

Katalytische Umwandlung von Synthesegas in Olefine über Methanol in einem Arbeitsgang

Unni Olsbye*

Erdgasumwandlung · Heterogene Katalyse ·
Methanol · Olefine · Synthesegas

Leichte Olefine (Ethen, Propen und Buten) sind wichtige Grundbausteine der petrochemischen Industrie. Die jährliche Produktion beträgt dabei mehr als 120 Millionen Tonnen.^[1] Die leichten Olefine werden hauptsächlich durch Cracken von Naphtha und Ethan hergestellt, allerdings liefern steigende Erdölpreise in Kombination mit der Schiefergas-Revolution während des letzten Jahrzehnts starke Anreize für einen allmählichen Übergang von Erdöl zu Erdgas und Kohle als Rohmaterialien für die petrochemische Industrie. Zwei industrielle Verfahren für die Umwandlung von Methan (der Hauptkomponente von Erdgas) und Kohle in C₂₊-Kohlenwasserstoffe hatten in dieser Zeit ein bemerkenswertes Wachstum zu verzeichnen: Der Fischer-Tropsch(FT)-Prozess für die Herstellung von hauptsächlich flüssigen Kohlenwasserstoffen sowie der Methanol-zu-Olefin(MTO)-Prozess für die Herstellung leichter Olefine, insbesondere Propen und Ethen.^[2]

Beide Prozesse sind mittelbar und verlaufen über Synthesegas als eine gemeinsame Zwischenstufe, die aus CO und H₂ besteht. Die industrielle Bedeutung des Synthesegases ergibt sich daraus, dass Synthesegas ein thermodynamisch bevorzugtes Produkt aus abgestimmten Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Oxidationsmitteln wie O₂, CO₂ und H₂O bei Temperaturen oberhalb von 800°C ist. In einem nächsten Schritt wandelt der FT-Prozess das Synthesegas in höhere Kohlenwasserstoffe um. Demgegenüber erfordert der MTO-Prozess einen weiteren Schritt: die Umwandlung von Synthesegas in Methanol vor der Erzeugung höherer Kohlenwasserstoffe.

Synthesegas-basierte Prozesse könnten künftig noch interessanter werden, wenn man davon ausgeht, dass erneuerbare Kohlenstoffquellen (Biomasse, CO₂) allmählich die fossilen Brennstoffe ersetzen werden. Dementsprechend wächst die Zahl der Versuche zur Optimierung Synthesegas-basierter Prozesse für die Produktion leichter Olefine enorm, mit einem Schwerpunkt auf FT-Prozessen zur Produktion von leichten Olefinen – dem so genannten Fischer-Tropsch-zu-

Olefin-Prozess (FTO) – sowie auf kombinierten FT- und Crackprozessen.^[1] Jüngst wurde ein Mischoxidkatalysator in Kombination mit einem MTO-Katalysator für die Umwandlung von Synthesegas mithilfe einer Oxygenat-Zwischenstufe in einem einzigen Reaktor entwickelt (Abbildung 1).^[3,4]

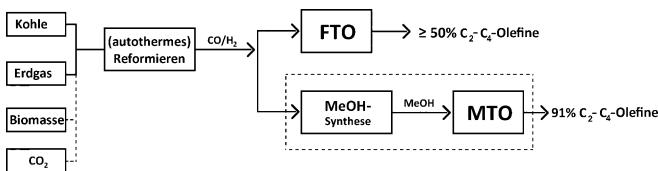


Abbildung 1. Allgemeines Schema für den FTO-Prozess (oben) und MTO-Prozess (unten).

Beide Methoden unterscheiden sich mechanistisch stark voneinander. So nutzt der FT-Prozess trägerfixierte Eisen- oder Cobaltkatalysatoren. Die Bildung der Produkte erfolgt über einen Oberflächencarbid-Mechanismus, bei dem hauptsächlich lineare Olefine und Paraffine entstehen. Die Kettenlängenverteilung ist abhängig von der relativen Geschwindigkeit der Insertion von CH₂-Gruppen und von derjenigen der Kettenabbruchreaktion (Schulz-Anderson-Flory-Verteilung). Der Katalysator sowie die Reaktionsbedingungen können so variiert werden, dass einerseits Produkte im Bereich zwischen Methan und leichten Olefinen und andererseits Produkte wie schwere Wachse bevorzugt gebildet werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Zugabe von Natrium und Schwefel zum Eisenkatalysator die Bildung von C₂-C₄-Olefinen fördert, während die Methanbildung unterdrückt wird, was zu einer stabilen Leistung mit einer Selektivität von 50 % für C₂-C₄-Olefine bei einem CO-Umsatz von > 70 % führt.^[5]

Beim industriellen MTO-Prozess wird der kristalline mikroporöse Silicoaluminophosphat-Katalysator H-SAPO-34 eingesetzt. Hierbei wird eine hohe Ausbeute von 91 % C₂-C₄-Olefin bei vollständiger Umwandlung des Methanols erhalten.^[6] Die hohe Selektivität für die C₂-C₄-Olefine ist auf die Struktur von H-SAPO-34 (Abbildung 2) in Verbindung mit einer moderaten Säurestärke zurückführbar. Die Porenstruktur dieses Katalysators besteht aus großen Hohlräumen mit einem Durchmesser von 7.3 Å × 12 Å; diese Hohlräume sind über kleine Fenster mit einem Durchmesser von 3.8 Å ×

[*] Prof. U. Olsbye
Center for Materials Science and Nanotechnology (SMN)
Department of Chemistry, University of Oslo
PO Box 1033 Blindern, 0315 Oslo (Norwegen)
E-Mail: unni.olsbye@kjemi.uio.no

Die Identifikationsnummer (ORCID) der Autorin ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201603064> zu finden.

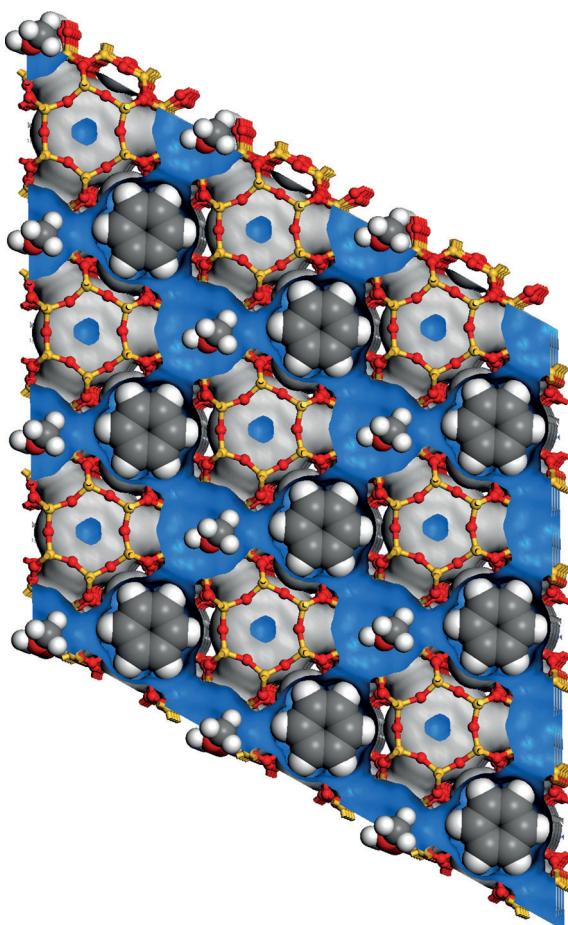


Abbildung 2. Hohlraum-Fenster-Struktur von H-SAPO-34. Die Gitteratome Al, P und Si sind gelb dargestellt, die O-Atome blau. Der Hohlraum erscheint in blauer (innen) und grauer Farbe (außen). Es sind Benzol- und Methanolmoleküle eingezeichnet, um damit die Größe des Hohlraums und der Fenster zu veranschaulichen. Wiedergabe mit Genehmigung von K. P. Lillerud.

3.8 Å miteinander verknüpft. Eine partielle Substitution der Phosphoratom im Katalysatorgerüst gegen Siliciumatom liefert Brønsted-acide Zentren, die Reaktionen wie Carbokation-basierte Methylierungen, Oligomerisierungen, Aromatisierungen, Spaltprozesse sowie Desalkylierungen unter Bildung einer Mischung aus verzweigten und linearen Olefinen, Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen katalysieren.^[7] Die Fenster des H-SAPO-34-Katalysators ermöglichen lediglich die Freisetzung von linearen Kohlenwasserstoffen. Dies bedeutet, dass der katalytische Prozess formselektiv ist und sich andere Produktbereiche mithilfe von Zeolithkatalysatoren oder zeolithähnlichen Katalysatoren mit größeren Poren erhalten lassen könnten.^[7]

Vor kurzem beschrieben Cheng et al.^[4] ein Verfahren, bei dem die Methanolproduktion aus Synthesegas mit einer Weiterreaktion des gebildeten Methanols zu Olefinen kombiniert wird. Ein binäres Zr-Zn-Oxid wird dabei als Katalysator für die Methanolsynthese verwendet und mit H-SAPO-34 als dem bevorzugten Katalysator für den MTO-Prozess kombiniert. Die Reaktion wird unter den herkömmlichen Reaktionsbedingungen des MTO-Prozesses durchgeführt:

400°C, 10 bar und $H_2/CO = 2:1$. Diese Katalysatorkombination resultiert in einer vielversprechenden Selektivität von 74% für C₂-C₄-Olefine bei 11% CO-Umsatz. In einem Langzeitexperiment mit leicht unterschiedlichen Reaktionsbedingungen konnten nach einer Reaktionsdauer von 100 h ein CO-Umsatz von 9.2% sowie eine Selektivität von 68% für C₂-C₄-Olefine erzielt werden.^[4]

Das einfache Grundprinzip der Arbeit von Cheng et al. besteht darin, die thermodynamische Limitierung der Methanolbildung unter den bevorzugten Reaktionsbedingungen des MTO-Prozesses durch Anwenden des Prinzips von Le Chatelier zu überwinden (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen von Lit. [4]). Allerdings ist dies keine leichte Aufgabe. So besteht die erste Hürde darin, einen geeigneten Katalysator zu finden, der in der Lage ist, Synthesegas bei 400°C selektiv in Methanol umzuwandeln. Nach Identifizierung des binären Zr-Zn-Oxids als Katalysator, der in der Lage ist, die Produktion von Methanol selektiv zu vermitteln, demonstrierten Cheng et al. die Implementierung des Prinzips von Le Chatelier, indem sie die katalytische Umsetzung von CO mithilfe des Zr-Zn-Oxids mit der katalytischen Umsetzung von CO mittels einer Mischung aus Zr-Zn-Oxid und H-SAPO-34 verglichen. Dabei wurde eine zehnfache Zunahme des CO-Umsatzes beobachtet, und Methanol wurde auf dem Mischkatalysator vollständig in Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Eine gründliche Durchmischung beider Katalysatoren, bevorzugt mithilfe einer Kugelmühle, beeinflusste den CO-Umsatz erheblich.

Eine wesentliches Problem bei der Anwendung dieses Mischprozesses ist die starke thermodynamische Neigung zur Hydrierung der C₂-C₄-Olefine unter Bildung der jeweiligen Paraffine bei 400°C. Cheng et al. konnten zeigen, dass H-SAPO-34 alleine in der Lage ist, C₂-C₄-Olefine bei einem erhöhten H₂-Druck zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen zu hydrieren; dieses Hydrierungsvermögen sinkt mit abnehmendem Si-Gehalt. Die Beobachtung einer vollständigen Umsetzung des Methanols und einer nur teilweisen Umsetzung von CO unter den Reaktionsbedingungen lässt vermuten, dass die Aktivität des MTO-Katalysators noch weiter verringert werden kann, wodurch sich das Olefin/Paraffin-Verhältnis bei hohem CO-Umsatz verbessern ließe.

Hier sei auch auf eine Arbeit hingewiesen, die auf einem ähnlichen Ansatz basiert.^[3] Jiao et al. kombinierten einen partiell reduzierten ZnCrO_x-Katalysator mit SAPO-34 und berichteten über eine Selektivität von 80% für C₂-C₄-Olefine bei einem CO-Umsatz von 17% bei 400°C, 25 bar und $H_2/CO = 1.5$. Das Olefin/Paraffin-Verhältnis betrug 6.3 gegenüber 2.2 bei Cheng et al. Es sind weitere Untersuchungen erforderlich, um zu klären, ob der Unterschied zwischen diesen beiden Systemen vom Katalysator, den Reaktionsbedingungen oder einer Kombination aus beiden herrührt.

Der Umsatz von CO in C₂-C₄-Olefine bei den kombinierten Prozessen in einem Arbeitsgang ist derzeit zu niedrig, um sich mit dem zweistufigen MTO-Prozess messen zu können. Indem Cheng et al. und Jiao et al. aber demonstrieren, wie sich eine Reihe von Problemen bei dem kombinierten System überwinden lässt, inspirieren sie Wissenschaftler, noch bessere Kombinationen aus aktiven Zentren und Reaktionsbedingungen zu finden und dadurch die kinetische

Selektivität des kombinierten Prozesses im Hinblick auf eine industrielle Anwendung zu verbessern.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7294–7295
Angew. Chem. **2016**, *128*, 7412–7414

-
- [1] H. M. Torres Galvis, K. P. de Jong, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2130–2149.
 - [2] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvistle, *Catal. Today* **2005**, *106*, 103–107.
 - [3] F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li, H. Ma, M. Wei, Y. Pan, Z. Zhou, M. Li, S. Miao, J. Li, Y. Zhu, D. Xiao, T. He, J. Yang, F. Qi, Q. Fu, X. Bao, *Science* **2016**, *351*, 1065–1068.

- [4] K. Cheng, B. Gu, X. Liu, J. Kang, Q. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4725–4728 ; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4803–4806.
- [5] H. M. Torres Galvis, A. C. J. Koeken, J. H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenberg, A. I. Dugulan, K. P. de Jong, *J. Catal.* **2013**, *303*, 22–30.
- [6] B. V. Vora, T. L. Marker, P. T. Barger, H. R. Nilsen, S. Kvistle, T. Fuglerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *107*, 87–98.
- [7] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørge, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5810–5831; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5910–5933.

Eingegangen am 29. März 2016
Online veröffentlicht am 23. Mai 2016
