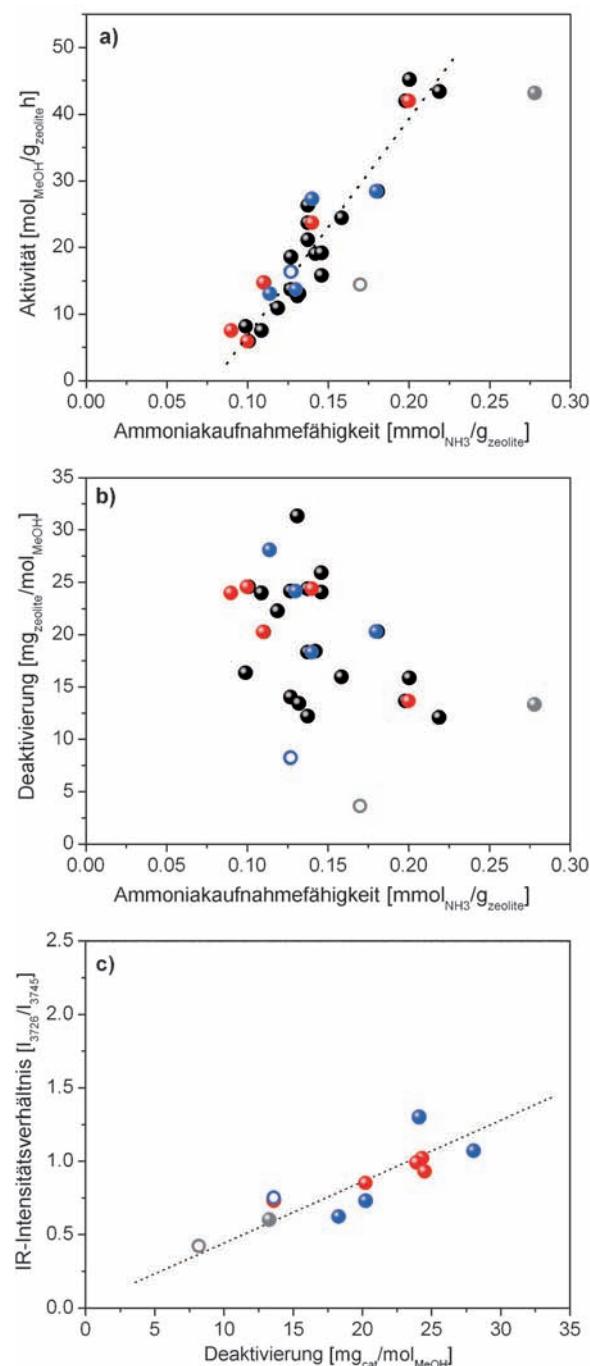


Abbildung 18. Einfluss von Dichte an sauren Zentren eines H-ZSM-5-Katalysators auf a) die MTH-Aktivität und b) die Deaktivierungsgeschwindigkeit. c) Verhältnis der Deaktivierungsgeschwindigkeit zur relativen Dichte von kristallinternen Defekten. Aus Lit. [21].

des MFI wurde zuvor bereits von Forschern bei Haldor Topsøe entdeckt.^[201, 203]

Trotz der klaren experimentellen Beweise für die Bedeutung von inneren Gitterdefekten bei der Deaktivierung von MFI, ist der exakte Mechanismus, der zu einem beschleunigten Aktivitätsverlust während der MTH-Reaktion führt, weiterhin ungeklärt. Barbera et al. erwägen einen möglichen Stabilisierungs- oder Retentionseffekt von Koksvorprodukten, d.h. polymethylierten Benzolen, durch die

inneren Silanolgruppen, was zu einem veränderten Diffusionsverhalten der Reaktionsprodukte führt.^[21] Sazama et al. erklären die Entstehung von inneren Silanolgruppen als Ausgleich zur Bildung von nicht zum Gerüst gehörenden Aluminiumatomen (EFAl; extraframework aluminium), die sich teilweise aus dem Kristallgitter gelöst haben.^[20] Das Vorhandensein dieser Elektronenakzeptorzentren würde die Oligomerisierung und Wasserstofftransferreaktionen unterstützen, welche dann zur Koksbildung führen.

6.2. Mesoporöse Zeolithe

Ryoo und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, wie die Katalysatordeaktivierung effektiv unterdrückt werden kann, wenn man die MTH-Reaktion an H-ZSM-5-Nanoschichten mit Elementarzellendicke durchführt und damit die Diffusionseinschränkungen der größeren Zeolithkristalle minimiert.^[207]

Eine einfachere Strategie, um die inhärenten Diffusionsbeschränkungen von mikroporösen Materialien zu umgehen, besteht darin, ein sekundäres Poresystem aus größeren Poren (Mesoporen) einzuführen, was zu „hierarchischen Zeolithen“ führt. Verschiedene Strategien zur Synthese kombinierter mikro- und mesoporöser Materialien sind bekannt. Einige Methoden basieren auf der Einführung von Mesoporen während der Synthese, z.B. durch harte und weiche Templates, während andere Methoden auf einer postsynthetischen Modifikation mittels Wasserdampf, Säure oder alkalischer Behandlung beruhen (siehe Lit. [208] und dortige Referenzen). Während Wasserdampfbehandlung und Säureätzung dazu neigen, Al-Zentren aus dem Kristallgitter zu entfernen, zeigte sich bei der alkalischen Behandlung eine selektive Entfernung der Si-Atome, während die für die Katalyse wichtigen Al-Zentren unberührt blieben. Die alkalische Behandlung wird deshalb oft „Desilizierung“ genannt. Diese Erkenntnis führte zu einem enormen Hype der alkalischen Zeolithbehandlung in den letzten zehn Jahren, der sich in zahlreichen wissenschaftlichen Artikeln, einschließlich ausführlicher Berichte über dieses Thema zeigte.^[209–211] Dennoch befasst sich nur ein sehr kleiner Teil der Artikel mit der Anwendung hierarchisch aufgebauter Zeolithe in der MTH-Katalyse. Im Jahr 2008 berichteten Bjørøgen et al. von einem bis zu 3.3-fach gesteigerten Methanolumsatz bei Verwendung von mesoporösen MFI-Proben, die durch Desilizierung synthetisiert wurden.^[212] Zudem wurde eine erhöhte Selektivität hinsichtlich schwererer Produkte (Benzinfraktion) beobachtet. Die Ergebnisse wurden durch die Veränderungen der Säureeigenschaften und Mesoporenanordnung und einem verbesserten Diffusionsvermögen erklärt. Etwa zur gleichen Zeit verglichen Kustova et al. unterschiedlich synthetisierte mesoporöse H-ZSM-5-Proben in der MTG-Reaktion, einschließlich Kern-Schale-Partikeln, und stellten ähnliche Trends wie Bjørøgen et al. fest.^[209] Sie weisen darauf hin, dass die unterschiedlichen Mechanismen der Mesoporenbildung durch Kohlenstofftemplate und Desilizierung zu Produkten mit einem unterschiedlichem Grad an Gitterdefekten führen, was wiederum einen Effekt auf die Umsatzkapazität hat. Eine ausführlichere Arbeit von Kim et al. aus dem Jahr 2010 weitet

die Untersuchungen auf eine direkte Methode der Mesoporenbildung aus und vergleicht diese mit desilizierten und templatsynthetisierten mesoporösen MFI-Proben. Sie unterstreichen die Bedeutung des Si/Al-Verhältnisses für den Deaktivierungsmodus und folgern, dass die Umsatzkapazität eines mesoporösen Zeolithen bei einem gegebenen Si/Al-Verhältnis linear im Verhältnis zur äußereren (Mesoporen)-Oberfläche steht. Eine ähnliche Beziehung zwischen Lebensdauer und äußerer Oberfläche fanden Vennestrøm et al. für mesoporöse H-ZSM-5-Proben, welche nach der Synthese mit Guanidinbasen behandelt wurden.^[214]

In einem aktuellen Beitrag untersuchten Svelle und Mitarbeiter das komplexe Zusammenspiel zwischen den morphologischen und mikrostrukturellen Eigenschaften von H-ZSM-5-Kristallen und dem Mechanismus der Mesoporenbildung.^[22] Sie ziehen den Schluss, dass das verallgemeinerte, einfache Bild der Mesoporenbildung und Katalysatorverbesserung durch verbesserte Diffusionseigenschaften ein detailliertes Wissen über die Mikrostruktur der hierarchisch aufgebauten Zeolithproben voraussetzt. Kristallgröße und Beschaffenheit, Gitterdefekte und Si/Al-Verhältnis müssen bei dem Versuch, die Wirkung von Mesoporen zu erfassen, berücksichtigt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die wichtigsten Parameter, welche die Produktselektivität in MTH-Reaktionen steuern, sind nunmehr weitgehend verstanden. Die Produktbildung findet an hybriden organisch-anorganischen Zentren statt, deren Zusammensetzung von der Zeolithtopologie abhängig ist. In eindimensionalen 10-Ring-Strukturen dominieren Alkenzwischenprodukte, was zur hauptsächlichen Bildung von C₃₊-Produkten führt und zu einer vernachlässigbaren Produktion von Aromaten. Mit zunehmender Poren- und/oder Hohlräumgröße werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe zum wichtigsten Zwischenprodukt, was zu einer erhöhten C₂/C₃-Bildungsgeschwindigkeit und zu einem aromatenreichen Stoffgemisch führt. Bei kleinen Poren und großen Hohlräumen wird die Diffusion der Aromaten in die Gasphase verhindert, und dies führt zur Bildung von mehrcyclischen Aromaten. Diese haben als MTH-Zwischenprodukte eine geringere Aktivität als ihre monocyclischen Analoga und sind zudem Vorläuferprodukte von Koks.

Aufgrund der derzeitigen Kommerzialisierung einiger MTH-Prozesse wird das Interesse an diesem Forschungsfeld über die nächsten Jahre sehr wahrscheinlich zunehmen, insbesondere jene Bereiche, die für einen optimalen Anlagenbetrieb und Katalysatorleistung entscheidend sind. Obwohl H-ZSM-5 der zurzeit bevorzugte MTG-Katalysator ist, wird die Suche nach anderen Topologien, die eine klare obere Grenze bei C₉-Arenen ergeben (Abschnitt 2.1) oder die Bildung von aromatischen Bestandteilen (z.B. 1D-10-Ring Topologien, Abschnitt 3.2) verhindern, fortgesetzt werden. Ein Beispiel solcher neuen Topologien mit interessanter MTH-Produktzusammensetzung ist RTH, eine 2D-8-Ringstruktur.^[215]

Zeolith mit Porenstrukturen von niedriger Dimensionalität unterliegen einer schnelleren Deaktivierung.^[216] Um mit der Umsatzkapazität von H-ZSM-5 mithalten zu können, werden neue Katalysatortopologien mit 1D- oder 2D-Porenstrukturen kristallverändernden Prozessen unterworfen werden, z.B. zur Bildung von nanoskaligen^[207] oder defektreichen Kristallen, die empfänglich für die Bildung von Mesoporen sind,^[217] um Diffusionsbehinderungen zu minimieren.

Ebenso ist die Langzeitstabilität der Katalysatoren von Bedeutung. So wurde die irreversible Deaktivierung von Katalysatoren in der MTH-Reaktion bei aufeinander folgenden Test- und Regenerierungszyklen in verschiedenen Berichten dokumentiert. Eine solche irreversible Deaktivierung wird einem Katalysatorverschleiß zugeschrieben, entweder durch Verlust der aktiven Zentren durch EFAI-Bildung oder durch Phasenumwandlungen zu anderen Zeolithtopologien, amorphen und/oder dichten Phasen.^[24,26,218] Das Konzept der irreversiblen Deaktivierung gewann vor allem in den 90er Jahren an Bedeutung, als Prins und Mitarbeiter den Einfluss von Gitterspannungen auf die unerwünschte Dealuminierung untersuchten.^[219] Zukünftige Stabilitätsstudien werden von den aktuellen Entwicklungen im Bereich der In-situ-Techniken profitieren. Beispiele sind die gleichzeitige Messung von Koksbildung und Elementarzellengröße mittels Röntgenbeugung, mit der sich Gitterspannungen messen lassen,^[220,221] konfokale Fluoreszenzspektroskopie, mit der man verfolgen kann, wie die Bildungsgeschwindigkeit von Kohlenwasserstoffresten durch das Si/Al-Verhältnis und die Porenarchitektur beeinflusst wird,^[141] und NMR-Studien, welche die Bildung von Gitterdefekten und die Beweglichkeit von Gitteratomen während der Katalysatorvorbehandlung und der MTH-Reaktion aufzeigen.^[222,223]

Das bis jetzt erlangte Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in der MTH-Reaktion hat ein weitreichenderes Potential als die bloße Optimierung des Titelprozesses. Ein Beispiel ist die Verwendung kinetischer Daten individueller Reaktionsschritte des MTH-Zyklus (z.B. Methylierung von Alkenen und Aromaten) als Bezugswerte für neue quantenmechanische Modellmethoden.^[31] Um den gleichen Grad an Vorhersehbarkeit zu erreichen wie bei Ab-initio-Methoden für metallbasierte Katalysatoren,^[223] wird es notwendig sein, die Kinetiken individueller Reaktionen an einer Serie unterschiedlicher Zeolithtopologien zu messen. Studien mit Einzelparametervariationen werden das Schlüsselement weiteren Fortschritts auf diesem Gebiet sein. Vielleicht noch wichtiger ist die Einsicht, dass säurekatalysierte Zeolithchemie zwar die Produktion von verzweigten Kohlenwasserstoffen aufgrund des carbokationischen Mechanismus bevorzugt,^[224] jedoch die Formselektivität eine neue Dimension in der Gestaltung neuer Prozesse hinzufügt, in der auch redoxaktive Zentren integriert werden können.

Diese Arbeit ist im Rahmen des inGAP Centre for Research-based Innovation entstanden, das durch das Norwegian Research Council (Kontrakt 174893) finanziell unterstützt wird.

Eingegangen am 29. Mai 2011
Online veröffentlicht am 18. April 2012

- [1] C. D. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, *25*, 1.
- [2] S. Yurchak, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *36*, 251.
- [3] C. D. Chang, *Catal. Today* **1992**, *13*, 103.
- [4] J. Topp-Jørgensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *36*, 293.
- [5] F. Joensen, P. E. Højlund Nielsen, M. D. Palis Sørensen, *Biomass Conv. Bioref.* **2011**, *1*, 85.
- [6] A. A. Avidan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *36*, 307.
- [7] B. V. Vora, T. L. Marker, P. T. Barger, H. R. Nielsen, S. Kvist, T. Fuglerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *107*, 87.
- [8] *Chem. Eng. News* **2005**, *83*(50), 18.
- [9] J. Liang, H. Li, S. Zhao, W. Guo, R. Wang, M. Ying, *Appl. Catal. B* **1990**, *64*, 31.
- [10] H. Koempel, W. Liebner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *167*, 261.
- [11] <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [12] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 4 (Hrsg.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), Wiley, Chichester, **2002**, S. 3042.
- [13] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1627.
- [14] C. Pazé, S. Bordiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4740.
- [15] S. Bordiga, L. Regli, D. Cocina, C. Lamberti, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2779.
- [16] G. A. V. Martins, G. Berlier, S. Coluccia, H. O. Pastore, G. B. Superti, G. Gatti, L. Marchese, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 330.
- [17] A. Zecchina, S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6361.
- [18] K. Chakarova, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4806.
- [19] B. Gil, Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, S. Walas, *Catal. Today* **2010**, *152*, 24.
- [20] P. Sazama, B. Wichterlova, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Musilova, L. Palumbo, S. Sklenak, O. Gonsiorova, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 87.
- [21] K. Barbera, F. Bonino, S. Bordiga, T. V. W. Janssens, P. Beato, *J. Catal.* **2011**, *280*, 196.
- [22] S. Svelle, L. Sommer, K. Barbera, P. N. R. Vennestrøm, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Bordiga, Y. H. Pan, P. Beato, *Catal. Today* **2011**, *168*, 38.
- [23] F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K. P. Lillerud, U. Olsbye, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 218.
- [24] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 3.
- [25] C. D. Chang in *Shape Selective Catalysis: Chemical Synthesis and Hydrocarbon Processing* (Hrsg.: C. Song, J. M. Garcés, Y. Sugi), ACS, Washington, **2000**, S. 96 (ACS Symp. Ser. 738).
- [26] P. Barger in *Zeolites for Cleaner Technologies*, (Hrsg.: M. Guisnet, J.-P. Wilson), Imperial College Press, London, **2002**, S. 239 (*Catalytic Science Series Vol. 3*).
- [27] J. F. Haw, D. M. Marcus in *Handbook of Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta), Marcel Dekker, New York, **2003**, S. 833.
- [28] D. M. Marcus, M. J. Heyman, Y. M. Blau, D. R. Guenther, J. O. Ehresmann, P. W. Kletnieks, J. F. Haw, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1933.
- [29] D. M. Marcus, K. A. McLachlan, M. A. Wildman, J. O. Ehresmann, P. W. Kletnieks, J. F. Haw, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3133.
- [30] P. Magnoux, P. Roger, V. Fouche, N. S. Gnep, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *34*, 317.
- [31] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerber, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 816.
- [32] V. Van Speybroeck, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, K. Hemelsoet, D. Lesthaeghe, A. Ghysels, G. B. Marin, M. Waroquier, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 888.

- [33] J. P. van den Berg, J. P. Wolthuizen, J. H. C. van Hooff in *Proceedings 5th International Zeolite Conference (Naples)* (Hrsg.: L. V. Rees), Heyden, London, **1980**, S. 649.
- [34] G. A. Olah, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 201.
- [35] G. J. Hutchings, F. Gottschalk, M. V. Michéle, R. Hunter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1987**, 83, 571.
- [36] Y. Ono, T. Mori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, 77, 2209.
- [37] D. Kagi, *J. Catal.* **1981**, 69, 242.
- [38] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1977**, 47, 249.
- [39] C. D. Chang, *J. Catal.* **1981**, 69, 244.
- [40] E. A. Swabb, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1972**, 11, 540.
- [41] W. Zatorski, S. Kryzanowski, *Acta Phys. Chem.* **1978**, 29, 347.
- [42] J. K. A. Clarke, R. Darcy, B. F. Hegarty, E. O'Donoghue, V. Amir-Ebrahimi, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 425.
- [43] S. Kolboe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 61, 413.
- [44] J. Sauer, M. Sierka, F. Haase in *Transition State Modeling for Catalysis* (Hrsg.: D. G. Truhlar, K. Morokuma), ACS, Washington, **1999**, S. 358 (ACS Symp. Ser. 721).
- [45] S. R. Blaszkowski, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11728.
- [46] S. R. Blaszkowski, R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5020.
- [47] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G. B. Marin, M. Waroquier, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1714.
- [48] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G. B. Marin, M. Waroquier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 8832.
- [49] W. Song, D. M. Marcus, H. Fu, J. O. Ehresmann, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3844.
- [50] S. Kolboe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 449.
- [51] W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler, M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15260.
- [52] C. S. Lo, R. Radhakrishnan, B. L. Trout, *Catal. Today* **2005**, 105, 93.
- [53] Y. Jiang, W. Wang, V. R. R. Marthala, J. Huang, B. Sulikowski, M. Hunger, *J. Catal.* **2006**, 238, 21.
- [54] W. Wang, M. Hunger, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 895.
- [55] W. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, *Catal. Today* **2006**, 113, 102.
- [56] N. Y. Chen, W. J. Reagan, *J. Catal.* **1979**, 59, 123.
- [57] S. Kolboe, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 36, 189.
- [58] S. Kolboe, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1986**, 40, 711.
- [59] R. M. Dessau, *J. Catal.* **1986**, 99, 111.
- [60] R. M. Dessau, R. B. LaPierre, *J. Catal.* **1982**, 78, 136.
- [61] T. Mole, J. Whiteside, D. Seddon, *J. Catal.* **1983**, 82, 261.
- [62] T. Mole, G. Bett, D. Seddon, *J. Catal.* **1983**, 84, 435.
- [63] I. M. Dahl, S. Kolboe, *Catal. Lett.* **1993**, 20, 329.
- [64] I. M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* **1994**, 149, 458.
- [65] I. M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* **1996**, 161, 304.
- [66] S. Kolboe, I. M. Dahl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 427.
- [67] P. O. Rønning, Ø. Mikkelsen, S. Kolboe in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, Vol. 2* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, **1999**, S. 1057.
- [68] Ø. Mikkelsen, P. O. Rønning, S. Kolboe, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 40, 95.
- [69] B. Arstad, S. Kolboe, *Catal. Lett.* **2001**, 71, 209.
- [70] B. Arstad, S. Kolboe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8137.
- [71] W. Song, J. F. Haw, J. B. Nicholas, C. S. Henghan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10726.
- [72] W. Song, H. Fu, J. F. Haw, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12839.
- [73] W. Song, H. Fu, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4749.
- [74] H. Fu, W. Song, J. F. Haw, *Catal. Lett.* **2001**, 76, 89.
- [75] J. F. Haw, D. M. Marcus, *Catal. Lett.* **2005**, 34, 41.
- [76] A. Sassi, M. A. Wildman, H. J. Ahn, P. Prasad, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 2294.
- [77] A. Sassi, M. A. Wildman, J. F. Haw, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8768.
- [78] J. F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5431.
- [79] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 317.
- [80] P. W. Goguen, T. Xu, D. H. Barich, T. W. Skloss, W. Song, Z. Wang, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2650.
- [81] J. F. Haw, J. B. Nicholas, W. Song, F. Deng, Z. Wang, T. Xu, C. S. Henghan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4763.
- [82] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Kolboe, *J. Catal.* **2003**, 215, 30.
- [83] M. Bjørgen, U. Olsbye, D. Petersen, S. Kolboe, *J. Catal.* **2004**, 221, 1.
- [84] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Svelle, S. Kolboe, *Catal. Lett.* **2004**, 93, 37.
- [85] M. Bjørgen, F. Bonino, S. Kolboe, K.-P. Lillerud, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15863.
- [86] R. F. Sullivan, C. J. Egan, G. E. Langlois, R. P. Sieg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1156.
- [87] S. Svelle, M. Bjørgen, S. Kolboe, D. Kuck, M. Letzel, U. Olsbye, O. Sekiguchi, E. Uggerud, *Catal. Lett.* **2006**, 109, 25.
- [88] O. Sekiguchi, V. Meyer, M. C. Letzel, D. Kuck, E. Uggerud, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2009**, 15, 167.
- [89] M. Seiler, W. Wang, A. Buchholz, M. Hunger, *Catal. Lett.* **2003**, 88, 187.
- [90] M. Hunger, T. Horvath, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12302.
- [91] M. Seiler, U. Schenk, M. Hunger, *Catal. Lett.* **1999**, 62, 139.
- [92] M. Seiler, W. Wang, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8143.
- [93] W. Wang, M. Seiler, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12553.
- [94] M. Hunger, M. Seiler, A. Buchholz, *Catal. Lett.* **2001**, 74, 61.
- [95] T. Xu, D. H. Barich, P. W. Gougen, W. Song, Z. Wang, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4025.
- [96] R. L. Espinoza, *Appl. Catal.* **1986**, 26, 203.
- [97] Lit. [51].
- [98] N. Govind, J. Andzelm, K. Reindel, G. Fitzgerald, *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, 3, 423.
- [99] C. Lo, C. A. Giurumescu, R. Radhakrishnan, B. L. Trout, *Mol. Phys.* **2004**, 102, 281.
- [100] H. Schulz, Z. Siwei, H. Kusterer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 60, 281.
- [101] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjørgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14770.
- [102] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *J. Catal.* **2007**, 248, 195.
- [103] Y. V. Kissin, *Catal. Rev.* **2001**, 43, 85.
- [104] M. Bjørgen, F. Joensen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, *Catal. Today* **2009**, 142, 90.
- [105] M. Bjørgen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 167, 463.
- [106] S. Teketel, S. Svelle, K. P. Lillerud, U. Olsbye, *ChemCatChem* **2009**, 1, 78.
- [107] S. Teketel, U. Olsbye, K. P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 136, 33.
- [108] Z.-M. Cui, Q. Liu, S.-W. Bain, Z. Ma, W.-G. Song, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2685.
- [109] Z.-M. Cui, Q. Liu, Z. Ma, S.-W. Bain, W.-G. Song, *J. Catal.* **2008**, 258, 83.
- [110] J. Li, Y. Wei, Y. Qi, P. Tian, B. Li, Y. He, F. Chang, X. Sun, Z. Liu, *Catal. Today* **2011**, 164, 288.
- [111] J. Li, Y. Wei, G. Liu, Y. Qi, P. Tian, B. Li, Y. He, Z. Liu, *Catal. Today* **2011**, 171, 221.
- [112] B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K. P. Lillerud, M. Bjørgen, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye, *J. Catal.* **2009**, 264, 77.

- [113] S. Svelle, U. Olsbye, F. Joensen, M. Bjørgen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17981.
[114] B. Arstad, S. Kolboe, O. Swang, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 1023.
[115] B. Arstad, S. Kolboe, O. Swang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8914.
[116] B. Arstad, S. Kolboe, O. Swang, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 81.
[117] B. Arstad, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2991.
[118] D. M. McCann, D. Lesthaeghe, P. W. Kletnieks, D. R. Guenther, M. J. Hayman, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, J. F. Haw, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5179.
[119] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5222.
[120] D. Lesthaeghe, A. Horre, M. Waroquier, G. B. Marin, V. Van Speybroeck, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10803.
[121] C.-M. Wang, Y.-D. Wang, Z.-K. Xie, Z.-P. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4584.
[122] C.-M. Wang, Y.-D. Wang, H.-X. Liu, Z.-K. Xie, Z.-P. Liu, *J. Catal.* **2010**, *271*, 386.
[123] B. Chan, L. Radom, *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 866.
[124] D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 208.
[125] M. Bjørgen, S. Akyalcin, U. Olsbye, S. Benard, S. Kolboe, S. Svelle, *J. Catal.* **2010**, *275*, 170.
[126] W. Song, J. B. Nicholas, A. Sassi, J. F. Haw, *Catal. Lett.* **2002**, *81*, 49.
[127] H. Schulz, *Catal. Today* **2010**, *154*, 183.
[128] F. J. Keil, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 49.
[129] T. V. W. Janssens, *J. Catal.* **2009**, *264*, 130.
[130] G. F. Froment, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2008**, *50*, 1.
[131] J. F. Haw, D. M. Marcus, *Top. Catal.* **2005**, *34*, 41.
[132] M. Kaarsholm, F. Joensen, J. Nerlov, R. Cenni, J. Chaouki, G. S. Patience, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5527.
[133] P. H. Schipper, F. J. Krambeck, *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 1013.
[134] D. M. Marcus, W. Song, L. L. Ng, J. F. Haw, *Langmuir* **2002**, *18*, 8386.
[135] F. Bleken, W. Skistad, K. Barbera, M. Kustova, S. Bordiga, P. Beato, K. P. Lillerud, S. Svelle, U. Olsbye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2539.
[136] J. W. Park, J. Y. Lee, K. S. Kim, S. B. Hong, G. Seo, *Appl. Catal. A* **2008**, *339*, 36.
[137] L.-T. Yuen, S. I. Zones, T. V. Harris, E. J. Gallegos, A. Auroux, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 105.
[138] S. Wilson, P. Barger, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 117.
[139] Q. Zhu, J. N. Kondo, R. Ohnuma, Y. Kubota, M. Yamaguchi, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 153.
[140] I. M. Dahl, H. Mostad, D. Akporiaye, R. Wendelbo, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 185.
[141] D. Mores, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2874.
[142] M. Guisnet, L. Costa, F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *305*, 69.
[143] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 191.
[144] I. M. Dahl, R. Wendelbo, A. Andersen, D. Akporiaye, H. Mostad, T. Fuglerud, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *29*, 159.
[145] D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11320.
[146] C. H. Bartholomew, *Chem. Eng.* **1984**, *91*, 96.
[147] J. Abbot, B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.* **1985**, *63*, 451.
[148] D. Chen, H. P. Rebo, K. Moljord, A. Holmen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3473.
[149] F. Bleken, PhD Thesis, University of Oslo, **2011**.
[150] R. Johansson, S. L. Hruby, J. Rass-Hansen, C. H. Christensen, *Catal. Lett.* **2009**, *127*, 1.
[151] F. F. Madeira, N. S. Gnepp, P. Magnoux, S. Maury, N. Cadran, *Appl. Catal. A* **2009**, *367*, 39.
[152] M. Katoh, T. Yamazaki, N. Kikuchi, Y. Okada, T. Yoshikawa, M. Wada, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **2008**, *34*, 396.
[153] Q. Zhu, J. N. Kondo, S. Inagaki, T. Tatsumi, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1272.
[154] W. Xia, A. Takahashi, I. Nakamura, H. Shimada, T. Fujitani, *J. Mol. Catal. A* **2010**, *328*, 114.
[155] F. Wang, M. Luo, W. Xiao, X. Cheng, Y. Long, *Appl. Catal. A* **2011**, *393*, 161.
[156] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 1443.
[157] V. F. Tret'yakov, A. S. Lermontov, Y. I. Makarfi, M. S. Yakimova, N. A. Frantsuzova, L. M. Koval', V. I. Erofeev, *Chem. Technol. Fuels Oils* **2008**, *44*, 409.
[158] Z. Song, A. Takahashi, I. Nakamura, T. Fujitani, *Appl. Catal. A* **2010**, *384*, 201.
[159] Z. Song, A. Takahashi, N. Mimura, T. Fujitani, *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 364.
[160] Y. I. Makarfi, M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, V. I. Erofeev, L. M. Koval, V. F. Tretiyakov, *Chem. Eng. J.* **2009**, *154*, 396.
[161] S. Ivanova, E. Vanhaecke, L. Dreibeine, B. Louis, C. Pham, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* **2009**, *359*, 151.
[162] T. Inoue, M. Itakura, H. Jon, Y. Oumi, A. Takahashi, T. Fujitani, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 149.
[163] M. Inaba, K. Murata, I. Takahara, K. Inoue, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 95.
[164] M. Inaba, K. Murata, I. Takahara, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2009**, *97*, 19.
[165] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, I. Takahara, *Green Chem.* **2007**, *9*, 638.
[166] M. Inaba, K. Murata, M. Saito, I. Takahara, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2006**, *88*, 135.
[167] D. Goto, Y. Harada, Y. Furumoto, A. Takahashi, T. Fujitani, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano, *Appl. Catal. A* **2010**, *383*, 89.
[168] R. V. Ermakov, V. A. Plakhotnik, *Petrol. Chem.* **2008**, *48*, 1.
[169] X. Cheng, Y. Jin, J. Wang, J. Guo, Y. Long, W. Xiao, *Petrochem. Technol.* **2008**, *37*, 548.
[170] J. Bi, X. Guo, M. Liu, X. Wang, *Catal. Today* **2010**, *149*, 143.
[171] U. V. Mentzel, S. Shunmugavel, S. L. Hruby, C. H. Christensen, M. S. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17009.
[172] S. G. Podkolzin, E. E. Stangland, M. E. Jones, E. Peringer, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2569.
[173] E. Peringer, M. Salzinger, M. Hutt, A. A. Lemonidou, J. A. Lercher, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1220.
[174] G. A. Olah, B. Gupta, M. Farina, J. D. Felberg, W. M. Ip, A. Husain, R. Karpeles, K. Lammertsma, A. K. Melhotra, N. J. Trivedi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7097.
[175] V. Degirmenci, A. Yilmaz, D. Uner, *Catal. Today* **2009**, *142*, 30.
[176] I. M. Lorkovic, S. Sun, S. Gadewar, A. Breed, G. S. Macala, A. Sardar, S. E. Cross, J. H. Sherman, G. D. Stucky, P. C. Ford, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8695.
[177] T. S. Bayer, D. M. Widmayer, K. Temme, E. A. Mirsky, D. V. Santi, C. A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6508.
[178] U. Olsbye, O. V. Saure, N. B. Muddada, S. Bordiga, C. Lamberti, M. H. Nilsen, S. Svelle, *Catal. Today* **2011**, *171*, 211.
[179] C. E. Taylor, R. P. Noceti, R. R. Schehl, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *36*, 483.
[180] C. E. Taylor, R. P. Noceti, *Proc. Int. Congr. Catal.* **1988**, *2*, 990.
[181] C. E. Taylor, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130D*, 3633.
[182] D. Jaumain, B.-L. Su, *Catal. Today* **2002**, *73*, 187.
[183] D. Jaumain, B.-L. Su, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197*, 263.

- [184] B.-L. Su, D. Jaumain in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, **1998**, S. 2689.
- [185] B.-L. Su, D. Jaumain in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, **1998**, S. 2681.
- [186] Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, Z. Liu, B.-L. Su, *J. Catal.* **2006**, 238, 46.
- [187] S. Svelle, S. Aravinthan, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, S. Kolboe, I. M. Dahl, U. Olsbye, *J. Catal.* **2006**, 241, 243.
- [188] M. H. Nilsen, S. Svelle, S. Aravinthan, U. Olsbye, *Appl. Catal. A* **2009**, 367, 23.
- [189] A. Zhang, S. Sun, Z. J. A. Komon, N. Osterwalder, S. Gadewar, P. Stoimenov, D. J. Auerbach, G. D. Stucky, E. W. McFarland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2550.
- [190] S. G. Lias, J. F. Lieberman, R. D. J. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695.
- [191] S. Svelle, S. Kolboe, U. Olsbye, O. Swang, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5251.
- [192] F. Bleken, S. Svelle, K. P. Lillerud, U. Olsbye, B. Arstad, O. Swang, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7391.
- [193] Y. Wei, D. Zhang, Z. Liu, B.-L. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 444, 197.
- [194] I. Lorkovic, M. Noy, M. Weiss, J. Sherman, E. McFarland, G. D. Stucky, P. C. Ford, *Chem. Commun.* **2004**, 566.
- [195] I. M. Lorkovic, A. Yilmaz, G. A. Yilmaz, X.-P. Zhou, L. E. Laverman, S. Sun, D. J. Schaefer, M. Weiss, M. L. Noy, C. I. Cutler, J. H. Sherman, E. W. McFarland, G. D. Stucky, P. C. Ford, *Catal. Today* **2004**, 98, 317.
- [196] I. M. Lorkovic, M. L. Noy, W. A. Schenck, C. Belon, M. Weiss, S. Sun, J. H. Sherman, E. W. McFarland, G. D. Stucky, P. C. Ford, *Catal. Today* **2004**, 98, 589.
- [197] A. Breed, M. F. Doherty, S. Gadewar, P. Gross, I. M. Lorkovic, E. W. McFarland, M. J. Weiss, *Catal. Today* **2005**, 106, 301.
- [198] Lit. [188].
- [199] S. Bordiga, I. Roggero, P. Ugliengo, A. Zecchina, V. Bolis, G. Artioli, R. Buzzoni, G. Marra, F. Rivetti, G. Spanò, C. Lamberti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3921.
- [200] B. Gil, K. Mierzynska, M. Szczerbinska, J. Datka, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 99, 328.
- [201] M. S. Holm, S. Svelle, F. Joensen, P. Beato, C. H. Christensen, S. Bordiga, M. Bjørgen, *Appl. Catal. A* **2009**, 356, 23.
- [202] G. J. Hutchings, G. W. Watson, D. J. Willock, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 29, 67.
- [203] M. Kustova, M. S. Holm, C. H. Christensen, Y. H. Pan, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, J. Nerlov, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2008**, 174, 117.
- [204] S. Shih, *J. Catal.* **1983**, 79, 390.
- [205] F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, J. P. Gilson, *Catal. Today* **2001**, 70, 227.
- [206] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, M. Radovan, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4991.
- [207] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2009**, 461, 828.
- [208] L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 132, 384.
- [209] M. Kustova, K. Egeblad, C. H. Christensen, A. L. Kustov, C. H. Christensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 170, 267.
- [210] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2530.
- [211] M. S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, C. H. Christensen, *Catal. Today* **2011**, 168, 3.
- [212] M. Bjørgen, F. Joensen, M. Spangsberg Holm, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Svelle, *Appl. Catal. A* **2008**, 345, 43.
- [213] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* **2010**, 269, 219.
- [214] P. N. R. Vennestrøm, M. Grill, M. Kustova, K. Egeblad, L. F. Lundsgaard, F. Joensen, C. H. Christensen, P. Beato, *Catal. Today* **2011**, 168, 71.
- [215] T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 10068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9884.
- [216] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen in *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts* (Hrsg.: M. Guisnet, F. R. Ribeiro), Imperial College Press, London, **2011**, S. 269 (*Catalytic Science Series Vol. 9*).
- [217] L. Sommer, S. Svelle, K. P. Lillerud, M. Stöcker, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye, *Langmuir* **2010**, 26, 16510.
- [218] M. Guisnet in *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts* (Hrsg.: M. Guisnet, F. R. Ribeiro), Imperial College Press, London, **2011**, S. 217 (*Catalytic Science Series Vol. 9*).
- [219] M. Müller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 34, 135.
- [220] D. S. Wragg, R. E. Johnsen, M. Balasundaram, P. Norby, H. Fjellvåg, A. Grønvold, T. Fuglerud, J. Hafizovic, Ø. B. Vistad, D. Akporiaye, *J. Catal.* **2009**, 268, 290.
- [221] D. S. Wragg, D. Akporiaye, H. Fjellvåg, *J. Catal.* **2011**, 279, 397.
- [222] S. M. Maier, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 8005.
- [223] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 37.
- [224] D. A. Simonetti, J. H. Ahn, E. Iglesia, *J. Catal.* **2011**, 277, 173.