

Mastergradsoppgave i kjemi

Ole Vaaland Saure

**Omsetning av metylklorid til
hydrokarboner over H-SAPO-34
og H-SSZ-13**

Omfang: 60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO 06/2009



FORORD

Denne masteroppgaven er utført ved katalysegruppa ved Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo i perioden august 2008 til juni 2009. Hovedveilederen min har vært professor Unni Olsbye. Medveiledere har vært førsteamanuensis Stian Svelle og dr. Merete Hellner Nilsen. Takk til Unni for god veiledning og faglig oppfølging, i tillegg til å være motiverende og alltid i godt humør. Takk til Stian for teknisk hjelp på lab, og hjelp til faglige spørsmål som ble stilt underveis. Takk til Merete for faglige diskusjoner og gode tilbakemeldinger. I tillegg rettes en stor takk til Sharmala Aravinthan for alltid å stille opp når det oppstod problemer på laben.

Kjernemagnetisk resonans ble utført av Per Olav Kvernberg, og ICP-MS-analysene ble utført av Andrey Volynkin ved NTNU, Trondheim. Det rettes også en takk til dr. Stig Rune Sellevåg for opplæring og teknisk hjelp til FTIR-målingene.

Jeg vil takke hele katalysegruppen for godt sosialt og faglig miljø. En spesiell takk rettes til hele gjengen på lesesalen vår: Wegard, Shewangizaw, Bjørn Tore, Marius, Melina, Einar og Linn. De to siste årene hadde ikke vært de samme uten dere! Til slutt, takk til Emilie for å ha vært tålmodig og støttende gjennom hele skriveprosessen.

Norske ord og uttrykk er benyttet i den grad det har vært mulig, men enkelte engelske ord kan forekomme.

SAMMENDRAG

Metylklorid-til-hydrokarboner (MeXTH)-prosessen er et trinn i oppgraderingen av naturgass til alkener. Prosessen unngår produksjon av syntesegass som er en energikrevende prosess. I dette arbeidet sammenlignes to mikroporøse katalysatorer til MeXTH-prosessen, zeolitten H-SSZ-13 og zeotypen H-SAPO-34. Begge katalysatorene har CHA-topologien, men har ulik syrestyrke på grunn av forskjellig nettverkskomposisjon. Katalysatorene ble testet i en stasjonær-sjikt-reaktor, og reaksjonstemperaturen ble variert mellom 325°C til 450°C. Produktselektivitet og utbytte for begge katalysatorene var omtrent den samme. Analyser av koksen viser at de inneholder de samme forbindelsene ved samme temperaturer, men i ulik mengde. H-SSZ-13 ble testet ved to forskjellige partikkelstørrelser. Omsetningen, selektiviteten og utbyttet er omtrent det samme, men de minste partiklene gir høyere omsetningskapasitet. Ved å sammenligne H-SAPO-34 og H-SSZ-13 med omtrent den samme partikkelstørrelsen, er det funnet at H-SAPO-34 gir mye høyere omsetningskapasitet. Det er også utført forsøk med to forskjellige partialtrykk av reaktanten. H-SAPO-34 gir som forventet lavere omsetningskapasitet ved lavere partialtrykk, men for H-SSZ-13 observeres det en økt omsetningskapasitet ved å senke partialtrykket. Regenereringsforsøk ble utført med begge katalysatorene, og viste at de mister lite aktivitet etter fire regenereringer. Produktselektiviteten, omsetningen og omsetningskapasiteten etter regenereringene er omtrent den samme. Pulver XRD viser at katalysatorene er lite berørte av regenereringene, men FTIR viser at det er en liten økning av ekstra-nettverks-Al i H-SSZ-13. Isotopmerkingsforsøk er utført med H-SAPO-34, og ^{13}C -innholdet øker med økende antall metylgrupper i benzenforbindelsene. Heksametylbenzen er dermed det mest aktive mellomproduktet inne i H-SAPO-34. Det er også utført forsøk med eten eller propen kofødet med isotopmerket ^{13}C -metylklorid for H-SAPO-34. Dette ble utført for å studere om produktene hadde en inhiberende virkning på omsetningen av metylklorid. Resultatene viser at eten og propen ikke inhiberer omsetningen for H-SAPO-34.

ORDFORKLARINGER OG FORKORTELSER

a.u.	Vilkårlig enhet (arbitrary unit)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSE	Tilbakespredte elektroner
CHA	Topologien til H-SSZ-13 og H-SAPO-34
DME	Dimetyleter
EDS	Røntgendetektor i SEM-instrumentet (Energy Dispersive Spectroscopy)
FEG	Elektronkanon med feltemisjonskilde (Field Emission Gun)
FID	Flammeionisasjonsdetektor
FTIR	Fouriertransformert infrarød spektroskopi
GC	Gasskromatograf
GC-MS	Gasskromatograf med masseselektiv detektor
H-SSZ-13	SSZ-13 på protonert form
H-SAPO-34	SAPO-34 på protonert form
ICP-MS	Induktivt koblet plasma molekylspektroskopi
Koks	Fellesbetegnelse på karbonholdige forbindelser som er fanget i katalysatorens porer og kanaler
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
MeXTO	Metylhalider til olefiner
MS	Massespektrometer
MTG	Metanol til bensin
MTO	Metanol til olefiner
MTH	Metanol til hydrokarboner
NGL	Våtgass/flytende gassfraksjoner (Natural Gas Liquids)
Olefin	Alken
PXRD	Pulver røntgendiffraksjon
Scrambling	Tilfeldig fordeling av ^{12}C og ^{13}C i isotopmerkingsforsøk
SE	Sekundære elektroner
SEM	Sveipelektronmikroskopi
T-atom	Tetraedrisk koordinert atom
TGA	Termogravimetrisk analyse
TPD	Temperaturprogrammert desorpsjon

WHSV Antall gram reaktant fødet per gram katalysator per time (Weight
Hourly Space Velocity)

FORKORTELSER FOR KJEMISKE FORBINDELSER

HCl	Hydrogenklorid
HeptaMB ⁺	Heptametylbenzenium-ion
HeksaMB	Heksametylbenzen
MeBr	Metylbromid, CH ₃ Br
MeCl	Metylklorid, CH ₃ Cl
MeOH	Metanol, CH ₃ OH
PentaMB	Pentametylbenzen
TetraMB	Tetrametylbenzen
TMAaOH	NNN-trimetyladamanammoniumhydroksid
TriMB	Trimetylbenzen

INNHOLDSFORTEGNELSE

1	INNLEDNING	1
2	LITTERATURSTUDIET	2
2.1	<i>Katalyse</i>	2
2.2	<i>Zeolitter</i>	3
2.2.1	Historie.....	3
2.2.2	Strukturen til zeolitter.....	4
2.2.3	Aktive seter i zeolitter og zeotyper.....	5
2.2.4	H-SSZ-13 og H-SAPO-34	7
2.3	<i>Zeolitter i katalyse</i>	8
2.4	<i>Metylklorid til olefiner</i>	9
2.5	<i>Reaksjonsmekanismer</i>	12
2.5.1	<i>Hydrocarbon pool</i> -mekanismen for MTH.....	12
2.5.2	<i>Hydrocarbon pool</i> -mekanismen for MeXTH	14
3	BAKGRUNN FOR EKSPERIMENTELLE TEKNIKKER	14
3.1	<i>Gasskromatografi (GC)</i>	14
3.2	<i>Massespektrometri (MS)</i>	17
3.3	<i>Koksanalyse av brukt katalysator</i>	18
3.4	<i>Pulver røntgendiffraksjon (PXRD)</i>	19
3.5	<i>Sveipelektronmikroskopi (SEM)</i>	21
3.6	<i>Induktivt koblet plasma molekylspektrometri (ICP-MS)</i>	22
3.7	²⁷ Al MAS NMR	23
3.8	<i>Adsorpsjonsmålinger ved bruk av BET</i>	24
3.9	<i>Temperaturprogrammert desorpsjon av ammoniakk (NH₃-TPD)</i>	25
3.10	<i>Fouriertransformert infrarød spektroskopi (FTIR)</i>	26
4	EKSPERIMENTELT OPPSETT	29
4.1	<i>Syntese</i>	29
4.2	<i>Katalytisk testing</i>	30
4.3	<i>Isotopmerkingsforsøk</i>	31
4.4	<i>Koføde av eten/propen og isotopmerket MeCl</i>	34
5	RESULTATER OG DISKUSJON	37
5.1	<i>Karakterisering av fersk katalysator</i>	37
5.1.1	PXRD	37
5.1.2	SEM	39
5.1.3	ICP-MS	41
5.1.4	²⁷ Al MAS NMR	42
5.1.5	BET	44
5.1.6	FTIR.....	45
5.1.7	NH ₃ -TPD	49
5.1.8	Oppsummering av karakterisering av fersk katalysator	51

5.2	<i>Katalytisk testing</i>	51
5.2.1	Omsetning	53
5.2.2	Selektivitet.....	54
5.2.3	Utbytte.....	57
5.2.4	Oppsummering av katalytisk testing	59
5.3	<i>Koksanalyse</i>	61
5.3.1	Oppsummering av koksanalyse	64
5.4	<i>Innvirkning av krystallstørrelse</i>	65
5.4.1	Selektivitet.....	66
5.4.2	Oppsummering av innvirkning av krystallstørrelse.....	68
5.5	<i>Innvirkning av partialtrykket</i>	69
5.5.1	Selektivitet og utbytte.....	73
5.5.2	Koksanalyse.....	78
5.5.3	Oppsummering av innvirkning av partialtrykket	80
5.6	<i>Regenerering av katalysatoren</i>	81
5.6.1	Oppsummering av regenerering av katalysatoren	84
5.7	<i>Karakterisering av katalysator etter regenerering</i>	85
5.7.1	PXRD	85
5.7.2	BET.....	86
5.7.3	FTIR.....	87
5.7.4	Oppsummering av karakterisering av katalysator etter regenerering	88
5.8	<i>Isotopmerkingsforsøk</i>	89
5.8.1	Oppsummering av isotopmerkingsforsøk.....	94
5.9	<i>Koføde av eten og isotopmerket MeCl</i>	95
5.9.1	Oppsummering av koføding med eten.....	100
5.10	<i>Koføde av propen og isotopmerket MeCl</i>	102
5.10.1	Oppsummering av koføding med propen.....	107
5.11	<i>Videre arbeid</i>	109
6	KONKLUSJON	110
7	VEDLEGG	112
A.	<i>Prøveoversikt</i>	112
B.	<i>Oversikt over synteser</i>	114
C.	<i>Beregning av WHSV (Weight Hourly Space Velocity)</i>	115
D.	<i>Beregninger basert på resultater fra MS og GC</i>	116
E.	<i>Problemer med reproduserbarhet</i>	119
F.	<i>Isotopmerkingsforsøk: ¹³C-fordeling i koksen</i>	120
	REFERANSER	125

1 INNLEDNING

Samlet produksjon av petroleum på norsk sokkel var 242,1 millioner Sm^3 oljeekvivalenter (Sm^3 o.e.) i 2008. 1 Sm^3 o.e. råolje tilsvarer 6,29 fat (0,84 tonn) [1]. Av dette utgjorde gassproduksjonen 99,2 millioner Sm^3 o.e. og oljeproduksjonen inkludert våtgass (NGL) og kondensat utgjorde 142,9 millioner Sm^3 o.e. Gassproduksjonen i Norge er på et toppnivå. 41 % av den totale petroleumproduksjonen var gass i 2008 [2].

Det er i dag et stort behov for polymerene polyetylen og polypropylen. Råstoffene til disse polymerene er eten og propen, og produksjon foregår industrielt i dag hovedsakelig ved damp-krakking av nafta [3]. En alternativ prosess er omdanning av metanol til olefiner (MTO). Prosessen er foreløpig ikke kommersialisert, men eksempler på prosesser under utvikling er UOP/Hydro MTO og Lurgi's MTP-prosess (metanol til propen). En fellesbetegnelse for disse prosessene er metanol til hydrokarboner (MTH) [4]. Ulemper med prosessene er at naturgassen først må omdannes til syntesegass før metanol kan produseres. Syntesegass er en blanding av karbonmonoksid og hydrogen, og produksjonen av den er en energikrevende prosess.

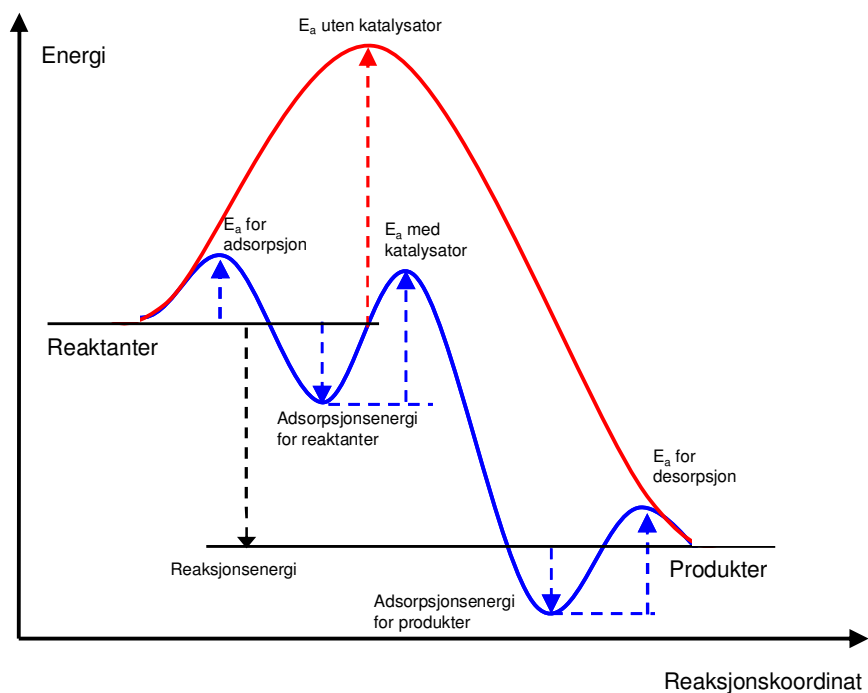
MeCl til hydrokarboner (MeXTH) er en prosess som ligner den velkjente MTH-prosessen. I en indirekte metode for konvertering av naturgass produseres først MeCl enten direkte ved klorering eller over en katalysator. I neste steg av prosessen omdannes MeCl til olefiner som eten og propen. Dermed er det mulig å unngå produksjon av syntesegass.

H-SAPO-34 har vist seg å være en god katalysator for MTH-prosessen, og er i tillegg lovende for MeXTH-prosessen [5, 6]. Siden det er utført få studier på zeolitten H-SSZ-13 som katalysator for MeXTH-prosessen, er det ønskelig å gjennomføre et studie av H-SSZ-13 i tillegg til zeotypen H-SAPO-34. Begge katalysatorene har CHA-topologi og inneholder Brønsted-sure seter. På grunn av ulik grunnstoff-sammensetning oppnås en høyere syrestyrke for H-SSZ-13, noe som kan øke omsetningen av MeCl til produkter. Det er ønskelig å studere forskjellen på disse materialene og sammenligne resultatene med tidligere studier [6, 7].

2 LITTERATURSTUDIET

2.1 Katalyse

En katalysator er et stoff som øker reaksjonshastigheten til en kjemisk reaksjon uten å selv forbrukes, og termodynamikken til reaksjonen forblir uendret [8]. Ved bruk av katalysator forbrukes mindre energi, og mengden av forurensende forbindelser fra prosesseringen av reaktantene reduseres. En katalysator øker reaksjonshastigheten ved å senke aktiveringsenergien slik at nye reaksjonsveier muliggjøres. Dette er vist i figur 2-1 som illustrerer den totale reaksjonsenergien med og uten katalysator i reaksjonen. Ved bruk av katalysator diffunderer reaktantmolekylene til overflaten av katalysatoren, adsorberes på overflaten, reagerer med aktive seter, desorberer fra overflaten og til slutt diffunderer produktmolekylene bort fra katalysatoroverflaten.



Figur 2-1 Illustrasjon av aktiveringsenergien for en reaksjon med og uten katalysator [9]

Adsorpsjon er viktig innen katalyse. Adsorpsjon er når atomer eller molekyler bindes til overflaten av en annen fase slik at konsentrasjonen er høyere ved overflaten enn i bulkfasen [8]. Dersom det fører til kjemisk binding mellom adsorbatet og adsorbenten kalles prosessen

kjemisorpsjon. Overflaten kalles adsorbent og stoffet som bindes til overflaten kalles adsorbat. Typiske verdier for slike bindinger er 30-800 kJ/mol. Dersom bindingen stammer fra van der Waals-krefter kalles det fysisorpsjon, og typiske verdier er 5-30 kJ/mol. Det kan oppstå flere lag adsorberte molekyler ved fysisorpsjon [8].

Det er vanlig å dele katalyserte reaksjoner i tre hovedgrupper: homogen-, heterogen- og enzymkatalyse. Homogen katalyse kjennetegnes av at produktene, reaktantene og katalysatoren er i én og samme fase. I praksis er det gass- eller væskeblandinger der katalysatoren ofte er et fast stoff løst i reaksjonsblandingen. I heterogen katalyse er katalysatoren i én fase, mens reaktantene og produktene er i en annen fase. En heterogen katalysator er ofte et fast stoff, og reaktantene og produktene er i gassfase eller væskefase [9]. Enzymkatalyse kjennetegnes av biologiske makromolekyler som er katalysatorer i biologiske reaksjoner [10]. I denne oppgaven vil kun heterogen katalyse bli omtalt.

En katalysators aktivitet er graden av totalt omsatt produkter og hastigheten til omdanningen. Ved å reagere en eller flere reaktanter over en katalysator er det oftest ønskelig å få et reneest mulig produkt. Dermed er det viktig at katalysatoren er selektiv. Selektivitet er graden av omdannet reaktant til ett eller flere spesifikke produkter, mens utbyttet gir mengden produkt relativ til føden [8].

2.2 Zeolitter

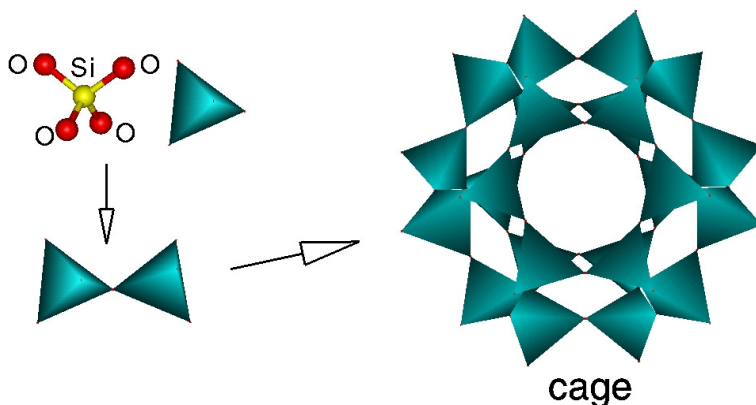
2.2.1 Historie

Zeolitter ble første gang omtalt i 1756 av Axel Fredrik Cronstedt som var en svensk mineralog. Han omtalte dem som vannholdige aluminosilikater. Han gav mineralet navnet zeolitt fra de greske ordene "zeo" og "lithos" som betyr "koke" og "stein". Dette kommer av at den porøse strukturen inneholder vann, og ved å varme opp en zeolitt avgir den vannet i form av damp [11]. I 1954 introduserte det amerikanske industrikonsernet Union Carbide Corporation syntetiske zeolitter som ble benyttet til separasjon og rensing av gasser og væsker. Eksempler er 4A til rensing av H₂S fra naturgass, og 5A som kan benyttes til separasjon av forgrenede alkaner fra n-alkaner [12]. Zeolitter ble første gang benyttet som

katalysator i 1959, og zeolitt Y ble da tatt i bruk av Union Carbide som isomeriseringskatalysator. Enda viktigere er Zeolitt X som i 1962 ble introdusert som katalysator til krakking av Mobil Oil i USA. I 1974 ble zeolitt A for første gang benyttet i vaskemiddel som en miljøvennlig erstatning for forfater [12]. Etter dette har forskning på zeolitter og behovet i industrien økt betraktelig. Det er i dag rapportert over 40 naturlige zeolitter og over 150 syntetisk fremstilte zeolitter [13].

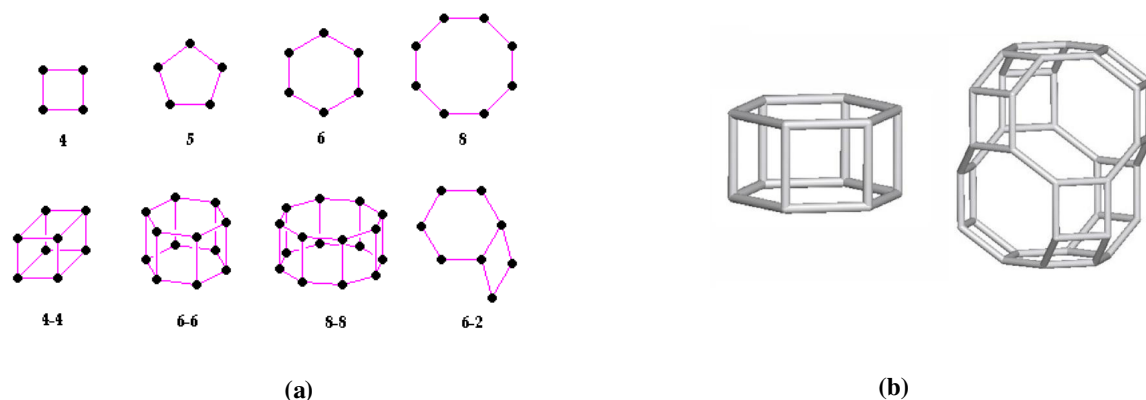
2.2.2 Strukturen til zeolitter

Zeolitter er mikroporøse krystallinske silikater og aluminiumsilikater. De har en tredimensjonal struktur bygget opp av et nettverk av TO_4 -tetraedre [14]. T er silisium eller aluminium som bindes sammen via oksygenatomer. Tetraedrene SiO_4 og AlO_4 er koblet sammen ved hjørnedeling som illustreres i figur 2-2. Resultatet blir et nettverk med en åpen struktur som inneholder kanaler og porer. Det gjør zeolittene mikroporøse og de kan ta opp for eksempel kationer ved ionebytting eller vann uten at strukturen endres. Porestørrelsen til zeolitter er viktig fordi størrelsen på porene og kanalene skiller hvilke molekyler som kan passere. Ringene som dannes når tetraedrene bindes sammen kan bestå av for eksempel 8, 10 og 12 T-atomer, som gir porestørrelser på $4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$ for zeolitt A med 8-ringer, omtrent $5 \times 5 \text{ \AA}$ for ZSM-5 med 10-ringer og $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ for Zeolitt Y med 12-ringer. Fordi kanalene er av molekylær dimensjon kan zeolitter slippe inn eller ut molekyler av en bestemt størrelse. Dette gjør dem til selektive molekylære sikter [14, 15].



Figur 2-2 Illustrasjon av tetraedre som bygger opp zeolittstrukturen [15]

Gitteret som dannes når en zeolitt krystalliserer kan beskrives ved hjelp av symmetrien til enhetscellen, som er den minste repeterende enheten i krystallgitteret. Zeolittstrukturen har oftest en eller flere identisk repeterende underenheter som er mindre komplekse enn enhetscellene. Disse kalles sekundære byggeenheter og angir kun Si, Al og O sine posisjoner relativt til hverandre [16]. Kationer og vann inne i strukturen ekskluderes i denne fremstillingen som er presentert i figur 2-3 (a). Det er mulig å koble sammen de sekundære enhetene til tertiære enheter, som også kalles strukturelle underenheter [17]. Dette er en mer kompleks fremstilling. Eksempler på tertiære byggeenheter er vist i figur 2-3 (b), som viser en dobbel seksring og et hulrom i CHA-topologien som kalles en tønne.



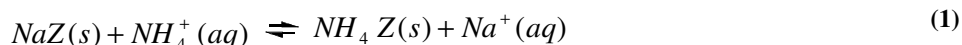
Figur 2-3 (a) Sekundære byggeenheter [18] og (b) tertiære byggeenheter [19]

Zeotype materialer er mikroporøse materialer som er isostrukturelle til zeolitter. De er på samme måte som zeolitter bygget opp av TO_4 -tetraedre. Forskjellen fra zeolitter er at T kan være flere typer grunnstoffer som er koordinert til fire oksygenatomer, for eksempel B, Mg, Si, Al, P, Fe, Ga og Ge. Eksempler er materialene AlPO_4 , SAPO, MeAPO og MeAPSO (Me = Co, Zn, Mg, Mn) [20]. SAPO-materialer bygges opp av alternerende AlO_4 og PO_4 hjørnedelende tetraedre, på samme måte som i zeolitter.

2.2.3 Aktive seter i zeolitter og zeotyper

Zeolitter som katalysatorer er faste syrer, og på protonert form kan de sammenlignes med 80 % H_2SO_4 [21]. Sure seter er protoner på oksygenbroen som dannes mellom to T-atomer med ulik ladning i strukturen til zeolitter og zeotyper. Silanolgrupper er frittstående hydroksylgrupper på overflaten av zeolitter. Den katalytiske aktiviteten kommer fra de sure setene i strukturen. Ved å inkorporere et Al-atom i strukturen vil forskjellen i formell ladning

resultere i et kation for å kompensere ladningsforskjellen mellom Si^{4+} og Al^{3+} . AIPO-materialer kan også danne sure seter i strukturen. Enten ved å bytte ut Al^{3+} med toverdige ioner som gir MeAlPO ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}$), eller dersom P^{5+} erstattes av Si^{4+} som resulterer i en SAPO. Ved å ionebytte og kalsinere zeolitten eller zeotypen dannes et Brønsted-surt sete i form av et proton, og vises i formel 1 og 2 [22]. Protonet er avgjørende for de katalytiske egenskapene til zeolitten.



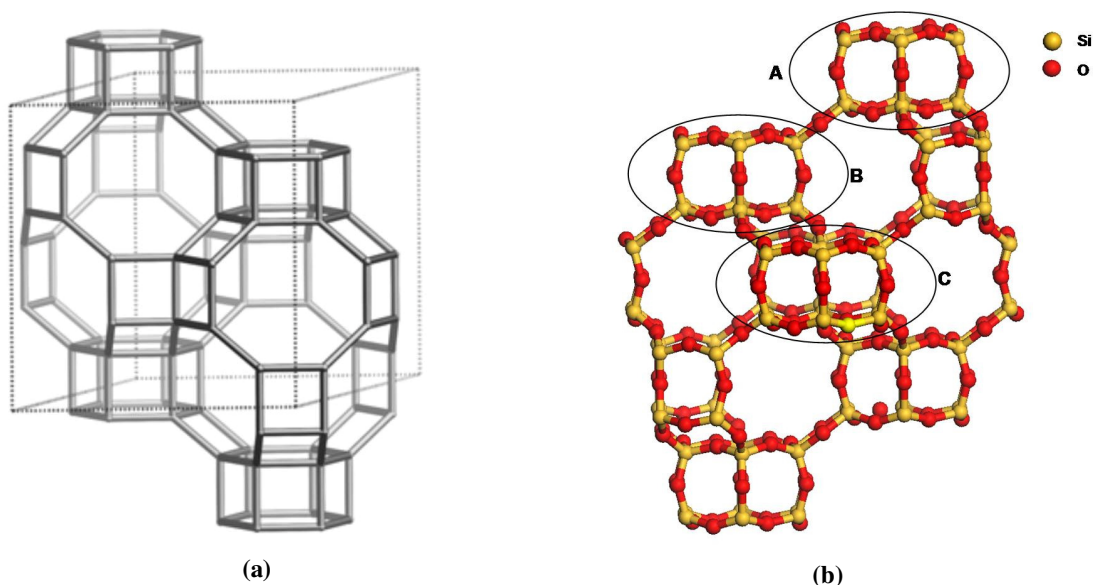
Protonene i strukturen har høy grad av mobilitet ved temperaturer over 200°C fordi vannet som er adsorbert inne i strukturen fordampes. Ved temperaturer over 550°C vil derimot Brønsted-setene gå ut av strukturen i form av vann, og Lewis-seter dannes. De er ustabile, spesielt i nærvær av vanndamp, og en avspennings-prosess fører til at Al fjernes fra strukturen. Dette kalles ekstra-nettverks-Al, og Al danner et kompleks som ikke er katalytisk aktivt [22]. Dette fenomenet er oftest ikke ønskelig fordi det minker tettheten av de sure setene i strukturen. Det er en forskjell mellom Brønsted-seter og Lewis-seter. Brønsted-seter er proton-donor, og Lewis-seter er en elektronpar-akseptor. En ideell og defektfri zeolitt inneholder ingen Lewis-seter, men kan oppstå ved ionebytting eller oppvarming med damp tilstede [23], som nevnt tidligere.

Syrestyrke er en tvetydig egenskap som er vanskelig å måle [23]. Surhet (acidity) brukes i enkelte tilfeller til å beskrive både syrestyrke og tetthet av sure seter. Syrestyrken henger sammen med omgivelsene til protonet i strukturen, og avhenger av kjemisk komposisjon. Syrestyrken til et Brønsted-sete i en zeolitt kan avhenge av tettheten av sure seter i materialet [23].

Graden av tiltrekningen mot protoner for molekyler som diffunderer inn i zeolitter måles ved protonaffiniteten, som er endringen i entalpien mellom et proton og en kjemisk forbindelse, vanligvis et nøytralt molekyl, som gir den konjugerte syren til forbindelsen [24]. En tabell over protonaffiniteter til reaktanten og hovedproduktene som studeres i denne oppgaven er gitt i tabell 4-3 i kapittel 4.4.

2.2.4 H-SSZ-13 og H-SAPO-34

H-SSZ-13 og H-SAPO-34 har strukturer som beskrives av CHA-topologien, som har en romboedrisk enhetscelle med romgruppe R-3m og parametre $a = 13,7\text{\AA}$, $b = 13,7\text{\AA}$ og $c = 14,8\text{\AA}$ [19]. Topologien har 36 T-atomer per enhetscelle. Figur 2-4 (a) viser strukturen som er bygget opp av doble seksringer som er koblet sammen via enkle fire-ringer. De doble seksringene danner et lagvis mønster med samme sekvens som ved kubisk tettest kulepakking [16], og er illustrert i figur 2-4 (b).



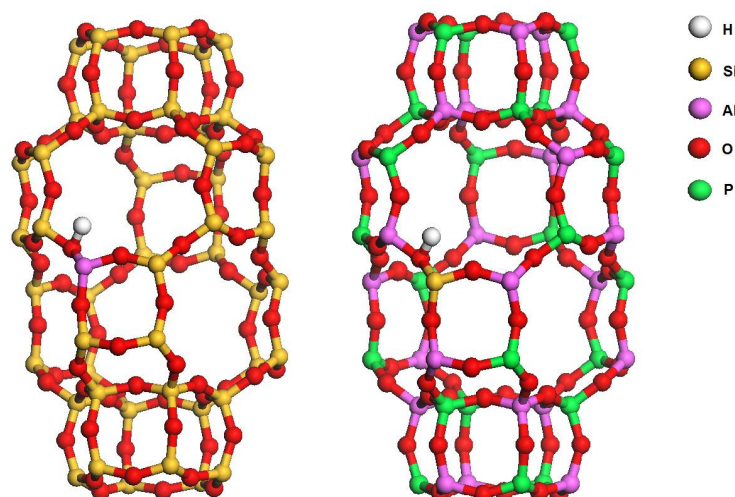
Figur 2-4 Illustrasjon av (a) CHA-topologien med enhetscellen [19] og (b) oppbyggingen av CHA-topologien som viser det lagvise mønsteret i topologien

Strukturen gir en tredimensjonal kanalstruktur med flere relativt store hulrom i overgangen mellom kanalene, kalt tønner som har dimensjonene $7 \times 10 \text{\AA}$. Slike tønner er illustrert i figur 2-4 og figur 2-5. Åpningene inn til tønnene er 8-ringer av T-atomer med diameter på $3,8 \text{\AA}$ [19]. På grunn av de små åpningene kan kun små molekyler diffundere gjennom strukturen, som for eksempel små alkaner og alkener med lite forgreninger.

H-SSZ-13 har T-atomer som er Si og Al, mens H-SAPO-34 har Si, Al og P som T-atomer. I figur 2-5 illustreres forskjellen i grunnstoff-sammensetningen mellom de to katalysatorene. Lövensteins regel sier at Al-O-Al-bindinger ikke kan dannes i strukturen til zeolitter, som fører til at maksimalt halvparten av Si-atomene i strukturen kan byttes ut med Al [25]. Dette fører til at annethvert atom i strukturen til H-SSZ-13 er Si og O, og ved å inkorporere Al i

strukturen oppnås et elektronoverskudd som kompenseres med et proton. Antallet sure seter henger sammen med Si/Al-forholdet, som er et mål på tettheten av sure seter i strukturen.

H-SAPO-34 er et zeotype-material som har Al, P og Si som T-atomer. Når Si substitueres for P i strukturen oppnås et elektronoverskudd som kompenseres med et proton, liknende som for H-SSZ-13. Målet på tettheten av sure seter i H-SAPO-34 henger sammen med (Al+P)/Si-forholdet. H-SSZ-13 og H-SAPO-34 som studeres i denne oppgaven har samme topologi og derfor er det sammensetningen av T-atomer som påvirker syrestyrken. H-SSZ-13 har høyere syrestyrke enn H-SAPO-34 når begge katalysatorene har omtrent det samme Si/Al- eller (Al+P)/Si-forholdet, og er vist av Bordiga *et al.* [26].

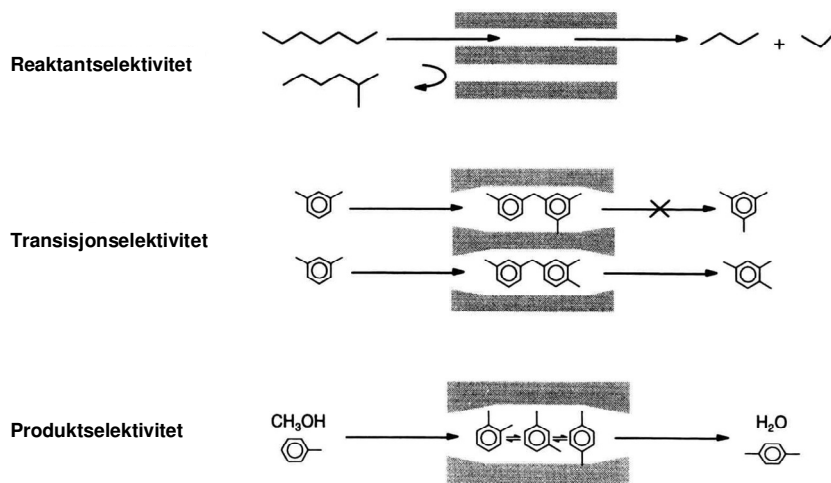


Figur 2-5 En tønne i strukturen til H-SSZ-13 (til venstre) og H-SAPO-34 (til høyre)

2.3 Zeolitter i katalyse

Zeolitter brukes i dag av industrien som katalysatorer til produksjon og raffinering av petroleumsprodukter. Eksempler på dette er katalytisk krakking (zeolitt Y, ZSM-5), hydrokrakking (zeolitt Y, mordenitt) og isomerisering (ZSM-5, mordenitt). ZSM-5 brukes både til den kjente prosessen MTG (metanol til bensin) og alkylering av benzen til etylbenzen [27]. Fordeler ved å bruke zeolitter innen katalyse er at de har stort overflateareal, veldefinert krystallstruktur, termisk stabilitet og at porene er av molekylær dimensjon som gjør dem selektive. Eksempler på porestørrelser er 5,1 - 5,6 Å for ZSM-5 og 7,4 Å for zeolitt X og Y.

Innen katalyse er zeolittens selektivitet viktig fordi rene produkter foretrekkes i de fleste tilfeller. Det skilles mellom reaktantselektivitet, transisjonsselektivitet og produktselektivitet [28], og forskjellen mellom dem illustreres i figur 2-6. Reaktantselektivitet er når zeolittens porer og kanaler kun tillater molekyler under en viss størrelse til å diffundere inn og reagere. Transisjonsselektivitet er når det gjøres forskjell på hvilke produkter som dannes på grunnlag av størrelsen til de aktiverte kompleksene. Produktselektivitet betyr at kun molekyler under en viss størrelse klarer å diffundere ut etter å ha reagert inne i porene og kanalene til zeolitten. De som er for store må reagere videre til mindre forbindelser for å slippe ut av strukturen, blant annet ved krakking. Dersom de reagerer med andre hydrokarboner til større aromatiske forbindelser blir de sittende igjen inne i porene og kanalene og hindrer mindre molekyler fra å diffundere ut av strukturen. Slike aromatiske forbindelser omtales som koks og vil deaktivere zeolitten ved å blokkere tønnene og de aktive setene [29].



Figur 2-6 Tre typer formselektivitet for zeolitter [28]

2.4 Metylklorid til olefiner

Metan er hovedbestanddelen av naturgass fra Nordsjøen [30]. I dag foregår produksjonen av flere kjemikalier fra metan via syntesegass til ønskede produkter. Metan gjennomgår en dampreformeringsreaksjon for å danne syntesegass, og det tilsettes vann i form av damp over en nikkelkatalysator, som vist i formel 3. Dette er en energikrevende prosess [3].



Fra syntesegass kan man produsere blant annet ammoniakk, metanol og diesel [3]. Metanol kan som nevnt tidligere prosesseres til forskjellige hydrokarboner i MTH-prosessene, blant annet til bensin i MTG-prosessen eller til eten og propen i MTO-prosessen. MeXTH er en prosess med mange likheter til MTH. En fordel med MeXTH er at man omgår omformingen av metan til syntesegass. MeCl kan reageres over en zeolitt eller zeotype-katalysator til hydrokarboner.

En av metodene for å produsere MeCl er ved direkte klorering av metan. Dette foregår i gassfase uten katalysator. Selektiviteten er vanligvis lav og det oppnås uønskede produkter siden det dannes frie radikaler i reaksjonen. Kloreringshastigheten øker i rekkefølgen som vises i formel 4, og betyr at MeCl vil reagere videre til uønskede biprodukter. [31]



Taylor *et al.* [32-34] viste en annen metode for produksjon av MeCl via oksyhydroklorering. Metan reageres med HCl og oksygen over en kobberklorid-basert katalysator, vist i formel 5.



Podkolzin *et al.* [31] og Peringer *et al.* [35] har rapportert stabile og selektive lantanbaserte katalysatorer til omforming av metan direkte til MeCl ved oksidativ klorering. Podkolzin *et al.* [31] rapporter 100 % selektivitet til MeCl ved lav omsetning (1-2 mol%) og 60 % selektivitet når omsetningen er 20 mol% omsatt CH₄. CH₃Cl er hele tiden hovedproduktet, men det observeres i tillegg CHCl₃, CH₂Cl₂, CO og CO₂ ved høyere omsetninger. Peringer *et al.* [35] viser til 95 % selektivitet til MeCl ved lav omsetning på 5 %, som synker til omtrent 70 % ved 25 % omsetning.

MeXTH-prosessen ble studert mye på 80-tallet. I 1985 beskrev Olah *et al.* [36] en katalytisk prosess for å omforme metan til metylhalider over faste syrer og platinabaserte katalysatorer, og deretter omdanne metylhalidene til hydrokarboner over mikroporøse Brønsted-sure katalysatorer, vist i formel 6 og 7. Det ble vist at 96 % selektivitet til MeCl kunne oppnås ved 34 % omsetning ved 270°C.



Taylor *et al.* [32, 37, 38] studerte også på 80-tallet MeXTH-prosessen, der ZSM-5 ble benyttet som katalysator for å omdanne MeCl til hydrokarboner i bensin-området, som gikk fra lette alkaner og alkener til aromater. De viste at selektiviteten var omtrent den samme for katalysatoren både med MeOH og MeCl som reaktant, da omsetningen var nær 100 %.

McFarland *et al.* [39, 40] har foreslått en en-reaktor-prosess for omdanning av metan til hydrokarboner via MeBr. CH₄ og Br₂ reagerer til en miks av CH₄ og Br₂, MeBr og HBr, som omdannes over en CaO/zeolitt-kompositt som gir blant annet alkener. Denne prosessen kan mest sannsynlig også overføres til omdanning av MeCl.

En generell støkiometrisk ligning for prosessen MeXTO er vist i formel 8. "CH₂" er en betegnelse på lette olefiner som eten, propen og buten. Forskjellen fra MTO er at man får dannet HCl i stedet for H₂O, og det dannes ikke dimetyleter i MeXTO, men klorerte produkter som etylklorid og propylklorid.



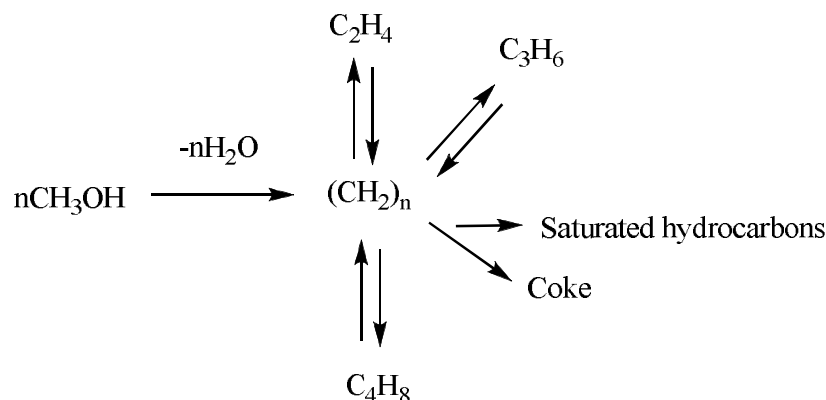
I 2006 utførte Svelle *et al.* [6] forsøk med MeCl og MeOH over H-SAPO-34. Omsetningen i starten var 25 ganger høyere for MeOH enn for MeCl. Det diskuteres i artikkelen at fordi begge reaktanter har omtrent samme diameter men ulik molekylvekt, tyder det på at forskjellen i omsetningen ikke stammer fra reaktantenes begrensninger til diffusjon, men har en sammenheng med protonaffiniteten til MeCl sammenlignet med MeOH. Forskjellen i protonaffiniteten indikerer samtidig en lavere adsorpsjonsentalpi og dekningsgrad av overflaten. En alternativ forklaring på denne forskjellen i omsetning mellom de to prosessene rapporterte Su *et al.* [7]. Ved å benytte FTIR observerte de dannelse av P-OH bindinger under MeXTO-betingelser, som forsvant etter evakuering av prøven. Dette mener de har en sammenheng med dannelsen av HCl som adsorberer og bryter opp Al-O-P- bindinger i strukturen. Det konkluderes med at oppbrytningen er reversibel, og bindingene som brytes, gjenopprettes etter at HCl ikke er tilstede lengre.

Nilsen *et al.* [41] har studert effekten av forurensninger av CH₂Cl₂ i omsetning av MeCl over H-SAPO-34. Det ble vist at ved å koføde begge forbindelsene, ble det observert en hurtig deaktivering av katalysatoren, og viser at små forurensninger i MeCl kan være noe av årsaken til den lave omsetningen til olefiner, sammenlignet med MTO-prosessen.

2.5 Reaksjonsmekanismer

2.5.1 Hydrocarbon pool-mekanismen for MTH

Mekanismen for MTH blir beskrevet av flere reaksjoner over mellomproduktene inne i zeolitten [4]. Dahl og Kolboe [42-44] studerte MTH-prosessen, og foreslo ut fra resultatene en *pool* etter å ha gjennomført eksperimenter der det ble fødet både ^{13}C -metanol og ^{12}C -etanol eller ^{12}C -propanol over H-SAPO-34, som reagerte hurtig videre til alkener. De observerte at kun en liten del av produktene inneholdt ^{12}C , og at ^{12}C var fordelt tilfeldig i produktene. Konklusjonen ble at MTH-prosessen foregår ved en mekanisme der adsorberte hydrokarboner inne i zeolitten reagerer med metanol samtidig som eten, propen og buten frigjøres. Tyngre hydrokarboner dannes som biprodukter som igjen fører til deaktivering av katalysatoren. Mekanismen er illustrert i figur 2-7.

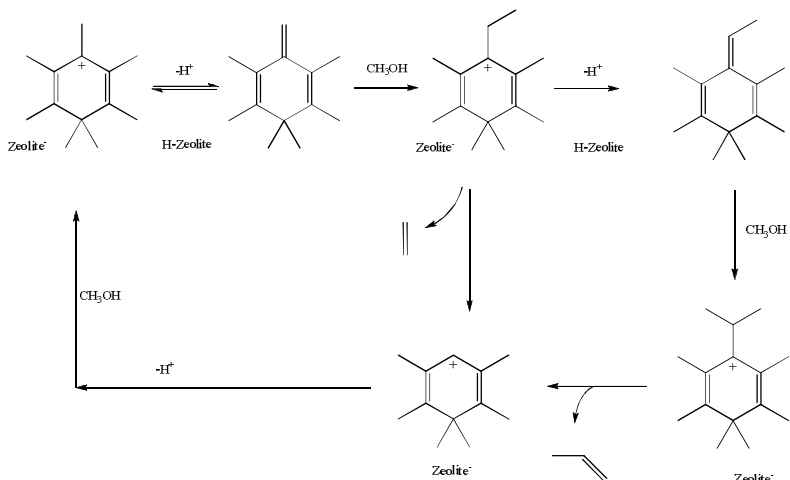


Figur 2-7 Hydrocarbon pool- mekanismen foreslått av Dahl og Kolboe [4]

Hydrocarbon pool-mekanismen baserer seg på at hydrokarboner inne i katalysatoren, kontinuerlig reagerer med metanolen og danner små alkener. Det har vist seg at hydrokarbonene inne i katalysatoren som er de mest aktive i mekanismen er polymetylerte aromatiske forbindelser. I artikler av Arstad og Kolboe [45, 46] er det gjort studier av aromatiske forbindelser fanget inne i porene til H-SAPO-34. Resultatene viste at polymetylbenzener var aktive i *hydrocarbon pool*-mekanismen. PentaMB og heksaMB viste seg å være de mest aktive forbindelsene. De splittet lett av små hydrokarboner og ble til di- og triMB.

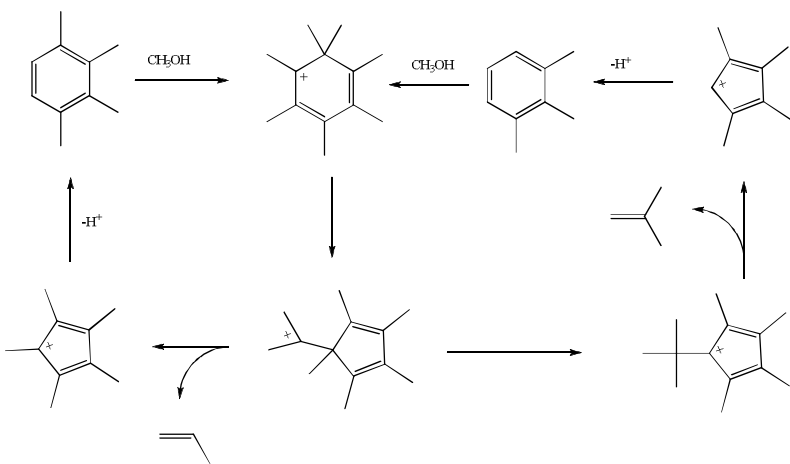
En mer detaljert presentasjon av mekanismen har blitt utført over H-beta-zeolitt, spesielt fordi porene i strukturen som er 12-ringer egner seg godt til direkte føding av polymetylbenzener.

Sassi *et al.* [47] har vist at heksaMB sammenlignet med lavere polymetylbenzener, var mest aktiv for produktdannelse i H-beta-zeolitt. HeksaMB kan ved metylering reagere videre til heptametylbenzenium-ion (heptaMB⁺). Song *et al.* [48] og Bjørgen *et al.* [49] har påvist heptaMB⁺ inne i H-beta-zeolitt. De to reaksjonsveiene som har fått mest anerkjennelse er den eksosykliske metyleringsreaksjonen og *paring*-reaksjonen.



Figur 2-8 Eksosyklisk metyleringsreaksjon [4]

Den eksosykliske metyleringsreaksjonen, vist i figur 2-8, fører til dannelse av eten og propen. Den ble første gang presentert av Mole *et al.* [50, 51], og senere videreutviklet av Haw *et al.* [52]. HeptaMB⁺ deprotoneres først til 1,2,3,3,4,5-heksametyl-6-metylen-1,4-sykloheksadien. Deretter reagerer den eksosykliske dobbeltbindingen med metanol, som gir en etylgruppe på benzenringen, som igjen dealkyleres som eten. Ved deprotonering fulgt av en ny metylering oppnås avspaltning av propen.



Figur 2-9 *Paring*-reaksjonen [4]

Paring-reaksjonen som første gang ble introdusert av Sullivan *et al.* [53] for å forklare dannelsen av isobuten, er vist i figur 2-9. Mekanismen viser en sammentrekning og utvidelse av ringen som gir propen og isobuten som produkter.

Dannelse av propan blir forklart av en mekanisme foreslått av Haw *et al.* [54]. Propen danner et trimer, trimetylsykloheksan, som dehydrogeneres til trimetylbenzen og propan når mer propen adderes. Metylbenzen metyleres av metanol til heksaMB, som metyleres videre til etylbenzen eller isopropylbenzen. Den første vil gi eten og den siste propen, og pentaMB vil så reagere til heksaMB ved metylering av metanol, og fullføre den katalytiske syklusen.

2.5.2 Hydrocarbon pool-mekanismen for MeXTH

Mekanismen til MeXTH antas å oppføre seg svært likt som for MTH. En vesentlig forskjell mellom de to prosessene er en lavere omdanning av MeCl i MeXTH sammenlignet med omdanning av MeOH i MTH. Svelle *et al.* [6] har vist at MeXTH har flere likheter med MTH. Produktene fra reaksjonen er de samme, og koksen består av omtrent de samme forbindelsene ved begge prosessene.

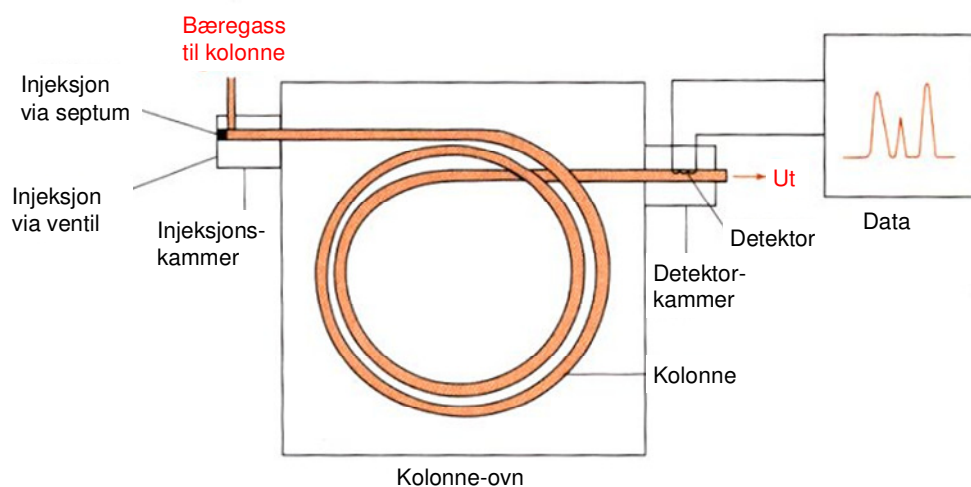
3 BAKGRUNN FOR EKSPERIMENTELLE TEKNIKKER

3.1 Gasskromatografi (GC)

Bakgrunn

En gasskromatograf (GC) er et analyseinstrument for å separere og analysere ulike kjemiske forbindelser i en gassblanding [55]. Teknikken bygger på at et stoff fraktes gjennom en kolonne ved hjelp av en bæregass som kalles mobil fase. Den mobile fasen er oftest He eller N₂ og fraktes gjennom en stasjonær fase som sitter på innsiden av kolonneveggen. Fordelingen til stoffene som forflytter seg gjennom kolonnen skjer ved adsorpsjon til en fast overflate [56]. Det benyttes flere typer kolonner i gasskromatografi, både basert på metall,

glass og silika. I denne oppgaven er det benyttet en kapillærkolonne som består av silikaglass, og er dekket utvendig av polyamid for å tåle mer påkjenning [56]. Figur 3-1 viser en illustrasjon av en GC. En flyktig væske eller en gass injiseres via en ventil eller gjennom et septum til et oppvarmet kammer, der væsker raskt vil fordampe. Gassen fraktes så gjennom en kolonne av den mobile fasen. I kolonnen vil de ulike kjemiske forbindelsene påvirkes av den stasjonære fasen, og de forbindelsene som påvirkes mest forlater kolonnen sist. Tiden det tar for en forbindelse å fraktes gjennom kolonnen kalles forbindelsens retensjonstid.



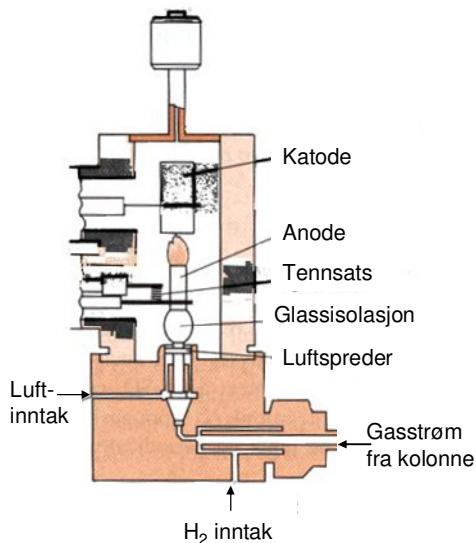
Figur 3-1 Illustrasjon av en gasskromatograf [55]

Detektoren som er benyttet i denne oppgaven er en flammeionisasjonsdetektor (FID), og illustreres i figur 3-2. Den brenner forbindelsene som er separert i kolonnen i en blanding av H_2 og luft. Karbonatomer danner CH radikaler som igjen danner CHO^+ ioner i flammen, se formel 9. Kun en liten del av karbonatomene ioniseres, typisk 1 av 10^5 . Når elektroner går fra anoden til katoden nøytraliseres CHO^+ i flammen. Dette gir en strøm som er signalet fra detektoren [55].



FID-detektorens respons er høyest for hydrokarboner og er proporsjonal med antallet karbonatomer, mens atomer som inneholder oksygen, nitrogen, svovel og halogener gir lavere responser. Den lavere responsen kommer av at det dannes nøytrale forbindelser (CO, HCN eller lignende) som er vanskeligere å ionisere i flammen [57]. Responsfaktoren til MeCl, etylklorid og propylklorid er i denne oppgaven satt til 1,0 selv om klorerte forbindelser gir 5-

10 % lavere respons, sammenlignet med hydrokarboner som kun inneholder karbon og hydrogen [57].



Figur 3-2 Illustrasjon av ein flammeionisasjonsdetektor i ein gasskromatograf [55]. H₂ og luft tilføres FID-detektoren som brensel til flammen

Eksperimentelt

GC ble benyttet i denne oppgaven til å analysere produktfordelingen fra katalysatorene som ble testet. Arealene fra kromatogrammene ble brukt til å beregne omsetning, selektivitet og utbytte. Eksperimentene ble utført ved Kjemisk institutt ved UiO, og instrumentet var en Carlo Erba GC 6000 Vega Series 2 med FID-detektor og en JW GS-GasPro kolonne med lengde: 60 m og indre diameter: 0,32 mm.

Temperaturprogrammet var:

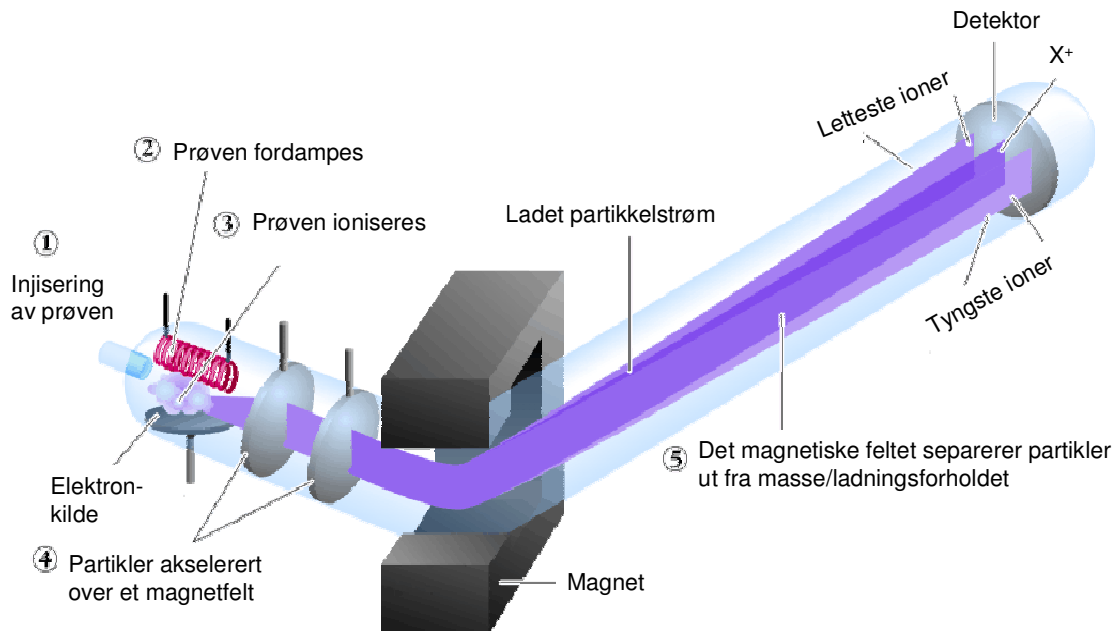
- 100° C i ti minutter
- 15° C økning per minutt til 260° C
- 260° C ble holdt i fem minutter

og hver analyse tok omtrent 30 minutter.

3.2 Massespektrometri (MS)

Bakgrunn

Et massespektrometer er et instrument som brukes til bestemmelse av atommasser og molekylmasser i gassfase [58]. Molekylene som kommer inn ioniseres av en elektronkilde som er en varm glødetråd. Deretter akselereres ionene over en høy spenning på 1000-10000 V mellom to akselerasjonsplater som gir ionene høy fart. Ionene separeres av et magnetisk felt som er vinkelrett på retningen ionene beveger seg. Dermed kan ionene separeres og fokuseres til detektoren ut fra forholdet masse-til-ladning, m/z . Instrumentet er illustrert i figur 3-3. Røret er under vakuum ($\sim 10^{-5}$ Pa) slik at ionene forstyrres minimalt på veien mot detektoren. Et massespektrum tas opp ved å endre på styrken til det magnetiske feltet. Detektoren er en elektronmultiplikator som multipliserer antallet elektroner med omtrent 10^5 , før de kommer frem til anoden som måler strømmen som oppstår når elektronene treffer den. Massespekteret er en funksjon av detektorsignalet og m/z -forholdet [58].



Figur 3-3 Illustrasjon av et massespektrometer [59]. Prøven som (1) injiseres (2) fordampes og (3) ioniseres av en elektronkilde, vil (4) akselereres og avbøyes av en magnet og ionene separeres ut fra m/z -forholdet før de treffer detektoren

Eksperimentelt

MS ble i denne oppgaven benyttet ved enkelte forsøk til å måle massene til produktene, og dermed få produktsammensetningen fra reaksjonene. Eksperimentene ble utført ved Kjemisk institutt ved UiO, og det ble benyttet et instrument av merket Pfeiffer Vacuum Omnistar. Massene som ble detektert er presentert i tabell 3-1. Ved å måle kontinuerlig med MS var det mulig å studere omsetningen kontinuerlig siden gasskromatografen brukte en halv time på hver analyse.

Tabell 3-1: Oversikt over massene som ble målt under forsøkene

M/Z	4	18	28	32	36	40	42	50	56
Forbindelse	He	H ₂ O	C ₂ H ₄ CO N ₂	O ₂	HCl	Ar	C ₃ H ₆	CH ₃ Cl	C ₄ H ₈

3.3 Koksanalyse av brukt katalysator

Bakgrunn

En katalysator som deaktiverer bygger opp større aromatiske produkter inne i porene og kanalene [29]. Dette omtales som koks og forbindelsene har et lavt H:C-forhold, og den mest ekstreme varianten av koks er grafitt [60]. De aromatiske forbindelsene fører til helt eller delvis blokkering av porer og kanaler, og dette gir redusert diffusivitet gjennom katalysatoren [29]. Oppløsning av katalysatoren er nyttig for å finne ut hvilke produkter som er igjen inne i strukturen etter reaksjon. Eksempler på koksforbindelser i zeolitter er benzen, toluen, triMB, tetraMB, pentaMB, heksaMB, naftalen, antracen og pyren [5, 45]. Denne oppgaven sammenligner H-SSZ-13 og H-SAPO-34, og Marcus *et al.* [61] har vist at molekyler større enn pyren begrenses av sterisk hindring i tønnene i strukturer med CHA-topologi.

Eksperimentelt

Oppløsningsstudier av katalysatorene ble benyttet for å studere koksen i H-SAPO-34 og H-SSZ-13. Eksperimentene ble utført ved Kjemisk institutt ved UiO. 15 mg av brukt katalysator

ble løst opp i 1 ml 15 % hydrogenfluoridløsning i en teflonbeholder. Den organiske fasen ble ekstrahert fra vannfasen ved å tilsette 1ml CH_2Cl_2 med C_2Cl_6 som intern standard, og ble analysert i en Agilent 6890 GC. Kolonnen var enten av merket HP-5MS med dimensjonene: 60 m x 250 μm x 0,25 μm , eller HP-Innowax med dimensjonene: 60 m x 530 μm x 3 μm . Detektoren var en Agilent 5973 Network MS-detektor.

Temperaturprogrammet ved bruk av kolonnen HP-5MS:

- 50°C i tre minutter
- 10°C økning per minutt til 300° C
- 300° C holdes i 12 minutter

og hvert forsøk tok 40 minutter.

Temperaturprogrammet ved bruk av kolonnen HP-Innowax:

- 60°C i fem minutter
- 5°C økning per minutt til 200° C
- 200° C holdes i 20 minutter
- 20°C økning per minutt fra 200°C til 240° C
- 240° C holdes i 20 minutter

og hvert forsøk tok 75 minutter.

3.4 Pulver røntgendiffraksjon (PXRD)

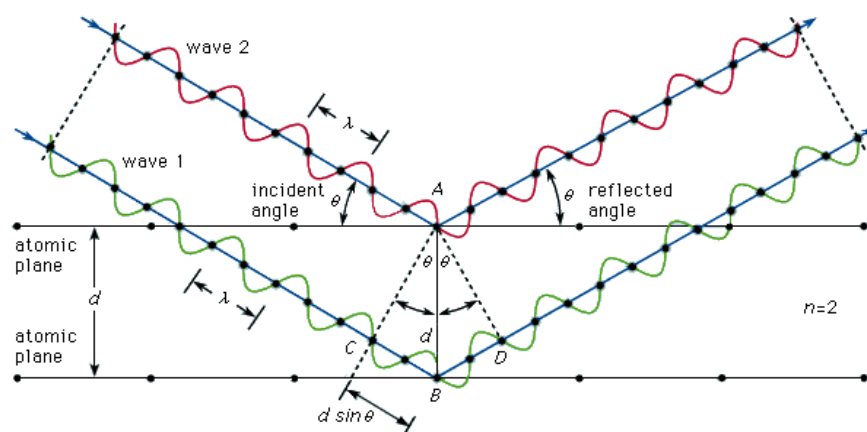
Bakgrunn

Pulver røntgendiffraksjon (PXRD) er en metode som brukes for å studere krystallinske stoffer. Krystallinske materialer kjennetegnes av at de har en periodisk gjentakelse av atomarrangementet, og den minste repeterende enhet i strukturen kalles strukturens enhetscelle [62]. Ved å repetere enhetscellen langs de tre aksene bygges hele krystallen opp. En forenklet beskrivelse av en krystall er at atomene ligger i parallelle plan med planavstand d . Monokromatiske røntgenstråler som sendes inn mot atomene i planene vil reflekteres med en vinkel θ . Røntgenstråler som treffer forskjellige plan vil være i fase når forskjellen i veilengde er et helt antall bølgelengder, og følger Braggs lov som er vist i ligning 10 [63].

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

(10)

Der d er avstanden mellom atomlagene, θ er spredningsvinkelen, n er et heltall og λ er bølglengden til røntgenstrålingen. Figur 3-4 illustrerer Braggs lov der to innkommende bølger er i fase. Når avstanden mellom CB og BD er et heltall multiplisert med bølglengden til strålingen, vil de to utgående bølgene være i fase, som medfører konstruktiv interferens. Dersom avstanden mellom CB og BD ikke er et heltall multiplisert med bølglengden, vil de to bølgene komme ut i motfase og man får destruktiv interferens i form av utslokninger. Hver krystallinsk forbindelse gir sine unike spredningsmønstre fra atomlagene i strukturen, og fenomenet kalles diffraksjon [62].



Figur 3-4 Illustrasjon av Braggs lov for refleksjon av innkommende røntgenstråling av atomlagene i en krystall [64]

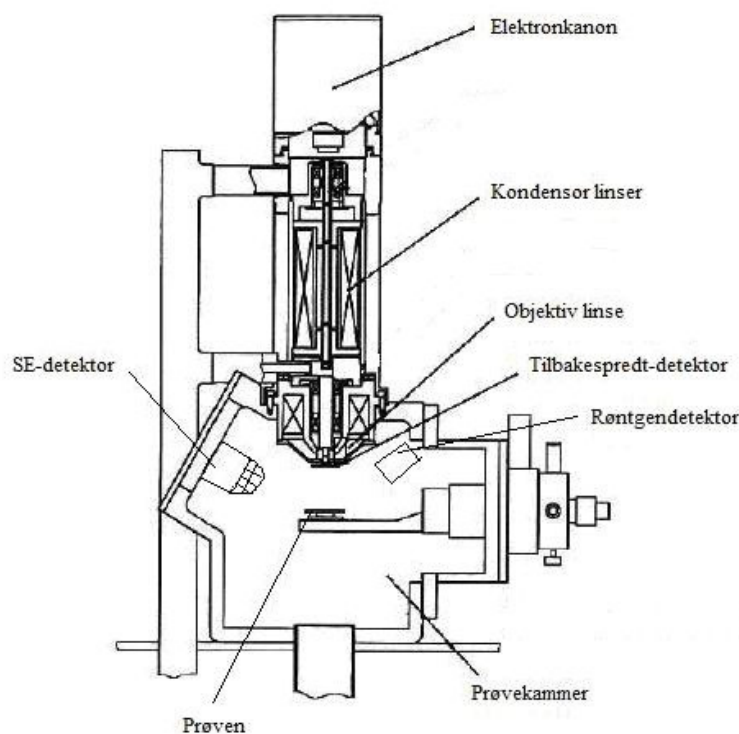
Eksperimentelt

PXRD ble i denne oppgaven benyttet til å kontrollere faserenhet av materialene. Eksperimentene ble utført ved Kjemisk institutt ved UiO, og instrumentet er et Siemens D500 diffraktometer. Steglengden som ble brukt i instrumentet var $0,015^\circ$ og opptakstiden 0,5 og 1 sekund per steg i 2θ -området fra $3-60^\circ$. Strålingen som ble benyttet var $\text{CuK}\alpha$ med bølglengde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Både prøveholdere med og uten glassplate ble benyttet. På glassplaten ble pulveret ble fuktet med etanol eller isopropanol for å fordele det utover glassplata. Dette fordampet etter kort tid, og materialet ble fint fordelt på glassplaten.

3.5 Sveipelektronmikroskopi (SEM)

Bakgrunn

Sveipelektronmikroskopi (SEM) er en karakteriseringsteknikk som benyttes til å undersøke mikrostrukturen til materialer [65]. Figur 3-5 viser oppbyggingen av en SEM. Øverst sitter elektronkanonen som av typen FEG (field emission gun). Elektromagnetiske linser fokuserer elektronene til en stråle som sveipes over prøven. Dybden som elektronene trenger inn i overflaten av prøven avhenger av spenningen til elektronene. Typiske akselerasjonsspenninger er 5 – 30 kV. En fordel med SEM er god dybdeskarphet som gir skarpe bilder av overflater. God dybdeskarphet kommer av at det brukes små blenderåpninger mellom linsene [65].



Figur 3-5 Skjematisk tegning av SEM [65]

Når elektronene treffer prøven kolliderer de innkommende elektronene med elektronene i prøven. Det gir blant annet tilbakespredte elektroner, sekundærelektroner og karakteristisk røntgenstråling. Elektroner som slås ut fra prøven kalles sekundære elektroner (SE) dersom de har energi mindre enn 50eV, og kalles tilbakespredte elektroner (BSE) dersom de har energi

omtrent lik energien til innkommende elektroner. Sekundære elektroner har relativt liten energi så kun de elektronene som er nær overflaten kan unnslippe. Derfor gir SE topografiske bilder av prøven. Siden tunge atomer sprer mer enn lette atomer oppnås et sterkere signal for tyngre atomer, og BSE vil gi bilder fra komposisjonen til overflaten [66].

Detektoren for de sekundære elektronene er bildedetektoren, som er av type Everhart-Thornly. Detektoren gir informasjon om topografien til prøven som studeres. Denne trenger svært få elektroner for å kunne gi bilder. Sekundære elektroner som kommer gjennom et Faraday-bur akselereres opp før de treffer en scintillator, som er en plate som emitterer fotoner når den treffes av høyenergetiske elektroner. Fotonene føres så gjennom en fotomultiplikator som gir et signal som er relatert til antallet elektroner som er detektert. Røntgendektoren er en EDS (energy dispersive spectroscopy), og måler karakteristisk røntgenstråling som sendes ut fra materialet når det bombarderes av elektroner. Når elektroner med høy energi treffer materialet vil de eksitere elektroner i prøven, som igjen fører til utsendelse av fotoner i form av karakteristisk røntgenstråling. Den karakteristiske røntgenstrålingen kan måles og dermed finne stoffets kjemiske sammensetting [65, 66].

Eksperimentelt

SEM ble i denne oppgaven benyttet til å studere materialenes partikkelstørrelse, mens EDS ble benyttet til kjemisk analyse av prøvene. Eksperimentene ble utført ved Kjemisk institutt ved UiO, og instrumentet som ble benyttet er en FEI Quanta 200 FEG-ESEM med feltemisjonskilde. Akselerasjonsspenninger på 5-10 kV ble benyttet.

3.6 Induktivt koblet plasma molekylspektrometri (ICP-MS)

Bakgrunn

Induktivt koblet plasma molekylspektrometri (ICP-MS) er en analyseteknikk som kan benyttes til å finne den kjemiske sammensetningen til stoffer [58]. Teknikken bygger på at en argon-plasma som brenner ved 6000-10000 K, eksiterer molekyler til ioner som separeres ut fra massen og ladningen før de detekteres [67]. For å separere og detektere ionene benyttes et massespektrometer, som er beskrevet i kapittel 3.2.

Eksperimentelt

ICP-MS ble i denne oppgaven benyttet til kjemisk analyse for å bestemme Si/Al-forholdet i zeolittene og zeotypene, og ble utført av Andrey Volynkin ved NTNU, Trondheim.

3.7 ^{27}Al MAS NMR

Bakgrunn

Kjerneremagnetisk resonans (NMR) er en teknikk som bygger på at atomer som befinner seg i et sterkt magnetfelt påvirkes av elektromagnetisk stråling. Atomkjerner spinner rundt sin egen akse og har et magnetisk moment. Ved å påtrykke et ytre magnetisk felt vil kjernen orientere seg med eller mot feltet [68]. Ved å utsette atomer for pulserende elektromagnetisk stråling vil de i laveste energitilstand eksiteres til en høyere tilstand. Ved en pulsering av strålingen oppstår resonans som gir en forsterkning av signalet. Deretter vil kjernen gradvis vende tilbake til likevektstilstanden, samtidig som energi emitteres. NMR-spekteret dannes på grunnlag av disse energiene og frekvensene som oppstår i atomene [69]. Ved å bruke noen spesifikke vinkler kan man få informasjon om miljøet rundt atomene. Teknikken kalles *magic angle spinning* (MAS) NMR. For zeolitter gir dette informasjon om andelen Si som er koordinert til ett to eller tre Al-atomer. I tillegg kan Al i tetraedriske gitterposisjoner og Al oktaedrisk koordinert utenfor krystallgitteret skilles ved å bruke MAS NMR [12]. Oktaedrisk koordinert Al vil ikke være katalytisk aktiv, og derfor er denne andelen interessant å studere.

Spektrene fra ^{27}Al MAS NMR er ikke kvantitative, og innhold av Al i de to ulike koordinasjonene kan ikke sammenlignes direkte fra integralene under toppene. Resultatene gir altså bare en kvalitativ beskrivelse av mengden tetraedrisk og oktaedrisk koordinert Al i strukturen som kan sammenlignes med oktaedrisk koordinert Al.

Eksperimentelt

^{27}Al MAS NMR for faste stoffer ble benyttet til å studere koordinasjonen til Al i materialene. Målingene ble utført av overingeniør Per Olav Kvernberg ved Kjemisk institutt ved UiO. Til

opptak av NMR-spektre ble det brukt en 200 MHz Bruker AMX-200 ved Kjemisk institutt, UiO. Prøvene ble lagt i rotorer med 4mm diameter som ble rotert med en hastighet på 5kHz. ^{27}Al 90°-pulsene var 4,5 ms og 30°-pulsene var 1,5 ms. Antall sykluser var 65536 og hver test tok 656 sekunder.

3.8 Adsorpsjonsmålinger ved bruk av BET

Bakgrunn

Ved å måle adsorpsjon av gass på et materiale kan BET-isotermen (Brunauer-Emmett-Teller) benyttes til å bestemme spesifikt overflateareal til faste porøse stoffer. Teknikken bygger på at en inertgass adsorberes, og ut fra antallet molekyler som trengs for å danne et komplett monolag av atomer i strukturen, kan overflatearealet til materialet bestemmes. BET-isotermen som brukes til denne beregningen er vist i formel 11. Det er vanlig å bruke N_2 som adsorbat. Mengden gass adsorbent ved konstant temperatur varierer som funksjon av trykket [8].

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{\chi V_o} + \frac{(\chi - 1) P}{\chi V_o P_o} \equiv \eta + a \frac{P}{P_o} \quad (11)$$

Her er $\chi = k_2/k_1$ som er forholdet mellom desorpsjonshastighetene til første og andre lag, V_a er volumet til den adsorberte gassen, V_o er volumet til den adsorberte gassen i første monolag, P_o er likevektstrykket til den adsorberte gassen, og P er partialtrykket til den adsorberte gassen på materialet.

Ved å plote $P/[V_a(P_o - P)]$ mot P/P_o gir det en rett linje med stigningstall $a = (\chi - 1)/\chi V_o$, og som krysser y-aksen ved $\eta = 1/\chi V_o$. Fra V_o er det mulig å finne antallet molekyler som er adsorbent ved uttrykket $N_o = PV_o/k_B T$, der k_B er Boltzmanns konstant. Ved hjelp av arealet som hvert molekyl okkuperer (A_o) er det mulig å finne totalarealet til monolaget av adsorbent gass som finnes ved: $A = N_o/A_o$.

En hystereseloop i sorpsjonskurvene observeres vanligvis i sammenheng med fylling og tømning av mesoporer ved kapillærkondensasjon. Det vil si at det kondenseres væske fra

gassen i mesoporene [70, 71]. Hysterese er ikke observert i sorpsjonskurvene for noen av materialene testet i denne oppgaven, fordi materialene kun har mikroporer.

Eksperimentelt

Prøvene ble målt på en BEL BELSORP-mini II ved Kjemisk institutt, UiO. 60 mg prøve ble benyttet til adsorpsjonsmålingene. Forbehandling for å fjerne vann fra prøven ble gjennomført i prøvecellene i vakuum ved 80°C i 1 time og 300°C i 2 timer. Adsorpsjon og desorpsjon av N₂ foregikk ved 77 K.

3.9 Temperaturprogrammert desorpsjon av ammoniakk (NH₃-TPD)

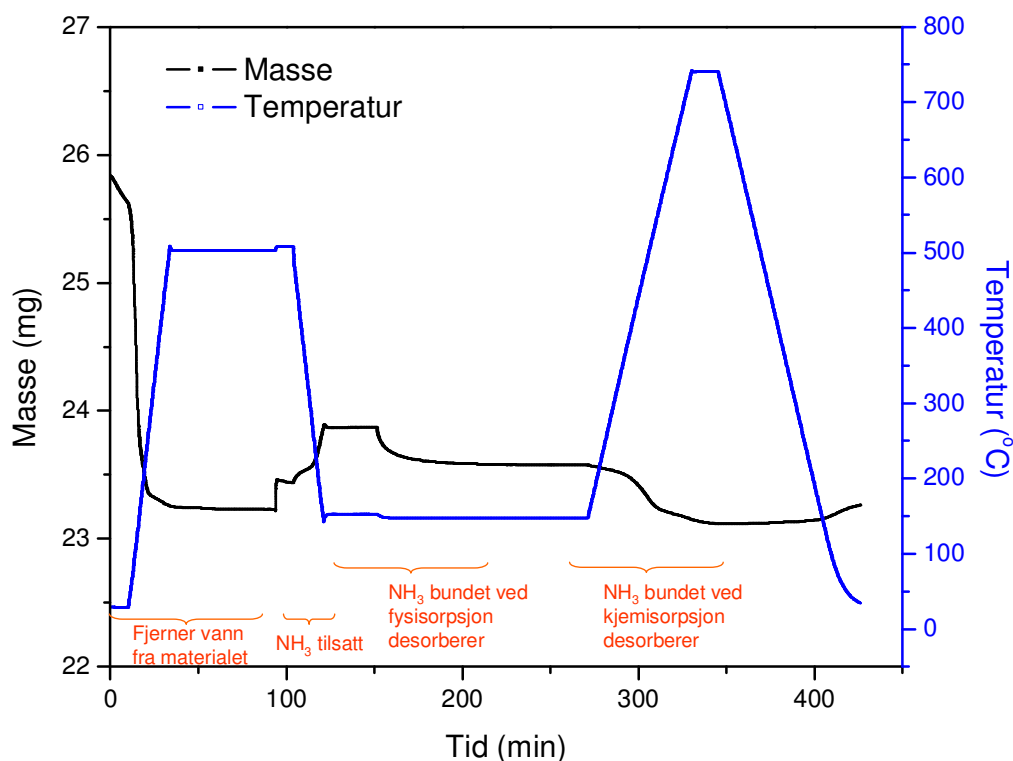
Bakgrunn

Temperaturprogrammert desorpsjon (TPD) er en teknikk som kan brukes til å karakterisere sure egenskaper i zeolitter og zeotyper. NH₃ brukes siden det er en base som vil adsorbere på de sure setene i strukturen. Adsorpsjon vil finne sted både som fysisorpsjon på overflaten, i porene og kanalene i zeolittstrukturen, i tillegg til kjemisorpsjon når det binder seg til de sure setene [72]. Ved å varme opp materialet vil NH₃ desorbere, og den har sterkere tiltrekning til sterke sure seter enn for de svake setene [72]. De basiske molekylene vil dermed desorbere fra de svake sure setene før de desorberer fra de sterke sure setene. Et TGA-instrument brukes til å analysere massen og temperaturen som funksjon av tid.

Eksperimentelt

NH₃-TPD ble utført termogravimetrisk på en Mettler TGA/DSC1 ved Haldor Topsøe i Danmark. 20-30 mg prøve ble først varmet opp til 500°C og holdt der i 60 minutter for å fjerne vann fra materialene. Deretter ble 75 ml/min av 2 % NH₃ i He tilført i 10 minutter ved 500°C. Prøven ble kjølt ned til 150°C, og holdt der i 30 minutter i samme gasstrøm (75 ml/min 2 % NH₃). Det ble så byttet til 75 ml/min N₂ i 120 minutter ved 150°C. Materialet varmet opp til 740°C ved 10 ° C per minutt i 75 ml/min N₂. Der ble temperaturen holdt i 10 minutter, og til slutt kjølt ned til 30°C.

Figur 3-6 illustrerer et forsøk utført på H-SSZ-13 (EAE108). Vann ble først fjernet ved å varme opp materialet før NH_3 ble tilsatt. Massen økte etter hvert som NH_3 adsorberte på zeolitten. Etter tilførselen av basen opphørte og temperaturen ble holdt konstant ble massen gradvis redusert. Det kommer fra desorpsjon av NH_3 som var adsorbert ved fysisorpsjon. Ved oppvarming ble det observert nok en reduksjon i massen, som knyttes til desorpsjon av NH_3 som var bundet til materialet ved kjemisorpsjon [72].



Figur 3-6 Illustrasjon av hvordan NH_3 -TPD ble gjennomført, der masse (sort) og temperatur (blå) som funksjon av tid for forsøket illustreres

3.10 Fouriertransformert infrarød spektroskopi (FTIR)

Bakgrunn

Fouriertransformert infrarød spektroskopi (FTIR) er en analyseteknikk som baserer seg på vibrasjoner av bindinger mellom atomer og molekyler [73]. De fleste molekyler har en eller

flere vibrasjoner med frekvenser i det infrarøde spekteret. For at et molekyl skal kunne gi infrarøde absorpsjoner må molekylet ha et elektrisk dipolmoment. Slike molekyler er blant annet heteronukleære diatomiske molekyler som CO, CO₂ og H₂O. Vekselvirkningene mellom den infrarøde strålingen og materialet som bestråles kan forklares ved endringer i dipolmoment i molekylene i form av kovalente bindinger som strekkes, bøyes og roteres. Når infrarødt lys sendes gjennom prøven vil den delen av lyset som korresponderer med vibrasjonsfrekvensene fra molekylene absorberes [74]. Et spektrum tas opp ved å sende infrarød stråling gjennom prøven. Noe av den innkommende strålingen absorberes ved bestemte bølgelengder eller frekvenser. Hver topp i et absorpsjonsspekter samsvarer med frekvensen til en vibrasjon fra et molekyl i prøven [75]. Rådataene er et interferogram som er et komplekst signal av intensitet som funksjon av tid, og inneholder alle frekvensene i det infrarøde spekteret. Ved å foreta en Fouriertransformasjon omregnes tidsområdet til frekvensområdet.

Et molekyl kan ses på som masser satt sammen av en fjær. Totalenergien for en slik harmonisk oscillator er proporsjonal med frekvensen til vibrasjonen, se ligning 12, der h er Plancks konstant og ν er frekvensen [74].

$$E \propto h \nu \quad (12)$$

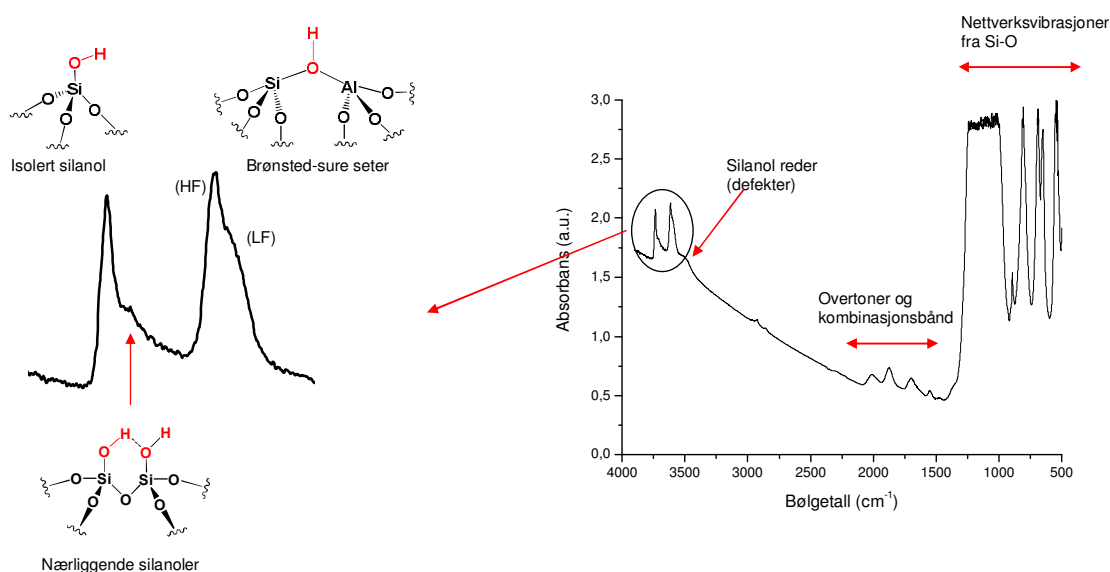
For en harmonisk oscillator er bølgetallet som gitt i ligning 13. Bølgetallet $\tilde{\nu}$ uttrykkes i resiproke centimeter (cm⁻¹), og er proporsjonal med vibrasjonsfrekvensen ν som uttrykkes i Hz.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \Leftrightarrow \quad \nu = \tilde{\nu} \cdot c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (13)$$

μ er den reduserte massen, K er kraftkonstanten til fjæren og c er lyshastigheten. Uttrykket for den reduserte massen vises i formel 14. Sterkere bindinger vil ha en større kraftkonstant og vibrere ved høyere frekvenser enn svakere bindinger. Atomer med større masse, som igjen gir høyere redusert masse, vil vibrere ved lavere frekvenser enn bindinger mellom lettere atomer [74].

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (14)$$

FTIR er et nyttig verktøy for å karakterisere zeolitter, og gjør det mulig å studere de katalytisk aktive setene i strukturen og studere hvordan disse reagerer med adsorbenter. Et eksempel på en adsorbent er CO som er en svak base som binder seg til de Brønsted-sure setene, silanolgrupper og defekter i strukturen. Ved høy dekningsgrad av CO vil båndene assosiert med de Brønsted-sure setene og silanolene minke i intensitet og forskyves til et bredt bånd, som skyldes at CO er en svak base som adsorberer ved de sure setene og øker O-H bindingsavstanden. Dette fører til lavere vibrasjonsfrekvenser som observeres som en forskyvning av båndene [76]. Denne forskyvningen er størst for Brønsted-båndene siden de er sterkere syrer enn silanolene.



Figur 3-7 Forklaring av et absorbansspekter fra FTIR

Figur 3-7 forklarer et spekter fra en zeolitt, H-SSZ-13. De Brønsted-sure setene har absorpsjonsfrekvenser ved omtrent 3613 cm^{-1} og isolerte silanoler ved 3753 cm^{-1} . HF står for high frequency og er mer intens enn LF, som er forkortelsen for low frequency. Forskjellen mellom dem kommer av at det er ulike omgivelser for de Brønsted-sure setene i tønnene i strukturen [26]. Defekter kan oppstå ved at Si eller Al mangler i strukturen som gir flere silanolgrupper sammen [77, 78], og kalles reder. Silanolredene henger altså sammen med dannelse av ekstra-nettverks-Al. De er interessante å studere fordi det kan tyde på en lavere tetthet av sure seter i strukturen. Overtoner kommer fra $2\tilde{\nu}$, $3\tilde{\nu}$ etc. fra nettverksvibrasjonene og kombinasjonsbånd oppstår ved $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2$ fra nettverksvibrasjonene [76, 79].

Eksperimentelt

FTIR ble i denne oppgaven benyttet til å studere Brønsted-sure seter og silanolgrupper i materialene. Det var i tillegg ønskelig å sjekke om strukturen inneholdt ekstra-nettverks-Al og defekter. Eksperimentene ble utført ved Kjemisk institutt ved UiO, og instrumentet som ble benyttet er en Bruker Vertex 80 med MCT-detektor. Til opptak av absorban-spektrene ble det benyttet 2cm^{-1} oppløsning og 64 skann per spekter.

Katalysatorene som skulle karakteriseres ved FTIR ble presset til løvtynne flak som ble varmebehandlet *in situ* under høyvakuum for å fjerne vann og andre adsorberte urenheter. Varmebehandlingen foregikk i ved 120°C i 1 time, 300°C i 1 time og 450°C i 1 time. CO ble tilført etter varmebehandlingen, og prøvene ble kjølt ned med flytende N_2 til 77 K for å adsorbere CO (som koker ved 81 K) til materialet. Deretter ble CO pumpet gradvis ut av prøvecellen og absorban-spektre ble tatt opp med jevne mellomrom. Alle spektrene er bakgrunnskorrigert for vann som var i luften rundt prøvecellen inne i prøvekompartimentet i instrumentet.

4 EKSPERIMENTELT OPPSETT

4.1 Syntese

Katalysatorene ble syntetisert ved hydrotermal syntese, ved Kjemisk institutt ved UiO. H-SAPO-34 ble syntetisert ved å modifisere en kjent oppskrift [80], og syntesen er beskrevet detaljert i vedlegg B.

H-SSZ-13 ble syntetisert ved å modifisere en kjent oppskrift [81], og ble utført for å reprodusere tidligere synteser [82]. Komposisjon av gelen var 5 NaOH : 2,68 Al_2O_3 : 100 SiO_2 : 2200 H_2O : 10 TMAOH. I et begerglass ble det veid inn 4,0 g 1 M NaOH (Merck), 5,2 g 0,77 M TMAOH (NNN-trimetyladamammoniumhydroksid) (SINTEF) og 6,8 g destillert vann. Blandingen ble deretter under røring tilsatt 0,1 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Sigma-Aldrich).

Deretter ble 1,2 g CAB-O-SIL (Sigma-Aldrich) veid i en teflonliner. Væsken ble tilsatt og satt til røring i 2 timer i romtemperatur. Teflonlinereren ble satt i en stålautoklav ved 160°C i 4 dager. Krystallene ble vasket med destillert vann, sentrifugert og tørket over natten i 60°C. Materialet ble kalsinert i O₂-atmosfære ved 450°C i 14 timer, 500°C i to timer og 550°C i 1 time (men måtte ved noen anledninger forlenges til 2-3 timer for å fjerne templatresten fra zeolitten).

4.2 Katalytisk testing

Eksperimentene er utført ved Kjemisk institutt ved UiO. En fullstendig oversikt over alle tester med tilhørende betingelser finnes i vedlegg A.

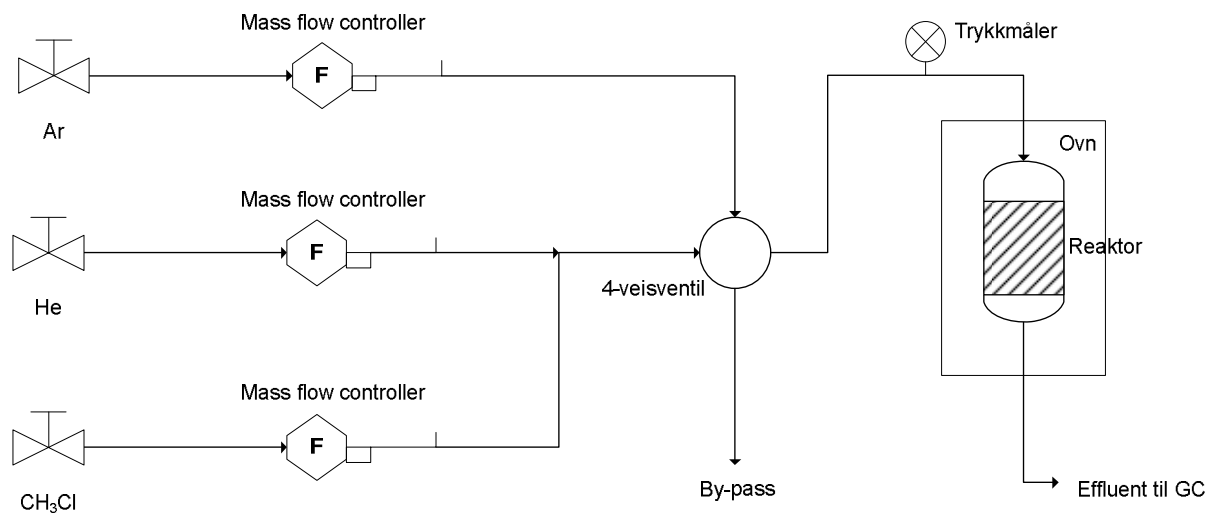
Katalytiske tester ble utført i en rørformet stasjonær-sjikt kvartsreaktor med 9 mm indre diameter, vist i figur 4-1. Katalysatoren ble holdt på plass i reaktoren av et 3mm tykt kvartssinter. Reaktorlegget er vist i figur 4-2. Temperaturen til katalysatoren ble målt av et 1,5 mm tykt Newport Omega termoelement inne i reaktoren. Katalysatoren ble presset og siktet til 250-420 µm partikler for å hindre trykkoppbygning over katalysatoren. Mengden katalysator per test var 100 mg katalysator, og ved enkelte forsøk ble katalysatoren blandet med 100 mg glasspartikler (250-420 µm) for å forhindre tunneleffekter gjennom katalysator-sjiktet.



Figur 4-1 Bilde av en stasjonær-sjikt kvartsreaktor som ble brukt i forsøkene

H-SAPO-34 og H-SSZ-13 ble testet som katalysator for reaksjonen MeXTH. 100 mbar og 650 mbar partialtrykk av MeCl er benyttet, som gav henholdsvis $WHSV = 1,8 \text{ gg}^{-1}\text{h}^{-1}$ og $WHSV = 11,7 \text{ gg}^{-1}\text{h}^{-1}$. Temperaturen er variert mellom 350 – 450 °C for H-SAPO-34, og mellom 325 – 400 °C for H-SSZ-13. Bæregass i forsøkene var He. Tester ble utført både med 10 % MeCl i He og med 66 % MeCl i He, der total gasstrøm var 15ml/min for alle forsøkene. Gassene ble styrt av Bronkhorst Hi-Tec mass flow controller. Reaktoren med katalysator ble

varmet opp til 500°C i 50 ml/min Ar i 10 minutter for å fjerne vann fra materialet. Deretter ble reaktoren kjølt ned til reaksjonstemperatur. Etter fem minutter med føde gjennom reaktoren startet GC-målingene. Forsøkene ble kjørt i fem timer. Produktene ble analysert av en Carlo Erba 6000 GC. Omsetning, selektivitet og utbytte ble beregnet fra GC-resultatene, og beregningen er beskrevet i vedlegg D.



Figur 4-2 Flytskjema for reaktoranlegget

4.3 Isotopmerkingsforsøk

Bakgrunn

Motivasjonen bak forsøk der det ble byttet mellom vanlig ^{12}C -MeCl og isotopmerket ^{13}C -MeCl, var å studere ^{12}C - og ^{13}C -fordelingen til produktene og koksen over tid, og dermed kunne gi en mer detaljert beskrivelse av mekanismen til MeXTH-prosessen. Det er i tillegg ønskelig å sammenligne resultatene med tidligere studier av H-SAPO-34 men med isotopmerket ^{13}C -MeOH som reaktant [83].

Alle forbindelser som inneholder karbon har et naturlig innhold av ^{13}C i molekyler som er 1,11 % av karbonatomene [82]. I isotopmerkingsforsøk må det naturlige innholdet trekkes fra for å oppnå et rent ^{12}C -spekter og korrekt ^{13}C -fordeling fra GC-MS-instrumentet som brukes

til analysene. Metoden som benyttes til beregningene er hentet fra doktorgradsavhandlingen til Per Ola Rønning [82]. For et ion med massenummer (m/z) i med N antall karbonatomer er sannsynligheten for at atomet inneholder n antall ^{13}C -atomer vist i formel 15.

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot 0,0111^n \cdot 0,9889^{N-n} \quad (15)$$

$\frac{N!}{n!(N-n)!}$ er antallet forskjellige kombinasjoner av n ^{13}C -atomer i et ion med N karbonatomer. En enkel ion-topp korrigeres for naturlig innhold av ^{13}C -atomer ved hjelp av formel 16, der $A_{\text{corr}}(i)$ er det korrigerede arealet til ione-toppen, A_{obs} er observert arealet til ione-toppen, $A_{\text{corr}}(i-n)$ er det korrigerede arealet til ionet med masse $(i-n)$, og P_n er sannsynligheten for at ionet inneholder n ^{13}C -atomer.

$$A_{\text{corr}}(i) = \frac{A_{\text{obs}}(i) - \sum_{n=1}^N A_{\text{corr}}(i-n) \cdot P_n}{0,9889^N} \quad (16)$$

Isotopsammensetningen til en forbindelse er funnet ved å måle massen til fragmenter av molekylet med intakt karbonskjelett. Et eksempel er eten, der isotopsammensetningen vil ta utgangspunkt i det teoretisk minste fragmentet av eten, med kun to karbonatomer med ^{12}C -innhold. Deretter legges det til hydrogenatomer til karbonskjelettet, og det største fragmentet blir eten med kun ^{13}C -innhold. Dermed vil isotopsammensetningen gå fra $m/z = 24$ til $m/z = 30$ for eten. Basert på dette mønsteret kan det lages et generelt uttrykk for en topp i massespekteret. Dette er vist i formel 17, og uttrykker det observerte arealet til et ion som lineærkombinasjoner av fraksjonene av ^{13}C -atomene i ionene.

$$A_{\text{obs}}(i) = A_{\text{sum}} D_{12\text{C}}(i) X_{12\text{C}} + \sum_{n=1}^N A_{\text{sum}} D_{12\text{C}}(i-n) X(n) \quad (17)$$

$A_{\text{obs}}(i)$ er arealet av ionet med massetall i , A_{sum} er summen av arealet av ionene, $D_{12\text{C}}(i)$ er fraksjonen av ionene med massetall i fra et rent ^{12}C -spekter, $X(n)$ er fraksjonen av ionene som inneholder n ^{13}C -atomer og $X_{12\text{C}}$ er fraksjonen av ionene som kun inneholder ^{12}C -atomer.

Formel 17 uttrykker en observert areal under en ion-topp som lineærkombinasjoner av fraksjonen ^{13}C -atomer i ionene. Et sett lineærkombinasjoner for eten vises i , og illustrerer bruken av formel 17.

Tabell 4-1 Et sett lineære ligninger for eten [82]

i (m/z)	Areal	Ligning
24	$A_{obs}(24) =$	$A_{24}X_0$
25	$A_{obs}(25) =$	$A_{25}X_0 + B_{25}X_1$
26	$A_{obs}(26) =$	$A_{26}X_0 + B_{26}X_1 + C_{26}X_2$
27	$A_{obs}(27) =$	$A_{27}X_0 + B_{27}X_1 + C_{27}X_2$
28	$A_{obs}(28) =$	$A_{28}X_0 + B_{28}X_1 + C_{28}X_2$
29	$A_{obs}(29) =$	$B_{29}X_1 + C_{29}X_2$
30	$A_{obs}(30) =$	$C_{30}X_2$

$A_i = A_{sum} D_{12C}(i)$
 $B_i = A_{sum} D_{12C}(i-1)$
 $C_i = A_{sum} D_{12C}(i-2)$
 X_0 : Fraksjonen ioner med 0 x ^{13}C
 X_1 : Fraksjonen ioner med 1 x ^{13}C
 X_2 : Fraksjonen ioner med 2 x ^{13}C

Hvert massetall gir et sett med lineære ligninger, og disse kan løses ved å bruke en lineær regresjon. Resultatet av regresjonen gir fraksjonen av ionet som inneholder null, ett og to ^{13}C -atomer for eten, som brukes som et eksempel. Det totale ^{13}C -innholdet i en forbindelse finnes fra den observerte fordelingen av ^{13}C -atomene i molekylet. Fra totalinnholdet av ^{13}C , og antallet forskjellige kombinasjoner som er mulige for molekylet som inneholder 0,1,2...n ^{13}C -atomene, kan en tilfeldig fordeling beregnes og er vist i tabell 4-2.

Tabell 4-2 Beregning av tilfeldig isotopfordeling i eten. X_{12C} og Y_{12C} er totalfraksjonen av henholdsvis ^{12}C - og ^{13}C -atomene i eten [82]

Antall ^{13}C -atomer	Antall forskjellige kombinasjoner	Tilfeldig fordeling
0	1	1 x X_{12C} x X_{12C}
1	2	2 x X_{12C} x Y_{13C}
2	1	2 x Y_{13C} x Y_{13C}

Samsvaret mellom modellen og den tilfeldige fordelingen er gitt av den kvadratiske middelveidien (r.m.s.) som vises i formel 18. Den regner de kvadrerte forfoldene mellom observert og beregnet areal av ione-toppene, og gir en god indikasjon på om tilpasningen i modellen var vellykket.

$$r.m.s. = \sqrt{\sum \left(\frac{A_{obs}(i)}{A_{sum}(obs)} - \frac{A_{calc}(i)}{A_{sum}(calc)} \right)^2} \quad (18)$$

Eksperimentelt

H-SAPO-34 ble testet ved 400°C der det ble benyttet 10 ml/min MeCl, og 5 ml/min He som bæregass. Det ble byttet fra ^{12}C -MeCl til ^{13}C -MeCl etter 13 minutter da katalysatoren hadde maksimal omsetning av MeCl. Det ble brukt sprøytespisser som ble ført gjennom et septum

slik at det var lett å bytte mellom ^{12}C og ^{13}C -MeCl. Katalysatoren ble varmet opp ved 500°C i 50 ml/min Ar i 30 minutter for å fjerne vann fra katalysatoren, og deretter justert til reaksjonstemperatur. Prøver til analyse ble tatt ut med gass-sprøyter etter 0,5, 1, 2, 3 og 5 minutter, og ble analysert av en HP 6890 GC med JW GS-GasPro kolonne (30m x 0,32mm) og HP 5973 MS-detektor. Detektoren muliggjorde bestemmelsen av isotopfordelingen i produktene.

Temperaturprogrammet til analysen av produktene i gassfase var:

- 10°C i tre minutter
- 10°C økning per minutt til 230°C
- 230°C holdes i 15 minutter

og hvert forsøk tok 40 minutter.

Katalysatoren ble bråkjølt etter 1, 2, 5 og 7 minutter for å se utviklingen av ^{13}C -innholdet i koksen. Oppløsning av katalysatoren ble utført på samme måte som ved oppløsningsstudiene. 15 mg av brukt katalysator ble løst opp i 1 ml 15 % hydrogenfluoridløsning i en teflonbeholder. Den organiske fasen ble ekstrahert fra vannfasen ved å tilsette 1ml CH_2Cl_2 med C_2Cl_6 som intern standard, og ble analysert i en Agilent 6890 GC. Kolonnen var en HP-5MS kolonne med dimensjonene: 60 m x 0,25mm x 0,25 μm . Detektoren var en Agilent 5973 Network MS-detektor.

Temperaturprogrammet til analysen av koksproduktene var som beskrevet tidligere:

- 50°C i tre minutter
- 10°C økning per minutt til 300°C
- 300°C holdes i 12 minutter

og hvert forsøk tok 40 minutter.

4.4 Koføde av eten/propen og isotopmerket MeCl

Bakgrunn

For å få mer detaljert informasjon om reaksjonsmekanismen og sjekke om produktene har en inhiberende effekt på reaktanten i MeXTH-prosessen, var det ønskelig å gjennomføre kofødingsforsøk. Det var av interesse å studere hvordan eten og propen ville påvirke

isotopsammensetningen i produktene, og om alkenene ville senke omsetningen av MeCl. Både eten og propen har høyere protonaffinitet enn MeCl, og kan være årsaken til at det oppnås mye høyere omsetning av MeOH i MTH-prosessen sammenlignet med MeCl i MeXTH-prosessen. Protonaffiniteter til MeCl, MeOH og hovedproduktene eten og propen fra begge prosessene, vises i tabell 4-3.

Tabell 4-3 Protonaffiniteter og kinetisk diameter til MeOH, MeCl, eten og propen

Forbindelse	Protonaffinitet (kJ/mol) [84]	Kinetisk diameter (Å) [6, 85]
CH ₃ OH	754	3,8
CH ₃ Cl	647	4,1
C ₂ H ₄	681	3,9
C ₃ H ₆	752	4,5

Fra tabell 4-3 observeres det at protonaffiniteten synker i rekkefølgen: MeOH > propen > eten > MeCl. Dermed vil det være større sannsynlighet for at eten og propen vil binde seg til det sure setet når alkenene fødes sammen med MeCl. Dersom dette stemmer vil produktene i MeXTH konkurrere med reaktanten om å bindes til de sure setene og reagere videre til produkter. Langmuirs adsorpsjonsisoterm for to konkurrerende gasser gir uttrykket i formel 19 for dekningsgraden av MeCl på de sure setene.

$$\theta_{MeCl} = \frac{K_{MeCl} P_{MeCl}}{1 + K_{MeCl} P_{MeCl} + K_{olefin} P_{olefin}} \quad (19)$$

der K er likevektskonstanten ($K = k_{ads}/k_{des}$), og p er partialtrykket til de to konkurrerende gassene. Reaktanten og produktene konkurrere om adsorpsjon på de sure setene i materialet. Et høyt partialtrykk av produktene eten og propen vil senke dekningsgraden av MeCl på de sure setene.

Eksperimentelt

H-SAPO-34 ble testet ved 400°C og det ble tilført ¹²C-eten/propen sammen med ¹³C-MeCl. Føden inneholdt samme antall ¹²C og ¹³C atomer. Det ble ikke utført bytte mellom ¹²C-MeCl og ¹³C-MeCl i koføding-forsøket som i isotopmerkingsforsøket, fordi det som var interessant å studere var om produktene inhiberte omsetningen av MeCl. Ved koføding med eten ble det benyttet 10 ml/min MeCl og 5 ml/min eten. Ved koføding med propen ble det benyttet 3,3 ml/min propen og 10 ml/min MeCl. Bæregass i forsøkene var He, og totale gasstrømmen var

20 ml/min for alle forsøkene. Katalysatoren ble varmet opp i 60 minutter ved 500°C for å fjerne vann fra katalysatoren, og deretter justert til reaksjonstemperatur som var 400°C. Gassanalyser ble tatt ut etter 5, 7, 10, 12 og 15 minutter i gass-sprøyter. Etter 16 minutter ble katalysatoren bråkjølt for å stanse reaksjonen så raskt som mulig. Deretter ble katalysatoren løst opp, og analysert på samme måte som beskrevet i kapittel 3.3. Produktene fra reaksjonen og koksforbindelsene i brukt katalysator ble analysert på samme måte som for isotopmerkingsforsøkene, beskrevet i kapittel 4.3. Til beregningen av isotopfordelingen av ^{12}C og ^{13}C i produktene og koksen, ble den samme metoden benyttet som i isotopmerkingsforsøkene, og er beskrevet i kapittel 4.3. Omsetningen av eten og propen i kofødingsforsøkene ble funnet ved å utføre separate analyser av fødegassen i romtemperatur. Dermed kunne total omsetningen fra reaksjonen beregnes fra forholdet mellom gass inn og gass ut.

Beregningene for netto omsetning av eten og propen er vist i formel 20 og 21. Det ble tatt hensyn til hvor stor prosentandel som kun inneholdt ^{12}C i beregningen av netto omsetning av eten og propen, fordi den delen som inneholdt ^{13}C hadde reagert på en eller annen måte inne i materialet. Disse tallene er funnet fra ^{13}C -fordelingen til eten i figur 5-65 og propen figur 5-76 ved de to koføde-forsøkene.

$$\text{netto omsetning eten} = \frac{(\text{Areal}_{\text{eten ved fødeanalyse}}) - (0,9 \cdot \text{Areal}_{\text{eten ved koføding}})}{(\text{Areal}_{\text{eten ved fødeanalyse}})} * 100 \% \quad (20)$$

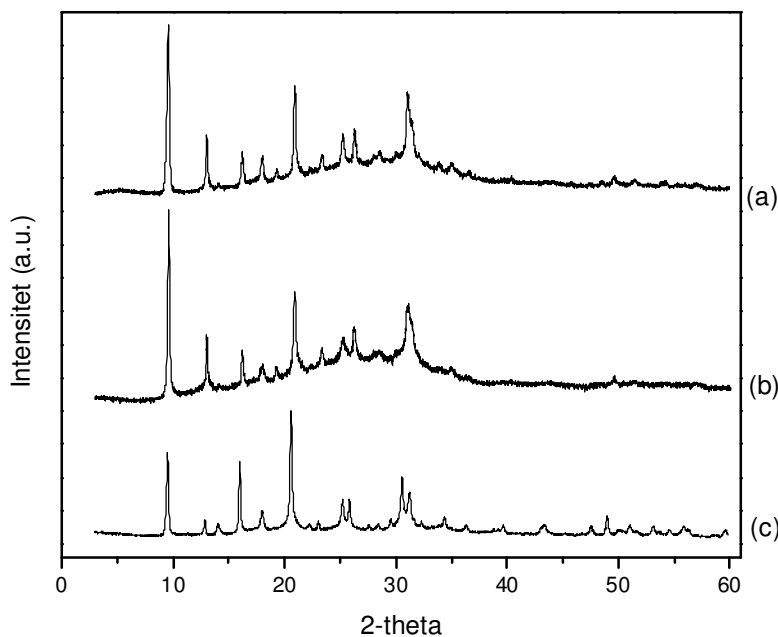
$$\text{netto omsetning propen} = \frac{(\text{Areal}_{\text{propen ved fødeanalyse}}) - (0,6 \cdot \text{Areal}_{\text{propen ved koføding}})}{(\text{Areal}_{\text{propen ved fødeanalyse}})} * 100 \% \quad (21)$$

5 RESULTATER OG DISKUSJON

5.1 Karakterisering av fersk katalysator

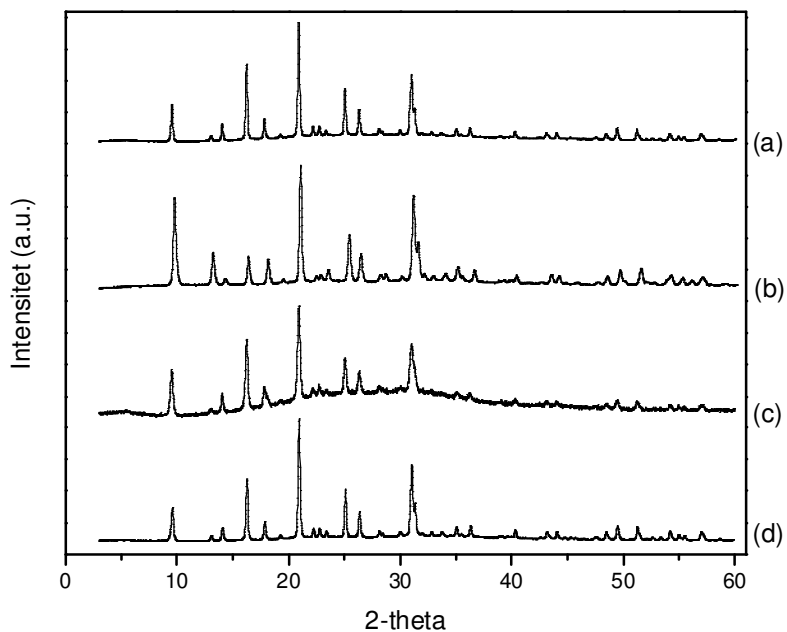
5.1.1 PXRD

Alle prøvene ble karakterisert med pulver XRD for å kontrollere at prøven var ren og ikke inneholdt uønskede faser. Det ble også utført en kontroll etter kalsinering for å sjekke at strukturen var intakt. Figur 5-1 viser diffraktogrammer av H-SAPO-34 før og etter kalsinering. Som diffraktogrammene viser har H-SAPO-34 etter kalsinering (a-b) lavere krystallinitet og mer amorph bidrag enn før kalsinering (c). Forskjellen kan komme fra at det ble benyttet for høy temperatur i kalsineringsprosessen som er beskrevet i kapittel 4.1, eller at strukturen har endret seg ved pressing og sikting for å oppnå passende størrelse på katalysator-partiklene. Diffraktogrammene av kalsinert prøve er etter pressing og sikting både for H-SAPO-34 og H-SSZ-13.

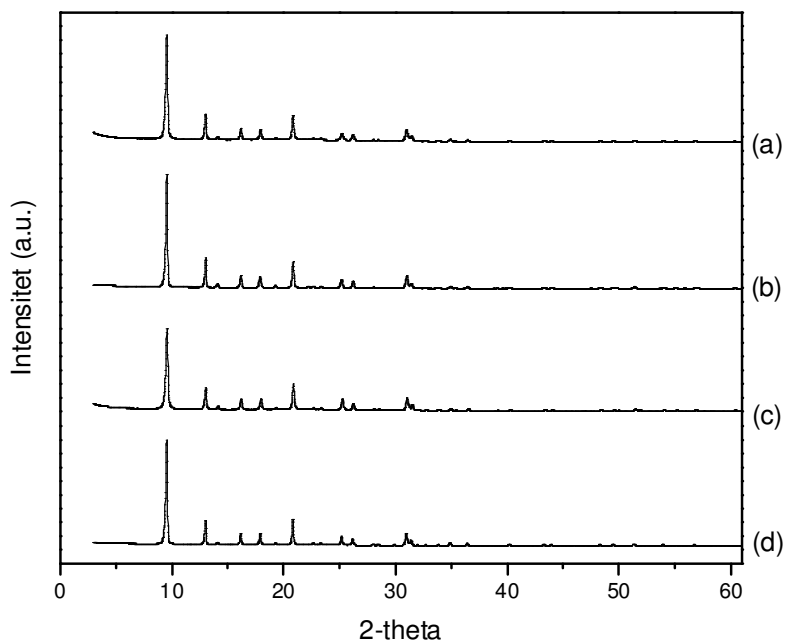


Figur 5-1 Normaliserte diffraktogrammer av H-SAPO-34 i prøveholder uten glassplate (a) ABA217 etter kalsinering (b) MHN93 etter kalsinering (c) MHN93 før kalsinering

Figur 5-2 viser diffraktogrammene av H-SSZ-13 før kalsinering. Alle batchene viser høy grad av krystallinitet. Det amorfne bidraget spesielt i (c) stammer trolig fra glassplaten som ble brukt som prøveholder.



Figur 5-2 Normaliserte diffraktogrammer av H-SSZ-13 før kalsinering på prøveholder med glassplate (a) EAE52 (b) EAE108 (c) OVS501 (d) OVS507



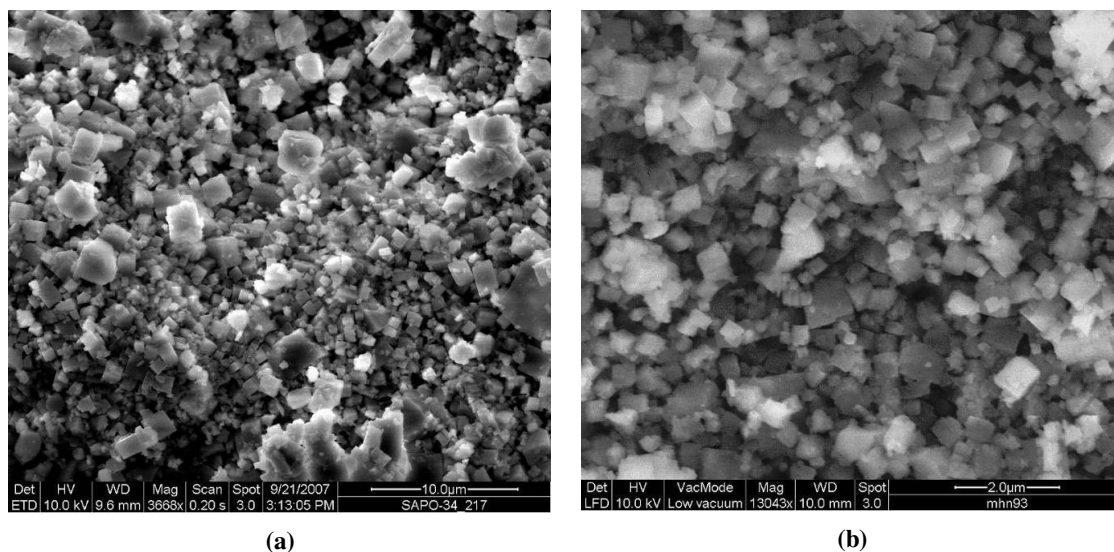
Figur 5-3 Normaliserte diffraktogrammer av H-SSZ-13 etter kalsinering i kapillarrør som prøveholder (a) EAE52 (b) EAE108 (c) OVS501 (d) OVS507

Figur 5-3 viser diffraktogrammer av de samme batchene etter kalsinering, men utført med kapillarrør som prøveholder. Resultatene bekrefter at H-SSZ-13 har høy grad av krystallinitet og ikke tar skade av kalsineringsprosessen. Antallet topper er den samme, men det observeres en liten endring i intensiteten før og etter kalsinering.

5.1.2 SEM

Alle materialene er karakterisert med SEM for å finne partikkelstørrelsen og undersøke grunnstoff-sammensetningen med EDS. Alle partikkelstørrelsene er oppsummert i tabell 5-1. Det var vanskelig å få gode bilder av prøvene, spesielt for materialene med små partikler. Det skyldes oppladning av materialene fordi zeolitter og zeotyper ikke leder strøm. Problemet ble oftest løst ved å bytte til lavvakuum i instrumentet, og tilsetning av vanddamp i kammeret, fordi vannet fjerner mye av oppladningen som dannes i materialene ved høye akselerasjonsspenninger.

Bildene i figur 5-4 viser at partikkelstørrelsen til H-SAPO-34 som ble testet var 0,5 - 2 μm for MHN93 og 0,1 - 2 μm for ABA217. Partikkelstørrelsen varierer litt, men er i omtrent det samme størrelsesområdet, og gjør dem sammenlignbare. Resten av oppgaven vil omtale de to batchene som MHN93(1 μm) og ABA217(1 μm).



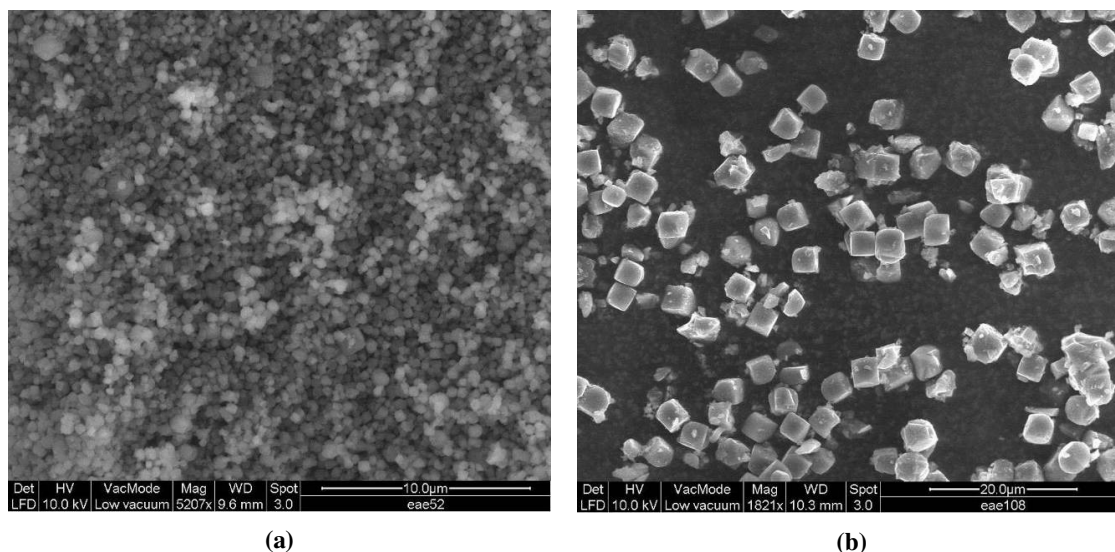
Figur 5-4 SEM-bilder av H-SAPO-34 (a) ABA217(1 μm) og (b) MHN93(1 μm)

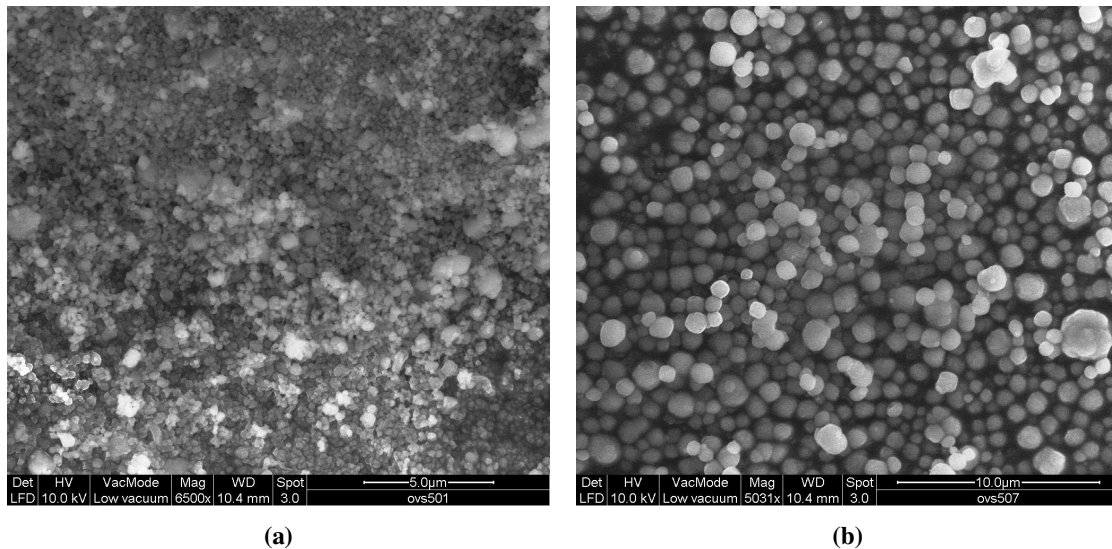
Tabell 5-1: Oversikt over partikkelstørrelser

Batch	Katalysator	Partikkelstørrelse (μm)
ABA-217	H-SAPO-34	0,1 – 2
MHN-93	H-SAPO-34	0,5 – 2
EAE-52	H-SSZ-13	0,3 – 1
EAE-108	H-SSZ-13	2 – 3,5
OVS-501	H-SSZ-13	0,3 – 1
OVS-507	H-SSZ-13	0,5 – 3

Bilder av H-SSZ-13 er presentert i figur 5-5 og figur 5-6. EAE-52 hadde små partikler mellom 0,3 - 1 μm og EAE108 hadde noe større partikler som var 2 - 3,5 μm . Figur 5-6 viser OVS501 og OVS507 som har partikkelstørrelser på henholdsvis 0,3 - 1 μm og 0,5 - 3 μm . I resten av oppgaven vil batchene for enkelthetskyld omtales som EAE52(0,5 μm), EAE108(3 μm), OVS501(0,5 μm) og OVS507(2 μm).

EDS-analyser viser at H-SAPO-34 har et (Al+P)/Si-forhold på 10 for ABA217(1 μm) og 11 for MHN93(1 μm). Fra syntesen ble det antatt at materialet skulle ha et (Al+P)/Si-forhold på 11. Dette stemmer godt overens med EDS-resultatene. H-SSZ-13 har fra EDS-analysen et Si/Al-forhold som varierer fra 11 til 18. Resultatene tilsvarer omtrent ett surt sete per tønne i strukturen, og presenteres i tabell 5-2 i neste kapittel.

**Figur 5-5 SEM-bilder av H-SSZ-13 (a) EAE52 (0,5 μm) og (b) EAE108 (3 μm)**



Figur 5-6 SEM-bilder av H-SSZ-13 (a) OVS501(0,5µm) og (b) OVS507(2µm)

Partikkelstørrelsen til H-SAPO-34 og H-SSZ-13 varierer litt. Denne oppgaven vil kun sammenligne batchene ABA217(1µm) og MHN93(1µm) av H-SAPO-34, mot batchene EAE52(0,5µm) og EAE108(3µm) av H-SSZ-13. Ut fra partikkelstørrelsen er begge batchene H-SAPO-34 sammenlignbare med EAE52(0,5µm), men EAE108(3µm) har litt for store partikler til å sammenlignes med batchene av H-SAPO-34. Batchene av H-SSZ-13, EAE52(0,5µm) og EAE108(3µm) vil derfor sammenlignes mot hverandre for å se om de skiller mye i omsetning, omsetningskapasitet, med mer.

5.1.3 ICP-MS

Resultatene fra ICP-MS gav omtrent de samme verdiene på Si/Al- og (Al+P)/Si-forholdet sammenlignet med EDS-analysen fra SEM, og er presentert i tabell 5-2. Fra syntesen ble det beregnet et Si/Al-forhold på 12 for H-SSZ-13 og et (Al+P)/Si-forhold for H-SAPO-34 på 11. EDS-analysen gir for to av batchene av H-SSZ-13, EAE108(3µm) og OVS501(0,5µm), et Si/Al-forhold som er høyere sammenlignet med det som er beregnet fra syntesen. Dette tyder på at innholdet av Al er lavere og antallet sure seter i strukturen er mindre enn forventet.

Sammenlignes resultatene fra ICP-MS og EDS gir OVS501(0,5µm) gir det største avviket som er 18 fra ICP-MS mot 12 fra EDS. Grunnen til dette avviket kan være at EDS er målt på deler av prøven med et høyere Al-innhold enn gjennomsnittet, for eksempel på et område av

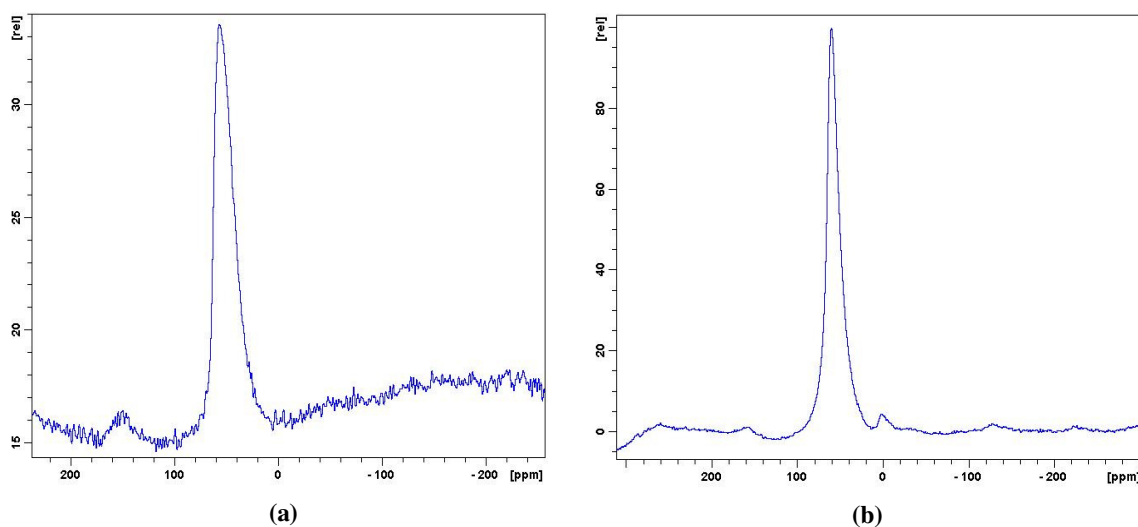
prøven med et høyere amorf innhold. Det er ingen ICP-MS-resultater fra de to batchene av H-SAPO-34. Grunnen til dette er at MHN93(1 μ m) ble analysert, men analysen var mislykket. ABA217(1 μ m) ble ikke analysert med ICP-MS fordi batchen tok slutt før materialene ble analysert, men tidligere analyser viser at ABA217(1 μ m) hadde et (Al+P)/Si-forhold på omtrent 11.

Tabell 5-2 Antatt Si/Al og (Al+P)/Si fra syntesen sammenlignet med resultatene fra ICP-MS og EDS

Batch	Katalysator	Si/Al eller (Al+P)/Si i gel	Si/Al eller (Al+P)/Si fra ICP-MS	Si/Al eller (Al+P)/Si fra EDS
EAE52 (0,5 μ m)	H-SSZ-13	12	11	13
EAE108 (3 μ m)	H-SSZ-13	12	15	16
OVS501 (0,5 μ m)	H-SSZ-13	12	18	12
OVS507 (2 μ m)	H-SSZ-13	12	11	12
MHN93 (1 μ m)	H-SAPO-34	11	-	11
ABA217 (1 μ m)	H-SAPO-34	11	-	10

5.1.4 ^{27}Al MAS NMR

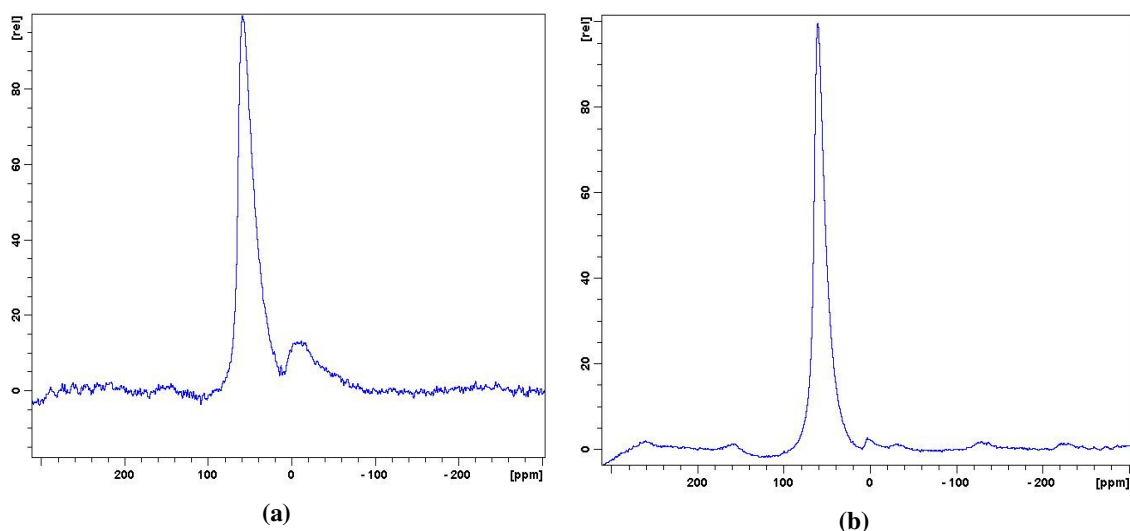
Batchene av H-SSZ-13 ble karakterisert ved ^{27}Al MAS NMR for å studere koordinasjonen til Al i materialene. Figur 5-7 viser resultatene fra OVS507(2 μ m) (H-SSZ-13) før og etter kalsinering. Forskjellen i støy skyldes mest sannsynlig ulik prøvemengde. Spektrene viser topper ved to ulike kjemiske skift, ved 50 ppm for tetraedrisk koordinert Al, og omtrent 0 ppm for oktaedrisk koordinert Al.



Figur 5-7 ^{27}Al MAS NMR av H-SSZ-13 (OVS507(2 μ m)) (a) før kalsinering og (b) etter kalsinering. Merk at det er ulik skala på y-aksen til de to grafene

Figur 5-7 (a) viser at materialet bestod kun av tetraedrisk Al før kalsinering. Etter kalsinering av materialet viser figur 5-7 (b) en liten økning av oktaedrisk koordinert Al som er utenfor krystallgitteret. Varmebehandlingen har forårsaket at noe Al går ut av gitteret og danner et kompleks som er oktaedrisk koordinert, men sett i forhold til toppen for tetraedrisk Al er den liten.

Figur 5-8 viser resultatene fra ^{27}Al MAS NMR for EAE52(0,5 μm) og EAE108(3 μm) som begge er batcher av H-SSZ-13. Målingene ble kun utført i ettertid av kalsineringen, men det observeres en lik trend for begge materialene sammenlignet med OVS507(2 μm). EAE52(0,5 μm) og EAE108(3 μm) har en liten andel oktaedrisk koordinert Al i nettverket, men som er liten sammenlignet med intensiteten til tetraedrisk Al. EAE52(0,5 μm) hadde et litt høyere innhold av oktaedrisk Al sammenlignet med EAE108(3 μm) og OVS507(2 μm). Grunnen til dette er mest sannsynlig at materialet måtte kalsineres over lengre tid enn de andre materialene for å fjerne alt templat som var i strukturen etter syntesen.

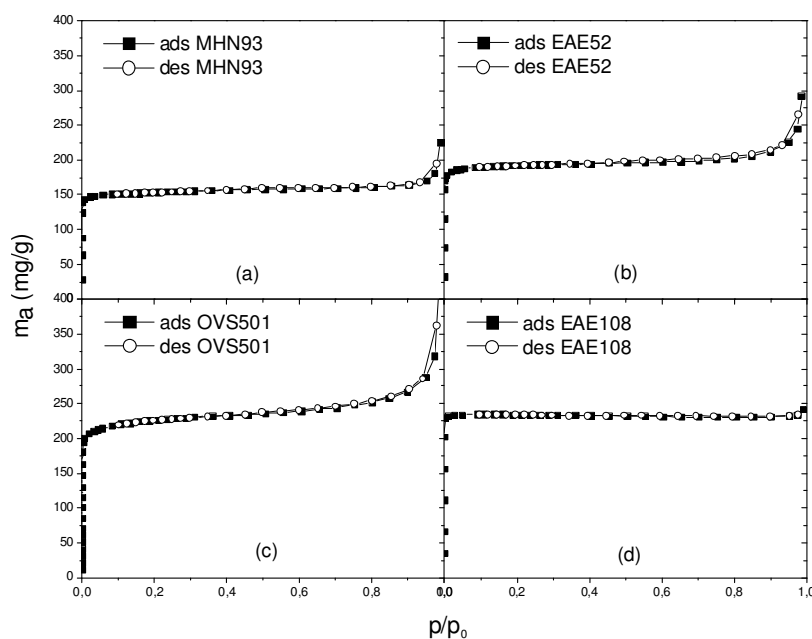


Figur 5-8 ^{27}Al MAS NMR etter kalsinering av H-SSZ-13 (a) EAE52(0,5 μm) og (b) EAE108(3 μm)

Resultatene fra ^{27}Al MAS NMR viser at alle materialene har et lavt innhold av oktaedrisk koordinert Al i strukturen. Zeolittene tar altså ikke skade av kalsineringen. H-SAPO-34 ble ikke målt ved NMR fordi dette krevde ^{29}Si MAS NMR, og var ikke tilgjengelig da analysene ble utført.

5.1.5 BET

Adsorpsjonsmålinger ved bruk av BET-isotermen ble gjennomført for å finne overflatearealet og volumet av mikroporene til materialene. Figur 5-9 viser sorpsjons-isotermen for N₂ adsorbent på, og desorbent fra materialene. Alle katalysatorene som ble målt har omtrent helt like adsorpsjons- og desorpsjonskurver, som tyder på at alle materialene bare har mikroporer. Ved den lineære tilpasningen av BET-overflaten ble punktene som gav korrelasjonsfaktorer bedre enn 0,999 mellom 0 og 0,2 P/P₀ benyttet. For Langmuir-overflaten ble punktene som gav korrelasjonsfaktorer bedre enn 0,9999 mellom 0 og 100 kPa benyttet. Resultatene er samlet i tabell 5-3. Batchen MHN93(1µm) av H-SAPO-34 har et overflateareal på 447 m²/g, og H-SSZ-13 varierer fra 573 m²/g til 701 m²/g.



Figur 5-9 Adsorpsjons- og desorpsjonskurver for N₂ på (a) H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) (b) H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)) (c) H-SSZ-13 (OVS501(0,5µm)) (d) H-SSZ-13 (EAE108(3µm)). (m_a er massen til adsorbenten)

Tabell 5-3 Resultater fra adsorpsjonsmålinger

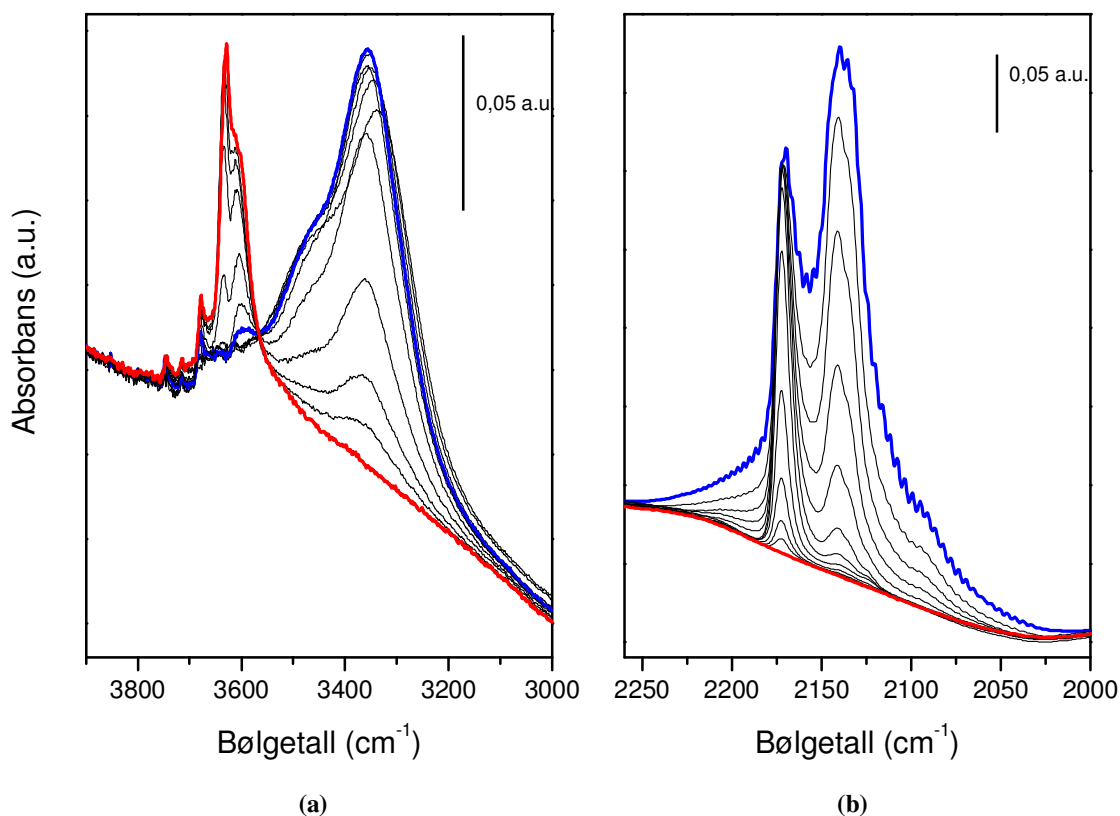
Batch	Katalysator	BET overflateareal (m ² /g)	Langmuir overflateareal (m ² /g)	Volum mikroporer (cm ³ /g)
MHN93(1µm)	H-SAPO-34	447	558	0,20
EAE108(3µm)	H-SSZ-13	701	803	0,30
EAE52(0,5µm)	H-SSZ-13	573	691	0,24
OVS501(0,5µm)	H-SSZ-13	647	804	0,28
Bordiga et al. [26]	H-SAPO-34	547	724	
	H-SSZ-13	638	843	

Bordiga *et al.* [26] rapporterte i 2004 BET-overflater til H-SAPO-34 og H-SSZ-13 fra N₂-adsorpsjon som var 547 m²/g for H-SAPO-34 og 638 m²/g for H-SSZ-13. Ved å sammenligne resultatene fra H-SAPO-34 i denne oppgaven med artikkelen, har MHN93(1µm) en overflate som er 100 m²/g mindre. For H-SSZ-13 ble det regnet ut et gjennomsnitt av alle batchene i tabell 5-3, og er beregnet fra EAE52(0,5µm), EAE108(3µm) og OVS501(0,5µm). Dette gjennomsnittet er 640 m²/g, og skiller kun 2 m²/g fra artikkelen. Forskjellen mellom BET-overflaten til H-SSZ-13 i artikkelen og batchen i denne oppgaven med det høyeste overflatearealet, som er EAE108(3µm) er 61 m²/g. Langmuir-overflaten fra artikkelen er 724 m²/g for H-SAPO-34 og 843 m²/g for H-SSZ-13. Det gir henholdsvis 166 m²/g differanse fra H-SAPO-34 og 77 m²/g forskjell fra gjennomsnittet til H-SSZ-13. Gjennomsnittet var 766 m²/g, og ble på samme måte som for overflaten beregnet fra EAE52(0,5µm), EAE108(3µm) og OVS501(0,5µm).

Resultatene viser at H-SSZ-13 og H-SAPO-34 har store overflatearealer. Ideelt sett skal H-SAPO-34 og H-SSZ-13 ha samme BET-overflate fordi de har samme topologi. Sammenlignet med artikkelen til Bordiga *et al.* [26] er BET-overflaten til H-SAPO-34 22 % lavere for MHN93(1µm), mens H-SSZ-13 varierer med 10 % over og under H-SSZ-13 i artikkelen. Differansen kan blant annet skyldes amorfe bidrag i materialene, defekter (silanolreder) og agglomerering i deler av strukturen (tette tønner). Diffraktogrammene i kapittel 5.1.1 til H-SSZ-13 etter kalsinering viser høy grad av krystallinitet, og dette kan være grunnen til at alle batchene har et høyere overflateareal enn H-SAPO-34. Diffraktogrammene fra H-SAPO-34 etter kalsinering viser en lavere grad av krystallinitet enn før kalsinering, og det observeres et høyere amorft bidrag. Dette kan være en av grunnene til at MHN93(1µm) har lavere overflateareal sammenlignet med H-SAPO-34 i artikkelen til Bordiga *et al.*

5.1.6 FTIR

FTIR ble utført for å sammenligne syrestyrken og den relative mengden silanolgrupper og defekter i H-SSZ-13 og H-SAPO-34. Det var ønskelig å sammenligne syrestyrken og den relative mengden silanolgrupper og defekter i prøvene.

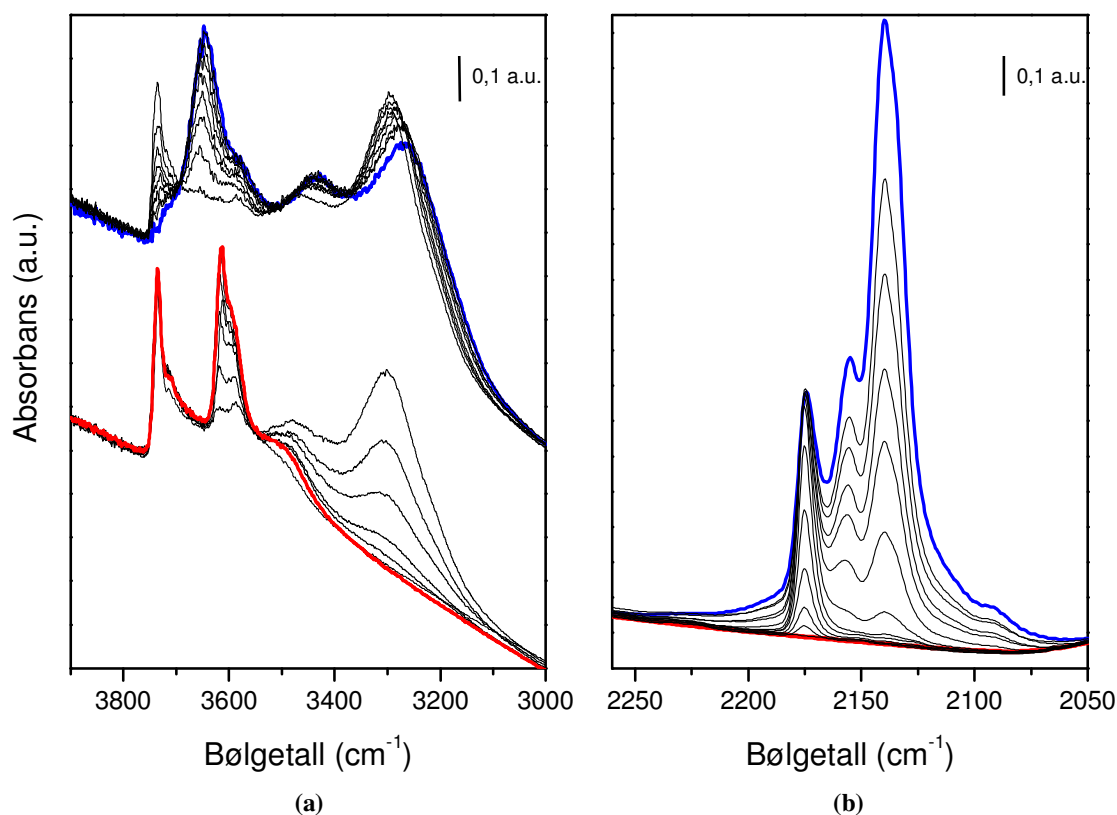


Figur 5-10 FTIR-spektre av H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) ved høy (blå) og lav (rød) CO-konsentrasjon. Spektrene viser (a) OH-strekkeområde og (b) CO-strekkeområde

Figur 5-10 viser FTIR-spektre ved økende mengde CO adsorbent på H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) før de katalytiske forsøkene. Den blå kurven viser høy konsentrasjon av CO adsorbent på materialet, og den røde linjen er ved lav CO-konsentrasjon. Spektrene i (a) viser OH strekkregionen med spektre som er bakgrunnskorrigerte for vann, og (b) fremstiller CO strekkefrekvenser. I (a) observeres det en dublett ved 3627 cm^{-1} (HF) og 3603 cm^{-1} (LF) som er assosiert med de Brønsted-sure setene i strukturen. De små båndene ved 3747 , 3743 og 3677 cm^{-1} kommer fra henholdsvis Al-OH, Si-OH og P-OH på utsiden av mikrokrystallene, og kan sammenlignes med silanolgrupper i zeolitter [26]. Ved en høy dekningsgrad av CO vil båndene assosiert med de Brønsted-sure setene minke i intensitet og forskyves til et bredt bånd med maksimum ved 3357 cm^{-1} , som har en skulder ved 3440 cm^{-1} .

Figur 5-10 (b) viser CO strekkefrekvenser, og toppen for CO adsorbent på de sure setene starter ved 2173 cm^{-1} ved lav CO-dekning, og forskyves til 2170 cm^{-1} ved høy CO-dekning. Det skyldes at det oppstår multilag av adsorbent CO [26]. Dannelse av kondensert, væskelignende CO er gitt av et bånd ved 2140 cm^{-1} . Den minket raskt i intensitet da CO ble pumpet ut av cellen fordi kondensert CO er mye svakere adsorbent enn CO adsorbent på de

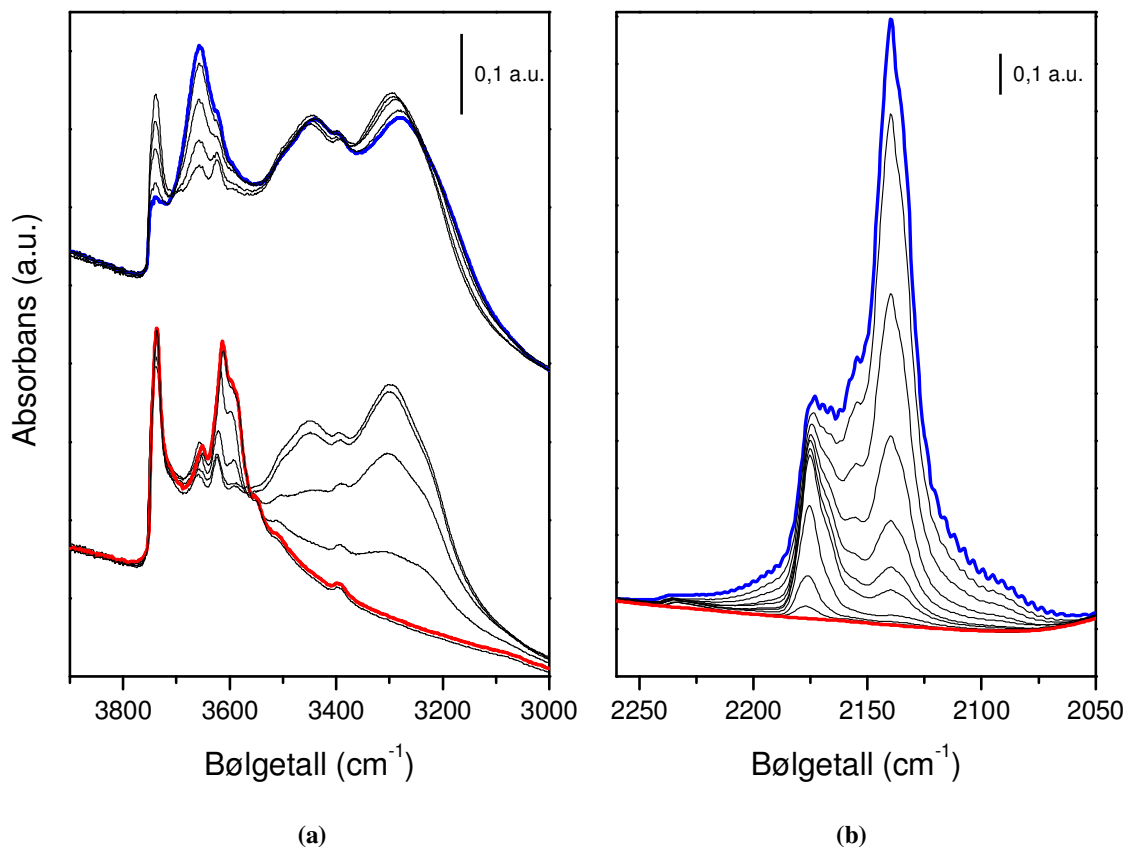
sure setene [26, 79]. De ujevne linjene i figur 5-10 (b) kommer sannsynligvis av at det fortsatt var litt CO i gassfase til stede ved høy CO-dekning.



Figur 5-11 FTIR-spektre av H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) ved høy (blå) og lav (rød) CO-konsentrasjon. Spektrene viser (a) OH-strekkeområde og (b) CO-strekkeområde. Spektrene i (a) er delt i to for å skille forskyvningen til silanoler og Brønsted-sure seter som overlapper med hverandre

Resultatene fra H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) er presentert i figur 5-11. Spektrene viser en økende mengde CO fra rødt til blått spekter, der (a) er OH-strekke-regionen som er bakgrunnskorrigeret for vann. Spektrene i (a) er delt i to for å enklere kunne skille forskyvningen av silanol-båndet som overlapper med Brønsted-båndet. Båndet ved 3753 cm⁻¹ er relatert til isolerte silanolgrupper på overflaten til zeolitten. Silanol-båndet har en skulder ved 3713 cm⁻¹ som skyldes et bånd fra nærliggende silanoler [26]. Brønsted-sure seter har bånd ved 3613 cm⁻¹ (HF) og 3594 cm⁻¹ (LF). Forskjellen mellom disse er som nevnt tidligere ulikt miljø rundt OH-gruppene i de sure setene. Et bredt bånd ved omtrent 3500 cm⁻¹ kommer fra strukturdefekter som kalles silanol-reder [79]. Målingen av EAE108(3µm) før CO ble tilsatt viser at strukturen inneholder en liten andel silanol-reder. Dette bekreftes i figur 5-11 (a) når all CO er fjernet fra prøvecella (rødt spekter) er det fortsatt en bred topp ved 3500 cm⁻¹.

Figur 5-11 (b) viser CO strekkesfrekvenser. Båndet ved 2175 cm^{-1} tilegnes CO adsorbent på Brønsted-sure seter i zeolitten. CO adsorberer også på silanolgruppene, noe som gir et bånd ved 2157 cm^{-1} . Ved høy konsentrasjon av CO forflytter dette båndet seg til 2155 cm^{-1} , noe som skyldes multilag av adsorbent CO [26]. Kondensert, væskelignende CO gir et intenst bånd ved 2140 cm^{-1} . Det observeres et lite bånd ved 2090 cm^{-1} som stammer fra O-bundet CO [79].



Figur 5-12 FTIR-spektre av H-SSZ-13 (EAE52(0,5 μm)) ved høy (blå) og lav (rød) CO-konsentrasjon. Spektrene viser (a) OH-strekkeområde og (b) CO-strekkeområde. Spektrene i (a) er delt i to for å skille forskyvningen til silanoler og Brønsted-sure seter som overlapper med hverandre

Figur 5-12 ovenfor viser resultatene fra H-SSZ-13 (EAE52(0,5 μm)). Ved å sammenligne spektrene med EAE108(3 μm) observeres et bånd ved 3652 cm^{-1} og et ved 2225 cm^{-1} , som stammer fra Al som er helt eller delvis ute av nettverket [26, 76]. Dette stemmer godt overens med resultatene fra ^{27}Al MAS NMR, der EAE52(0,5 μm) hadde en større andel ekstranettverks-Al sammenlignet med EAE108(3 μm). Det observeres i tillegg et bånd i figur 5-12 (a) ved 3400 cm^{-1} som mest sannsynlig stammer fra N-H-strekk i rester av templattet

(TMAdaOH) eller ammoniumnitrat (NH_4NO_3) som ble benyttet til ionebytting av materialene [86].

Forskyvningen av OH-strekkefrekvenser til silanoler er mye mindre enn forskyvningen til Brønsted-setene i H-SSZ-13. Det viser at OH-gruppene assosiert med Brønsted-sure seter er sterkere syrer enn silanol-gruppene [26, 76]. En sammenligning av spektrene viser at H-SSZ-13 har høyere syrestyrke enn H-SAPO-34, som også er rapportert tidligere [26, 76]. I H-SAPO-34 er forskyvningen av Brønsted-båndet forskjøvet fra 3627 cm^{-1} til 3357 cm^{-1} , og i H-SSZ-13 forskyves det fra 3613 cm^{-1} til 3264 cm^{-1} . Det utgjør en forskyvning som er større for H-SSZ-13, og forskjellen mellom dem er $\Delta\tilde{\nu} = 79\text{ cm}^{-1}$.

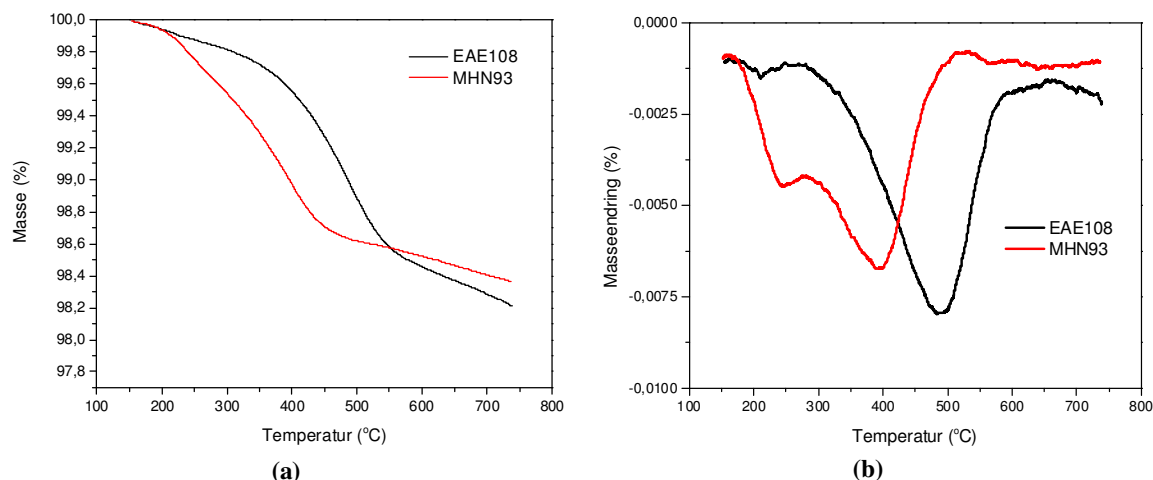
De to batchene av H-SSZ-13 er veldig like, med unntak av mer ekstra-nettverks-Al i EAE52($0,5\mu\text{m}$). Dette stemmer overens med resultatene fra ^{27}Al MAS NMR, og viser at batchen inneholder et mindre antall sure seter enn det ICP-MS viser. Utenom dette inneholder begge batchene en stor andel silanoler, og forskyvningen til Brønsted-båndet er det samme. Dette viser at batchene har den samme syrestyrken. Defekter i materialene er omtrent den samme, men EAE108($3\mu\text{m}$) ser ut til å ha en litt høyere topp ved 3500cm^{-1} som stammer fra silanol-reder.

H-SAPO-34 og H-SSZ-13-batchen EAE52($0,5\mu\text{m}$) har omtrent den samme partikkelstørrelsen, og begge materialene inneholder lite defekter. Dermed kan disse sammenlignes med hensyn på syrestyrken. De to batchene av H-SSZ-13 er også sammenlignbare med hensyn på partikkelstørrelsen, til tross for litt høyere innhold av ekstra-nettverks-Al i batchen med de minste partiklene.

5.1.7 NH_3 -TPD

H-SSZ-13 og H-SAPO-34 ble analysert ved NH_3 -TPD for å studere materialenes sure egenskaper. Resultatene fra NH_3 -TPD vises i figur 5-13, og (a) viser at det er en reduksjon av massen gjennom hele temperaturintervallet, men massen avtar hurtigst mellom 200°C og 550°C . Fra omtrent 550°C til 750°C avtar massen mindre, og tyder på at NH_3 har desorbert fra materialene. For H-SAPO-34 observeres en massereduksjon ved lavere temperatur enn det

observeres for H-SSZ-13. NH_3 desorberer dermed ved lavere temperatur for H-SAPO-34 sammenlignet med H-SSZ-13.



Figur 5-13 Resultater fra NH_3 -TPD utført på H-SAPO-34 (MHN93(1 μm)) og H-SSZ-13 (EAE108(3 μm)). Figuren viser (a) massen som funksjon av temperatur og (b) derivert av massen som funksjon av temperatur

Den deriverte av massen i figur 5-13 (b) viser at i H-SAPO-34 desorberer NH_3 først fra svake sure seter ved omtrent 250°C, og desorberer fra de sterke sure setene ved 400°C. For H-SSZ-13 desorberer NH_3 fra de svake sure setene ved 200°C og fra de sterke sure setene ved 500°C. Basen er altså sterkere bundet til de sterke sure setene i H-SSZ-13 sammenlignet med H-SAPO-34. Dette viser at H-SSZ-13 har en høyere syrestyrke enn H-SAPO-34, og er i overensstemmelse med resultatene fra FTIR. I FTIR observeres det en forskyvning både for silanolene og Brønsted-setene i materialene, og viser at de to typene seter i strukturen har sure egenskaper. De svake sure setene som observeres i TPD kan dermed sammenlignes med silanolgruppene, og de sterke sure setene kan sammenlignes med Brønsted-setene i materialene.

Tabell 5-4 Sammenligning av Si/Al-forhold og (Al+P)/Si regnet fra gel, ICP-MS og NH_3 -TPD for H-SSZ-13 (EAE108(3 μm)) og OVS507(2 μm)) og H-SAPO-34 (MHN93(1 μm))

Batch	Katalysator	(Al+P)/Si eller Si/Al i gel	(Al+P)/Si eller Si/Al ved ICP	(Al+P)/Si eller Si/Al ved TPD	Tetthet av sure seter (mmol/g)
EAE108(3 μm)	H-SSZ-13	12	15	18	0,86
OVS507(2 μm)	H-SSZ-13	12	11	21	0,74
MHN93(1 μm)	H-SAPO-34	11	-	19	0,82

Resultatene fra NH_3 -TPD er samlet i tabell 5-4, og måten beregningene er utført er vist i vedlegg D. Si/Al-forholdet til H-SSZ-13 er høyt for begge batchene som ble analysert ved NH_3 -TPD sammenlignet med ICP-MS. Det tyder på et lavere innhold av sure seter og kan

skyldes at noen seter ikke tilgjengelige for NH_3 , enten på grunn av strukturfeil, eller det kan skyldes defekter i strukturen som for eksempel silanol-reder. Resultatene fra FTIR viste kun små mengder silanol-reder for alle materialene, og FTIR sammen med ^{27}Al MAS NMR påviste ekstra-nettverks-Al i H-SSZ-13, men kun i små mengder.

5.1.8 Oppsummering av karakterisering av fersk katalysator

Sammenlignes resultatene fra NH_3 -TPD med adsorpsjonsmålinger ved bruk av BET-isotermen, tyder det ikke på at det er mye defekter i batchene av H-SSZ-13. EAE108($3\mu\text{m}$) hadde et stort overflateareal som var $701 \text{ m}^2/\text{g}$, og dermed tyder det ikke på at batchen burde ha stor grad av defekter i strukturen. OVS507($2\mu\text{m}$) ble ikke målt med BET, men resultatene fra XRD viser at begge batchene har høy grad av krystallinitet etter kalsinering. H-SAPO-34 (MHN93($1\mu\text{m}$)) viser en litt lavere grad av krystallinitet etter kalsinering, i tillegg til å ha et lavere overflateareal fra BET sammenlignet med H-SSZ-13. Dermed kan grunnen til at det høye (Al+P)/Si fra TPD skyldes mer amorft bidrag i materialet, som fører til at flere sure seter ikke er tilgjengelige for NH_3 .

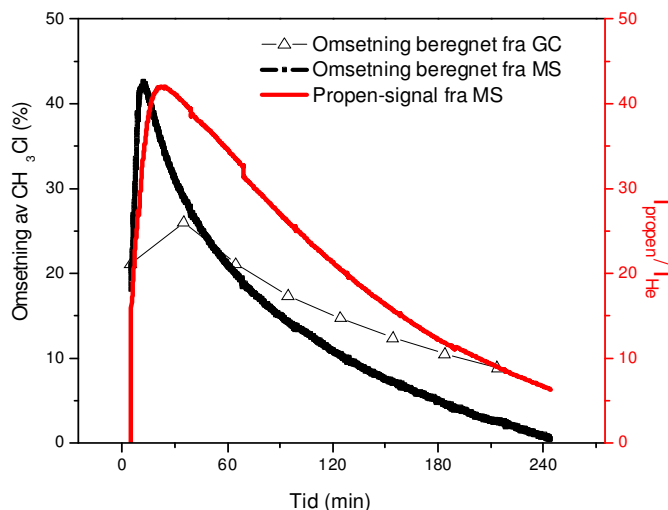
Til tross for noen ulikheter i materialene er H-SAPO-34 og H-SSZ-13 sammenlignbare med hensyn på syrestyrke. Batchene av H-SSZ-13 har noen forskjeller, som for eksempel ulik mengde ekstra-nettverks-Al, men er ikke så store at det burde ha innvirkning på sammenligning av blant annet partikkelstørrelse i katalytiske tester.

5.2 Katalytisk testing

Det har vært mye problemer med reproduserbarheten av forsøkene underveis. Da problemet til slutt ble løst og utstyret fikset var de katalytiske testene reproduserbare, og det ble observert et avvik på maksimalt 2 % i omsetningen for forsøkene utført med like betingelser. Problemene, resultatene som ikke var reproduserbare, i tillegg til reproduserbarhets-testene etter problemene var fikset presenteres i vedlegg E.

Katalytiske tester ble utført på katalysatorene H-SAPO-34 og H-SSZ-13. Omsetningen er beregnet på to måter som vist i vedlegg D. Den ene beregningen er fra resultatene fra GC-

målingene, og den andre er fra MS-målinger. Ved bruk av MS oppnås kontinuerlig måling. Dermed er det mulig å se utviklingen av punktene mellom målingene fra gasskromatografen der hver måling tar 30 minutter. Figur 5-14 viser resultatene fra de to metodene.



Figur 5-14 Omsetning som funksjon av tid for H-SAPO-34 (ABA217(1 μ m)) ved 400°C beregnet fra MS-resultater og GC-resultater (OVS 16). Signalet fra propen er også lagt inn i grafen for å vise at omsetningen fra GC-målingene stemmer overens med utregningen fra MS-målingene

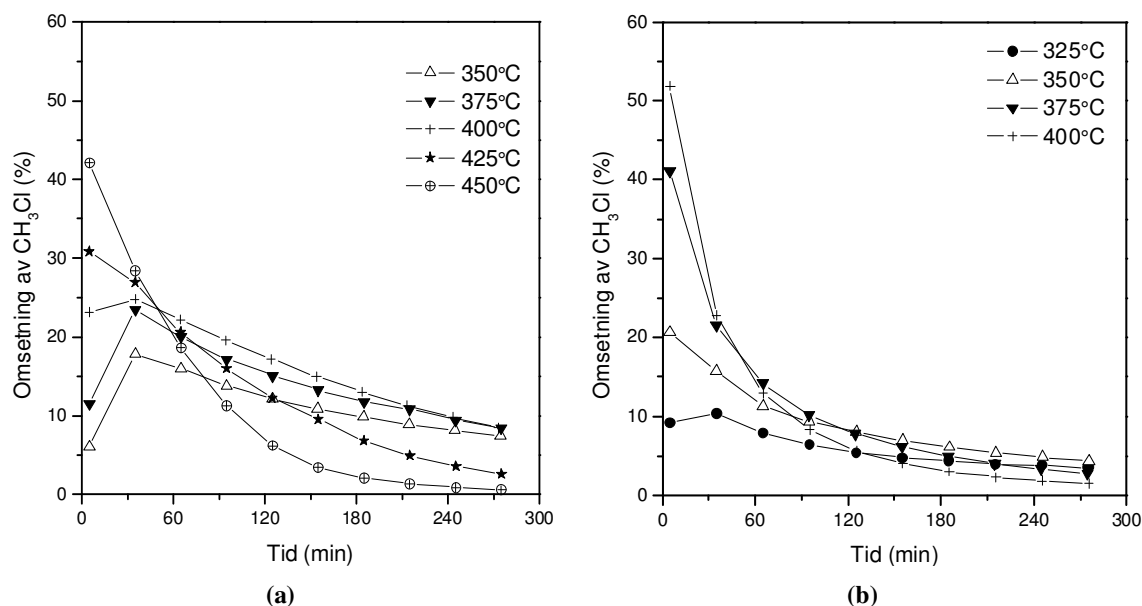
Figur 5-14 viser at H-SAPO-34 hadde en induksjonsperiode på omtrent 13 minutter før den nådde maksimal omsetning. Induksjonsperioden er den tiden katalysatoren bruker på å oppnå maksimal omsetning. De aromatiske forbindelsene i *hydrocarbon pool*-mekanismen bygges opp inne i tønnene i strukturen til katalysatoren og spalter av produktene etter hvert.

Det er ikke god overensstemmelse fra 60 minutter og utover for beregnet omsetning fra GC og MS. Det skyldes problemer med målingen av MeCl og He via by-pass. Dermed ble intensitetsforskjellen $I_{\text{MeCl,inn}}/I_{\text{He,inn}}$ som brukes i utregningen av omsetningen fra MS lagt til slutten av forsøket. Det resulterte i at omsetningen beregnet fra MS ender i null. For å vise at omsetningen fra MS stemmer med omsetningen fra GC, er signalet fra propen normalisert med hensyn på He også tatt med i grafen. Det gir et bilde av hvordan omsetningen utvikles siden propen er et av hovedproduktene fra reaksjonen. Merk at propen-intensiteten har en egen skala i grafen. Propen starter med null intensitet og ender i samme punkt som omsetningen beregnet fra GC. Beregning av omsetning fra MS ble kun brukt til å finne omtrent når katalysatoren hadde maksimal omsetning, på grunn av problemer med å få stabile

målinger via by-pass. I resten av oppgaven brukes resultatene fra GC til beregning av omsetning, selektivitet, utbytte og omsetningskapasitet.

5.2.1 Omsetning

Omsetningen som funksjon av tid og temperatur for H-SAPO-34 og H-SSZ-13 er vist i figur 5-15. Etter at H-SAPO-34 i (a) hadde maksimal omsetning deaktiverte den gradvis. Ved testing på 425-450°C observeres det en kort induksjonsperiode, og katalysatoren hadde maksimal omsetning etter fem minutter. Deretter deaktiverte katalysatoren hurtig, og etter tre timer ved 450°C hadde den mistet 95 % av aktiviteten, og omsetningen var 2 %. Ved testing på 425°C mister H-SAPO-34 over 90 % av aktiviteten etter 4,5 timer, og omsetningen synker fra 31 % til 3 %. Etter 4,5 timer ved 400°C var omsetningen 10 %, og katalysatoren hadde mistet 60 % av aktiviteten. Maksimal omsetning på 25 % ble registrert etter 30 minutter. Samme trend ble observert for 350°C og 375°C. Katalysatoren nådde maksimal omsetning etter 30 minutter og deaktiverte gradvis. Ved 350 - 400°C endte omsetningen i omtrent samme punkt (10 %) etter 4,5 timer.

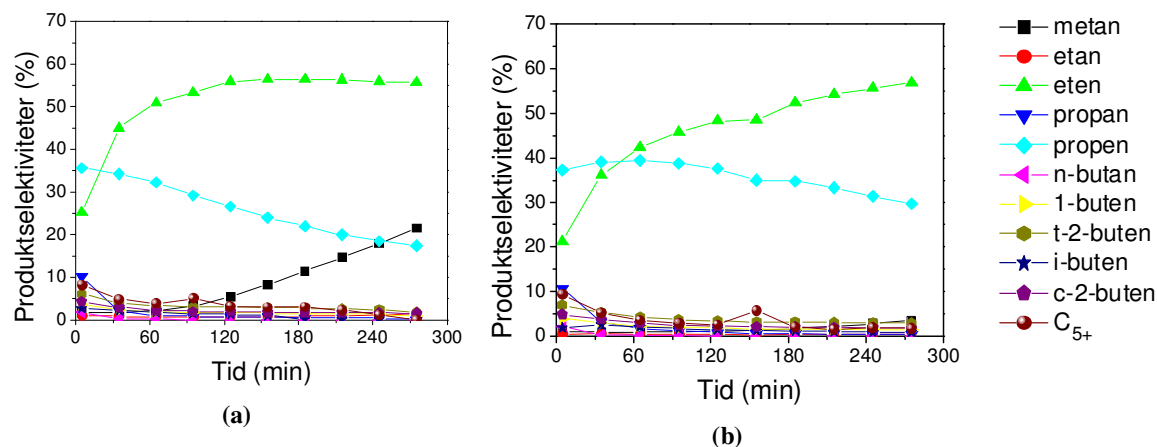


Figur 5-15 Omsetning som funksjon av tid ved ulike temperaturer, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹
 (a) H-SAPO-34 (ABA217(1µm)) (OVS 12, 16, 17, 18, 21) og (b) H-SSZ-13
 (EAE52(0,5µm)) (OVS 22-25)

Figur 5-15 (b) viser at H-SSZ-13 har en høyere innledende omsetning og en kortere induksjonsperiode, men deaktiverer raskere enn H-SAPO-34 ved like reaksjonsbetingelser. H-SSZ-13 når maksimum av omsetningen etter 5 minutter. Deretter synker aktiviteten hurtig, og etter 4,5 timer er omsetningen 2-5 % ved alle testede temperaturer. Etter fem minutter ved 400°C har H-SSZ-13 høyest omsetning, men deaktiverer hurtigere enn resten av de testede temperaturene. Etter 4,5 timer er omsetningen lavest ved 400°C, men det skiller ikke mer enn 3 % mellom høyeste og laveste som er 350°C og 400°C.

5.2.2 Selektivitet

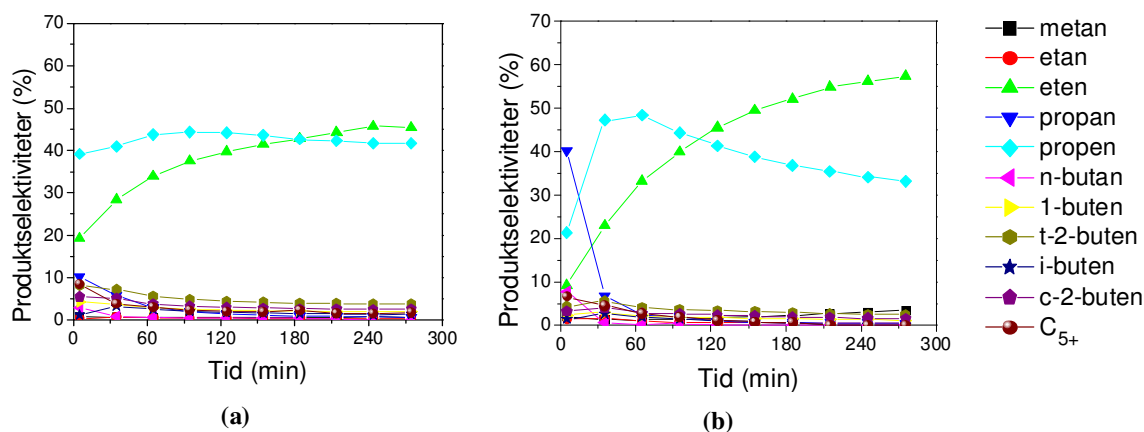
Selektiviteten for H-SAPO-34 ved 425-450°C presenteres i figur 5-16. Produktene består hovedsakelig av eten og propen. Selektiviteten til eten øker med tiden samtidig som selektiviteten til propen minker, og etter kort tid krysser eten og propen hverandre. Etter hvert som katalysatoren deaktiveres og mye koks dannes i tønnene, vil mest sannsynlig propen ikke få plass til å diffundere ut av 8-ringene i tønnene i like stor grad, og selektiviteten til propen minker. Etter 4,5 timer er selektiviteten til eten 56 % ved begge temperaturene, mens selektiviteten til propen er 20 % ved 450°C og 30 % ved 425°C.



Figur 5-16 Produktselektivitet som funksjon av tid for H-SAPO-34 (ABA217(1µm)), WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ ved (a) 450°C (OVS 18) og (b) 425°C (OVS 21)

I den siste delen av forsøket til H-SAPO-34 ved 450°C i figur 5-16 (a), og i starten av forsøket til H-SSZ-13 ved 400°C i figur 5-17 (b), dannes det henholdsvis metan og propan. Alkanene er mer rike på hydrogen enn reaktanten, og tyder på en simultan dannelse av koks som har et lavt innhold av hydrogen [43]. Selv om selektiviteten til metan økte med tiden for H-SAPO-

34 ved 450°C, sank det faktiske utbyttet, som vises i figur 5-21 i kapittel 5.2.3. Den økte selektiviteten til propan derimot, som observeres for H-SSZ-13 ved alle testede temperaturer, er også høy i det faktiske utbyttet, og vises i kapittel 5.2.3.

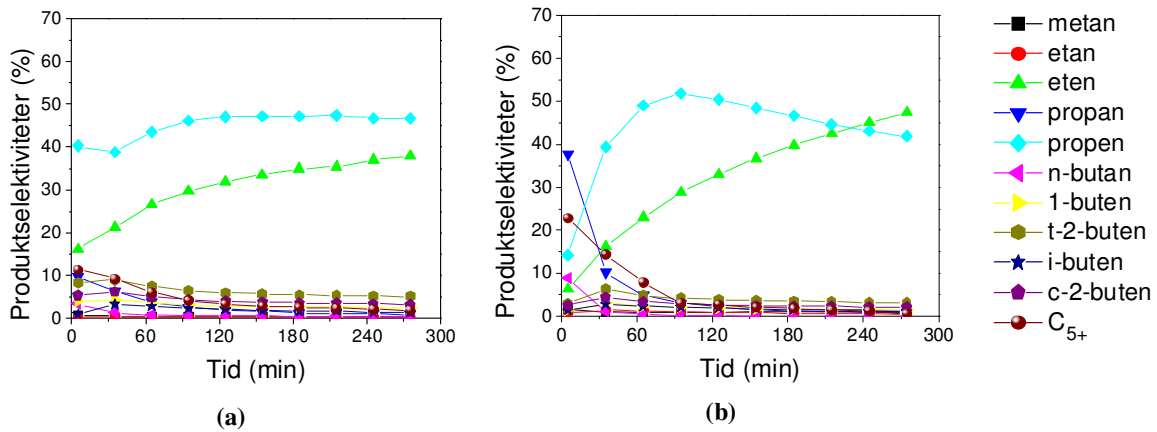


Figur 5-17 Produktselektivitet som funksjon av tid ved 400°C, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) H-SAPO-34 (ABA217(1µm)) (OVS 12), og (b) H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)) (OVS 22)

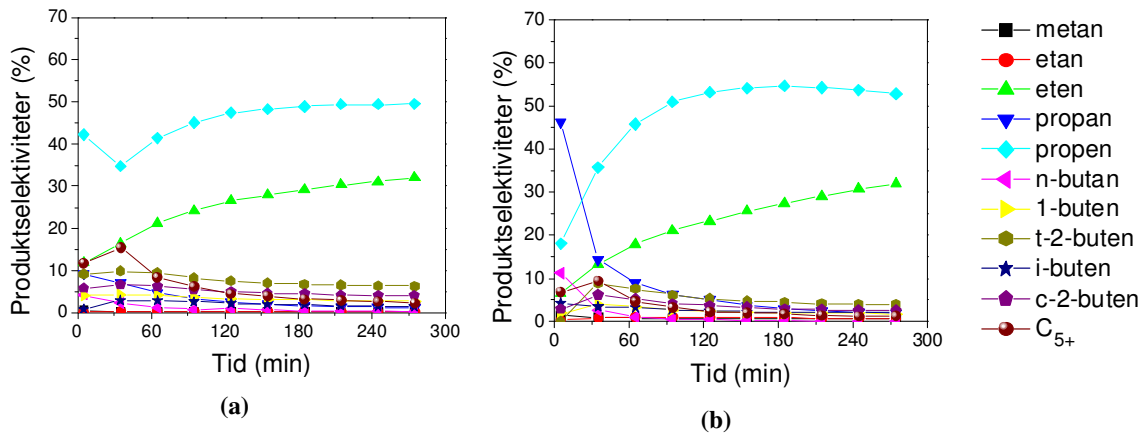
Figur 5-17 viser produktselektiviteten til H-SAPO-34 og H-SSZ-13 testet ved 400°C. I (a) er selektiviteten for H-SAPO-34 til eten 20 % og propen 40 % etter fem minutter. Etter 4,5 timer er selektiviteten til eten 45 % og propen 42 %.

H-SSZ-13 i figur 5-17 (b) har i starten av forsøket ved 400°C en selektivitet som er 10 % eten og 20 % propen, som er halvparten av selektiviteten til H-SAPO-34 ved samme temperatur. Etter 4,5 timer er selektiviteten til eten er 57 % og propen 33 %. Det observeres en vesentlig forskjell i dannelse av propan etter fem minutter for H-SSZ-13 (40 % mot 10 % for H-SAPO-34). Samtidig som propan dannes minker selektiviteten til propen, men etter 60 minutter er selektiviteten til propan redusert til omtrent 2 % og holder seg lav resten av forsøkene for H-SSZ-13. Selektivitet til C₄ er omtrent 20 % for begge katalysatorene ved 400°C.

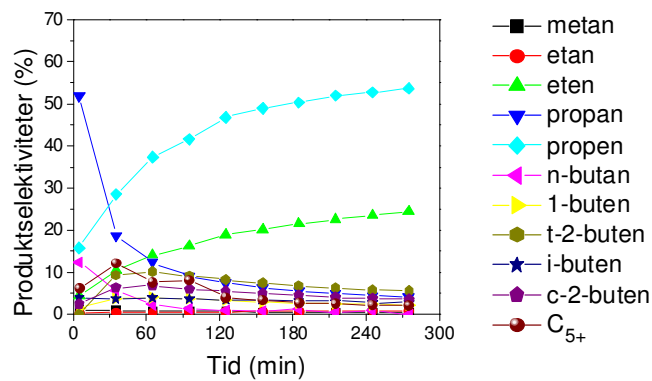
Figur 5-18 og figur 5-19 viser produktselektiviteten til H-SAPO-34 og H-SSZ-13 ved 375°C og 350°C. Begge katalysatorene viser høyere selektivitet til propen ved å senke temperaturen. Det observeres en økt selektivitet til C₅₊ mellom 5-60 minutter for H-SSZ-13 ved 375°C, og etter 30 minutter for H-SAPO-34 ved 350°C. Etter 4,5 timer ved testing over H-SAPO-34 er selektiviteten til propen 47 % ved 375°C og 50 % ved 350°C. Samtidig synker selektiviteten til eten fra 38 % til 32 % ved å endre temperaturen fra 375°C til 350°C. H-SSZ-13 har etter 4,5 timer ved 375°C selektivitet til eten og propen som er henholdsvis 47 % og 42 %. Ved 350°C er selektivitet til eten 33 % og propen 53 %.



Figur 5-18 Produktselektivitet som funksjon av tid ved 375°C, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) H-SAPO-34 (ABA217(1µm)) (OVS 16), og (b) H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)) (OVS 24)



Figur 5-19 Produktselektivitet som funksjon av tid ved 350°C, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) H-SAPO-34 (ABA217(1µm)) (OVS 17), og (b) H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)) (OVS 23)



Figur 5-20 Produktselektivitet som funksjon av tid ved 325°C for H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)), WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (OVS 25)

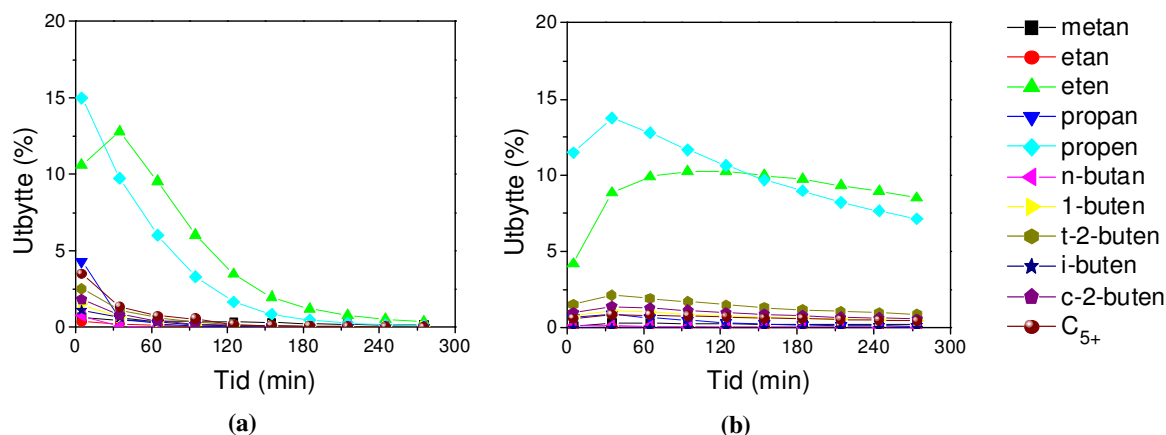
Figur 5-20 viser produktselektiviteten til H-SSZ-13 ved 325°C. Ved å sammenligne resultatene med figur 5-17 (b) til figur 5-19 (b), stiger selektiviteten til eten ved å øke

temperaturen, samtidig som selektiviteten til propen synker. Den samme oppførselen observeres for H-SAPO-34, men H-SSZ-13 har en høyere selektivitet til eten ved alle testede temperaturer. H-SSZ-13 har i tillegg lavere selektivitet til propen sammenlignet med H-SAPO-34 ved 350°C. En forskjell mellom de to katalysatorene er dannelse av propan i H-SSZ-13, i tillegg til en høyere selektivitet til eten ved alle testede temperaturer.

5.2.3 Utbytte

Forskjellen mellom selektivitet og utbytte er at i utbyttet tas det hensyn til arealet til reaktanten i tillegg til alle produktene. Dermed vil en deaktivert katalysator som nesten ikke omdanner MeCl til produkter gi et mye lavere utbytte sammenlignet med selektiviteten.

Figur 5-21 (a) viser H-SAPO-34 testet ved 450°C, og viser på samme måte som selektiviteten et høyere utbytte av propen etter fem minutter, men både eten og propen blir dannet i langt mindre grad enn det selektiviteten viser i figur 5-16 (a). Det faktiske utbyttet minker gjennom hele forsøket, og etter fire timer gir katalysatoren mindre enn 1 % eten og propen. Til sammenligning var selektiviteten nesten 60 % for eten ved samme temperatur. Dette viser at katalysatoren er deaktivert, og gir svært lite produkter etter fem timer. Ved 425°C i (b) er utbyttet høyere for begge hovedproduktene fra 30 minutter og utover.

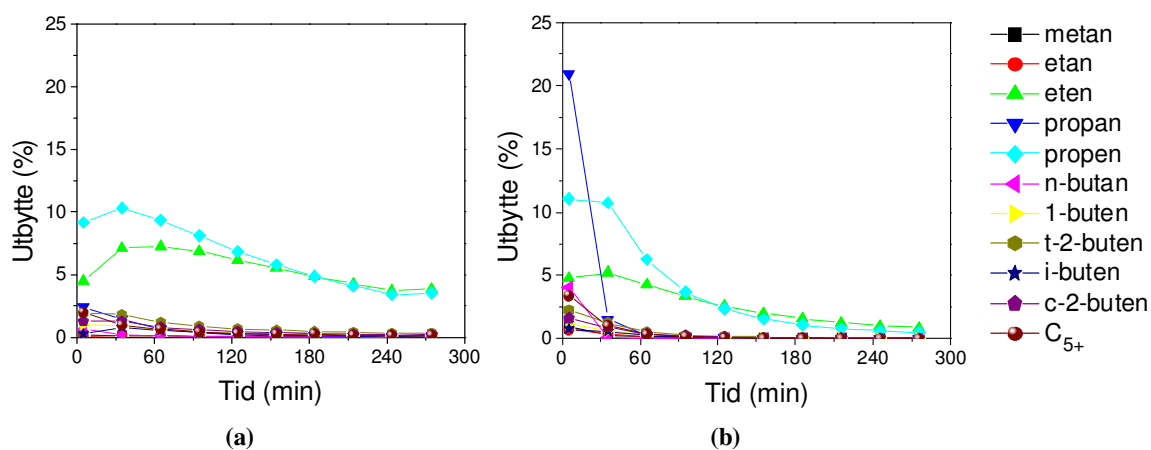


Figur 5-21 Utbytte som funksjon av tid for H-SAPO-34 (ABA217(1µm)), WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) 450°C (OVS 18) og (b) 425°C (OVS 21)

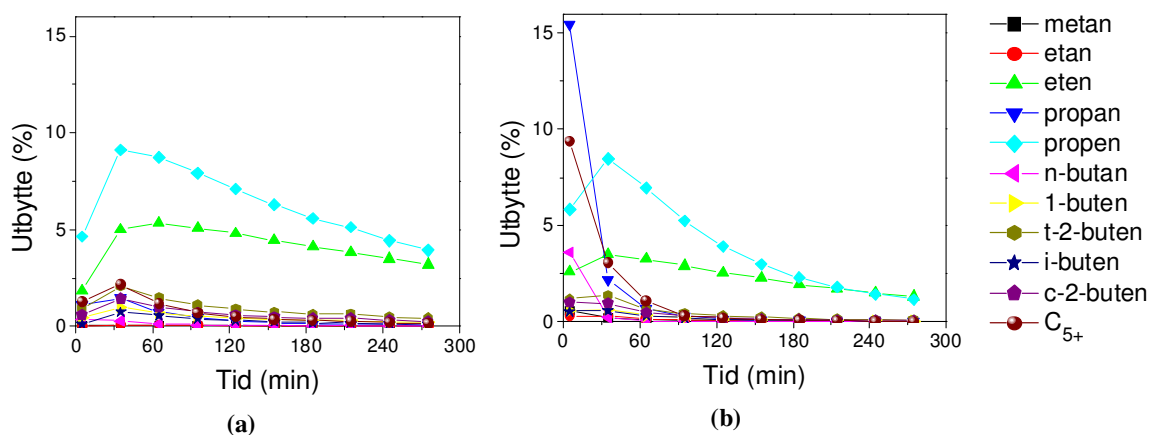
Ved å sammenligne H-SAPO-34 ved synkende temperatur fra figur 5-21 til figur 5-24 observeres et lavere utbytte ved å senke temperaturen mellom 425°C og 350°C, med unntak

av 450°C som kun gir et høyere utbytte i starten av forsøket. Merk ulik skala i figurene. Ved 400°C gir H-SAPO-34 lavere utbytte sammenlignet med 375°C på slutten av forsøkene.

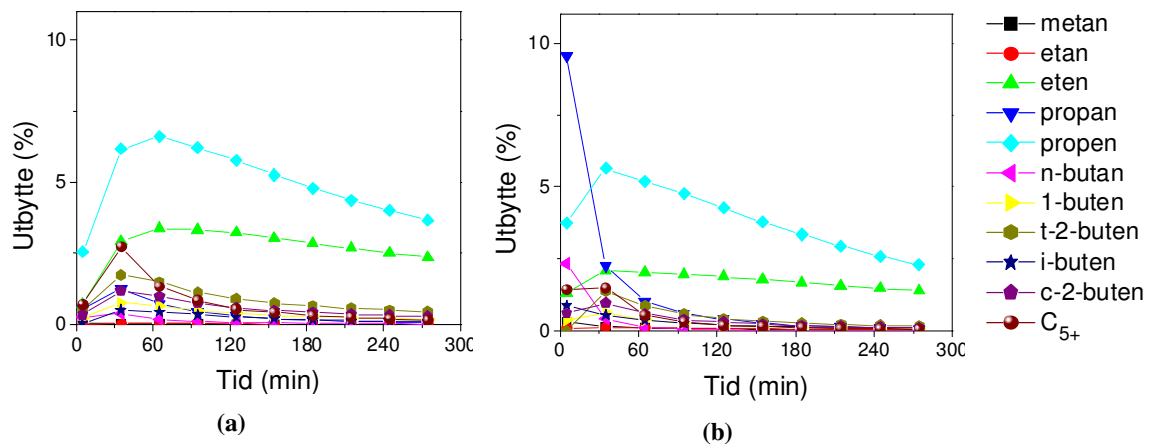
Utbyttet til H-SSZ-13 vises i figur 5-22 (a) til figur 5-25 (a), og bekrefter dannelsen av mye propan i starten av forsøkene, som også ble observert for produktselektiviteten ved de samme temperaturene. Utbyttet til propan er over dobbelt så høyt ved flere av forsøkene i første analyse, og tyder på hurtig deaktivering av katalysatoren. Ved å senke temperaturen fra 400°C til 325°C senkes utbyttet av alle produktene for H-SSZ-13.



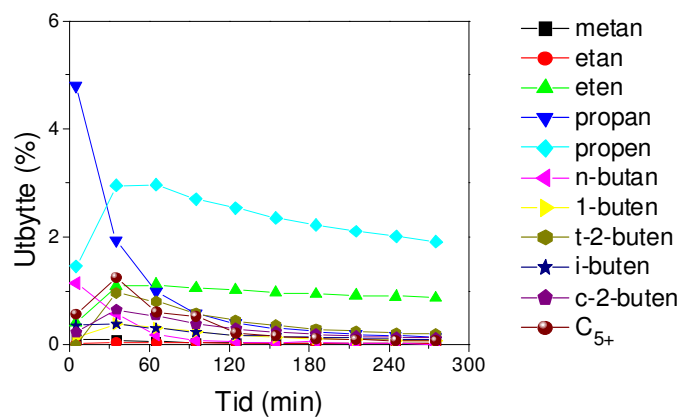
Figur 5-22 Utbytte som funksjon av tid ved 400°C, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) H-SAPO-34 (ABA217(1µm)) (OVS 12) og (b) H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)) (OVS 22)



Figur 5-23 Utbytte som funksjon av tid ved 375°C, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) H-SAPO-34 (ABA217(1µm)) (OVS 16) og (b) H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)) (OVS 24)



Figur 5-24 Utbytte som funksjon av tid ved 350°C, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) H-SAPO-34 (ABA217(1µm)) (OVS 17) og (b) H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)) (OVS 23)



Figur 5-25 Utbytte som funksjon av tid ved 325°C for H-SSZ-13 (EAE52(0,5µm)), WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (OVS 25)

H-SAPO-34 og H-SSZ-13 sammenlignet har mellom 400-350°C et utbytte av eten og propen som er omtrent det samme for begge katalysatorene. Det som skiller dem mest er dannelsen av propan for H-SSZ-13 ved alle testede temperaturer.

5.2.4 Oppsummering av katalytisk testing

H-SAPO-34 og H-SSZ-13 gir de samme hovedproduktene, og selektiviteten og utbyttet fra reaksjonene er sammenlignbare ved de testede temperaturene. Den høyere omsetningen til H-SSZ-13, sammen med høy selektivitet og utbytte til propan etter kort tid, viser at H-SSZ-13 har en hurtigere oppbygging av koks i katalysatoren. Dette henger sammen med at H-SSZ-13 har en høyere syrestyrke enn H-SAPO-34. Det tyder på at høyere innledende omsetning, i

tillegg til propandannelsen hos H-SSZ-13 skyldes en hurtig oppbygging av mellomproduktene i *hydrocarbon pool*-mekanismen inne i tønnene i strukturen. Aromatene vil etter hvert danne polyaromater som deaktiverer katalysatoren. Polyaromatene vil etter hvert delvis eller helt blokke tønnene, og til slutt vil bare overflaten være tilgjengelig for å reagere med reaktanten. H₂-overskuddet fra dannelsen av aromater går mest sannsynlig til alkendannelse og vises i formel 22.



Svelle *et al.* [6] studerte omsetning av metylhalider (MeCl og MeBr) over H-SAPO-34. Ved å sammenligne resultatene i artikkelen med denne oppgaven, er omsetningen omtrent den samme ved 350°C, 400°C og 425°C. Det ble benyttet litt ulike betingelser, blant annet 10 ml/min MeCl fødet, partialtrykk til reaktanten på 1,0 bar og WHSV = 7,7gg⁻¹h⁻¹. I tillegg ble det tilsatt 20 ml propen 10 minutter før de startet forsøkene. Dermed fikk katalysatoren dannet forbindelsene i *hydrocarbon pool*-mekanismen i tønnene før forsøkene startet. Det gjorde det mulig å sammenligne initiell omsetning for høyt og lavt partialtrykk, som vil diskuteres senere i oppgaven. Til tross for noen ulike betingelser er flere av resultatene til Svelle *et al.* sammenlignbare med denne oppgaven. De fant at ved 450°C deaktiverte katalysatoren hurtig, fra 55 % til under 5 % etter fire timer. Ved 400°C er det en kort induksjonsperiode før katalysatoren når full omsetning etter 30 minutter. Omtrent det samme er funnet i denne oppgaven for omsetningen.

Produktselektiviteten Svelle *et al.* fant til H-SAPO-34 er også sammenlignbar med denne oppgaven. Ved 1 bar partialtrykk og 10 ml/min MeCl gav katalysatoren etter 60 minutter en økende mengde eten ved å øke temperaturen, fra 20 % til over 50 % ved 300-450°C. Selektiviteten til propen økes fra 35 % til 40 % mellom 300-400°C, men synker omtrent fem prosent mellom 400-450°C. Resultatene fra denne masteroppgaven viser store likheter til selektiviteten til katalysatoren ved samme tidspunkt. Etter 60 minutter stiger selektiviteten til eten fra 20 % til 50 % ved å øke temperaturen fra 350°C til 450°C. Propen stiger også omtrent 5 %, fra 40 % til 45 % mellom 350-400°C og synker 10 % ved å øke temperaturen til 450°C. Dette er omtrent den samme som Svelle *et al.* fant, til tross for at de tilsatte propen på forhånd av forsøket. Dette viser at ved partialtrykk mellom 650-1000 mbar har ikke aktivering av katalysatoren med propen en vesentlig effekt i omsetning og selektivitet.

Bleken *et al.* [5] sammenlignet H-SAPO-34 og H-SSZ-13 som katalysator for MTO-prosessen, og katalysatorene hadde omtrent samme tetthet av sure seter som materialene benyttet i denne oppgaven. De fant at ved $WHSV = 6,0 \text{ gg}^{-1}\text{h}^{-1}$ gav både H-SAPO-34 og H-SSZ-13 100 % omsetning av MeOH frem til 60 minutter ut i forsøkene, utført mellom 375 – 425°C for H-SAPO-34, og mellom 350 – 400°C for H-SSZ-13. Omsetningen er langt høyere sammenlignet med MeXTH-forsøkene i denne oppgaven. En årsak til denne forskjellen kan være at MeCl har lavere protonaffinitet enn MeOH, og problemstillingen vil diskuteres nærmere i kapittel 5.9 og 5.10. Bleken *et al.* viser at H-SSZ-13 gir et høyere C_2/C_3 -forhold enn H-SAPO-34, og for begge katalysatorene øker C_2/C_3 -forholdet med temperaturen.

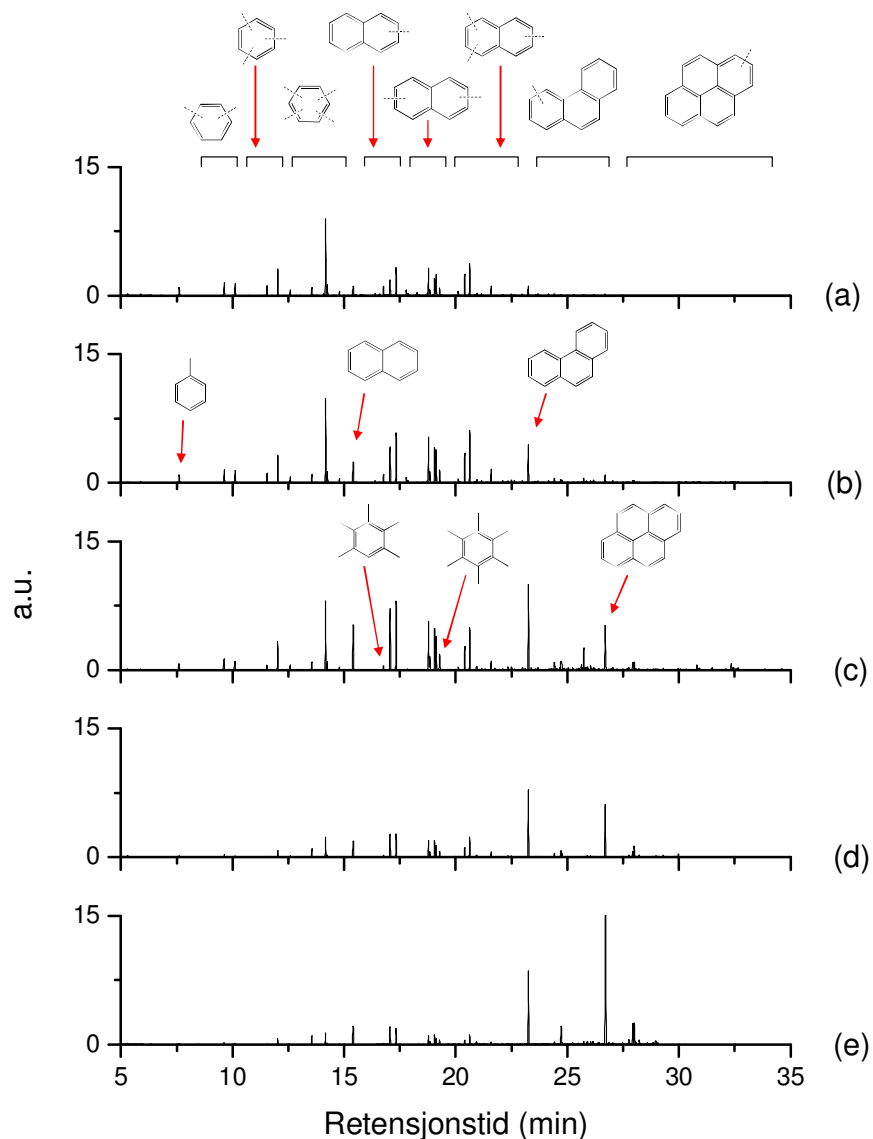
I denne oppgaven øker C_2/C_3 -forholdet med økende temperatur for begge katalysatorene, som er i samsvar med resultatene til Bleken *et al.* Dette viser at høyere temperaturer fremmer produkter av minkende størrelse både for MTH og MeXTH. En forskjell fra artikkelen er at H-SSZ-13 i denne oppgaven har et lavere C_2/C_3 -forhold ved 350°C, og første halvdel av forsøkene utført ved 375-400°C. I siste halvdel av forsøkene har H-SSZ-13 et høyere C_2/C_3 -forhold. Dette kan skyldes at H-SSZ-13 og H-SAPO-34 i artikkelen gav langt høyere omsetning, 100 % i 90 minutter ved 375-400°C. Dermed var resultatene for de to katalysatorene sammenlignbare fra starten av, i motsetning til resultatene fra denne oppgaven.

5.3 Koksanalyse

H-SAPO-34 og H-SSZ-13 ble løst opp etter forsøk som varte i fem timer ved 350-450°C for H-SAPO-34 og ved 325-400°C for H-SSZ-13. Kromatogrammene er normaliserte etter signalet til C_2Cl_6 som er intern standard, og gjør dem direkte sammenlignbare.

Resultatet fra oppløsning av H-SAPO-34 er vist i figur 5-26. Mengden koks øker med økende temperatur fra 350-400°C, men ved 425-450°C er det en nedgang for alle forbindelser bortsett fra antracen, pyren og metylpyren. Ved 350°C er omsetningen lavest og koksen som løses opp består hovedsakelig av metylerte benzen- og naftalen-forbindelser, og den tyngste forbindelsen i kromatogrammet er antracen. Ved å øke temperaturen til 375°C og 400°C dannes tyngre forbindelser. Da observeres mer av de tyngre forbindelsene antracen og pyren. Mengden koksforbindelser ser ut til å øke med temperaturen til den optimale temperaturen som er 400°C. Ved denne temperaturen hadde ikke H-SAPO-34 deaktivert fullstendig, og

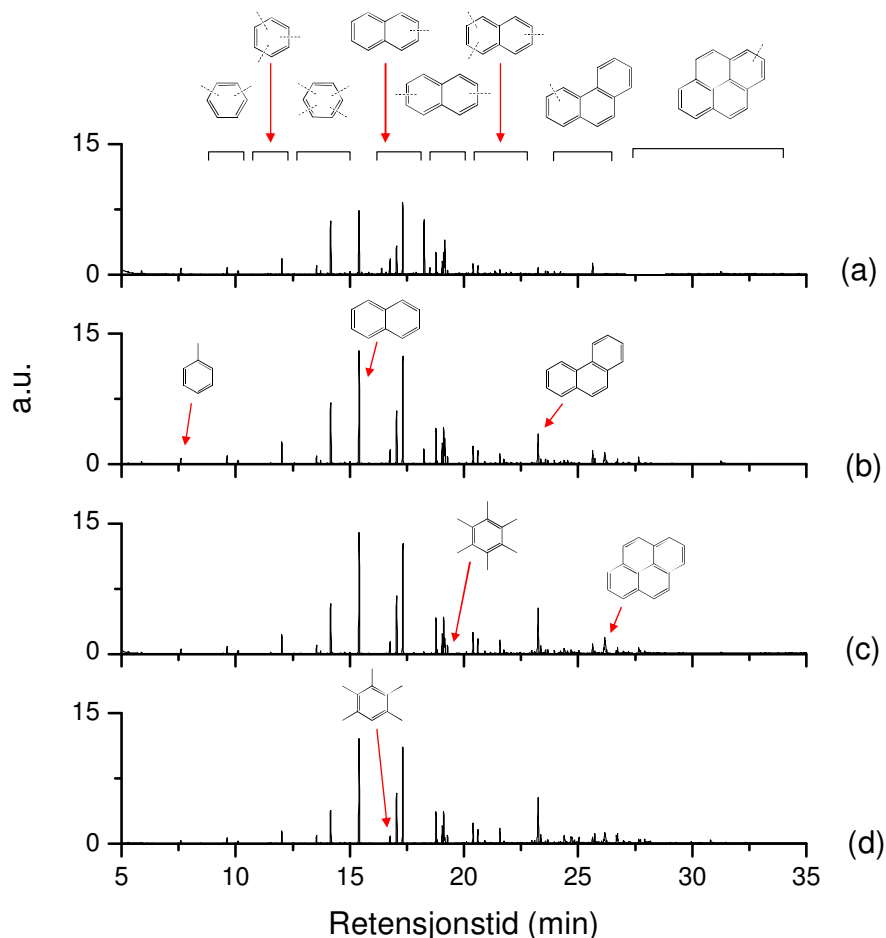
hadde fortsatt 40 % av aktiviteten etter fem timer. De tyngre forbindelsene dannes på bekostning av de lettere forbindelsene, som er observert tidligere for H-SAPO-34 både ved MTH og MeXTH [5, 6].



Figur 5-26 Oppløsningsstudier av H-SAPO-34 (ABA217(1 μ m)) etter 5 timer, WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹ (a) 350°C (b) 375°C (c) 400°C (d) 425°C (e) 450°C. Kromatogrammene er kalibrerte i forhold til den interne standarden C₂Cl₆ som er satt til 1 a.u. (OVS 12, 16, 17, 18, 21)

For H-SAPO-34 i koksanalysene er det et klart skille over 400°C, og ved 425-450°C er det nesten ikke benzener og naftalener tilstede. Hovedproduktene er antracen og pyren ved begge temperaturene, men ved 450°C observeres i tillegg metylantracen og metylpyren. En mulig forklaring på den mindre observerte mengden koks ved temperaturer over 400°C, er at de aromatiske forbindelsene ble dannet raskt, og uløselig koks ble dannet. Ved flere av forsøkene

ble det observert en ukjent mengde koks i ekstraktet som ikke lot seg løse opp, og er observert tidligere [5]. Det ble ikke utført analyser for å finne ut hvilke forbindelser det kan være.



Figur 5-27 Oppløsningsstudier av H-SSZ-13 (EAE 52(0,5 μ m)) etter 5 timer, WHSV=11,7 $g^{-1}h^{-1}$ (a) 325°C (b) 350°C (c) 375°C (d) 400°C. Kromatogrammene er kalibrerte i forhold til den interne standarden C₂Cl₆ som er satt til 1 a.u. (OVS 22-25)

Figur 5-27 viser fordelingen til koksen i H-SSZ-13 etter fem timer. Ved alle temperaturene hadde katalysatoren mistet mer enn 95 % av aktiviteten. Total mengde løselige hydrokarboner er lavest ved 350°C. Dette stemmer i forhold til at katalysatoren var minst aktiv ved denne temperaturen. De lette aromatiske produktene minker i mengde og de tyngre aromatiske forbindelsene øker ved økende temperatur. Kromatogrammene for H-SSZ-13 ved 350-400°C er nesten like, men det er en minkende mengde metylbenzener, og en økende mengde tyngre forbindelser ved å øke temperaturen. Tri- og tetrametylbenzen minker, og antracen øker ved økt temperatur. De tyngste aromatenes som pyren og metylpyren øker med økende temperatur opp til 375°C, men ved 400°C minker intensiteten til alle toppene i kromatogrammet utenom

antracen. Det tyder på at også for H-SSZ-13 dannes det uløselig koks ved temperaturer over 400°C.

5.3.1 Oppsummering av koksanalyse

Hovedtoppene til H-SSZ-13 er ved 350°C naftalen, fulgt av metylnaftalen, tetraMB og dimetylnaftalen. Ved 400°C er hovedtoppene naftalen, fulgt av metylnaftalen, antracen og dimetylnaftalen. Kromatogrammene er overraskende like ved å øke temperaturen, men det er en liten forskyvning mot tyngre forbindelser i koksen. Til sammenligning er hovedtoppene til H-SAPO-34 ved 350°C tetraMB, fulgt av trimetylnaftalen, metylnaftalen og dimetylnaftalen. Ved å øke temperaturen til 400°C er det en forskyvning mot tyngre forbindelser. Hovedtoppene er da antracen, fulgt av metylnaftalen, tetraMB og naftalen. Over 400°C dominerer antracen og pyren.

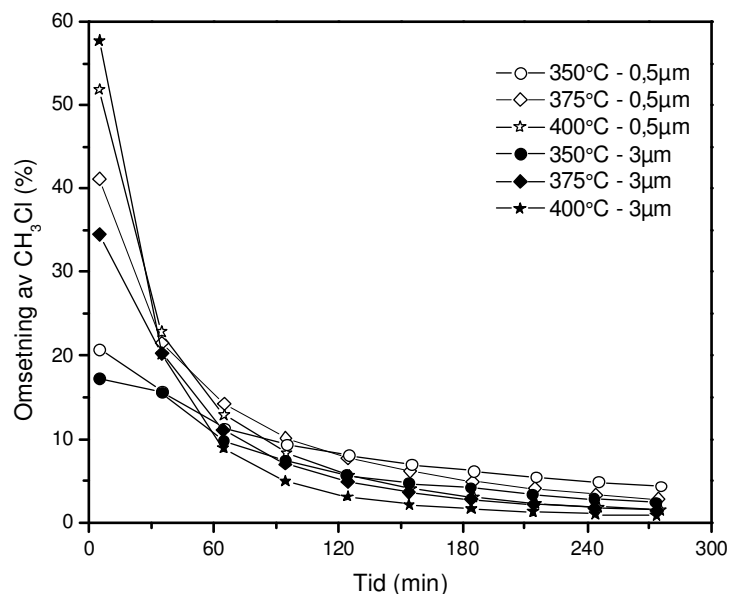
H-SAPO-34 og H-SSZ-13 som er testet har omtrent samme partikkelstørrelse, slik at det er syrestyrken som hovedsakelig skiller dem. Begge katalysatorene får de samme koksforbindelsene i katalysatorene etter tester som varte fem timer, men koksen er forskjøvet mot tyngre bestanddeler i SSZ-13 sammenlignet med H-SAPO-34 ved temperaturer under 400°C. Ved 400°C temperaturen observeres det motsatte. Fra omsetningskurvene til de to katalysatorene var det forventet at fordi H-SSZ-13 deaktiverte raskere ville den ha et høyere innhold av tunge aromatiske forbindelser som pyren ved 400°C, men som kun ble detektert i små mengder.

Bleken *et al.* [5] fant ved testing av MeOH over H-SAPO-34 og H-SSZ-13, en større mengde koks i H-SSZ-13 sammenlignet med H-SAPO-34. Etter 20 minutter med føde over katalysatorene inneholdt koksen til H-SSZ-13 mer av de tyngre aromatiske forbindelsene, og termogravimetrisk analyse viser at totalt koksinnhold er høyere for H-SSZ-13. Det er ikke utført termogravimetrisk analyse (TGA) i denne oppgaven, grunnet mye tekniske problemer med instrumentet da analysene skulle gjennomføres. TGA ville ha gitt flere nyttige resultater knyttet til mengden koks i katalysatorene.

5.4 Innvirkning av krystallstørrelse

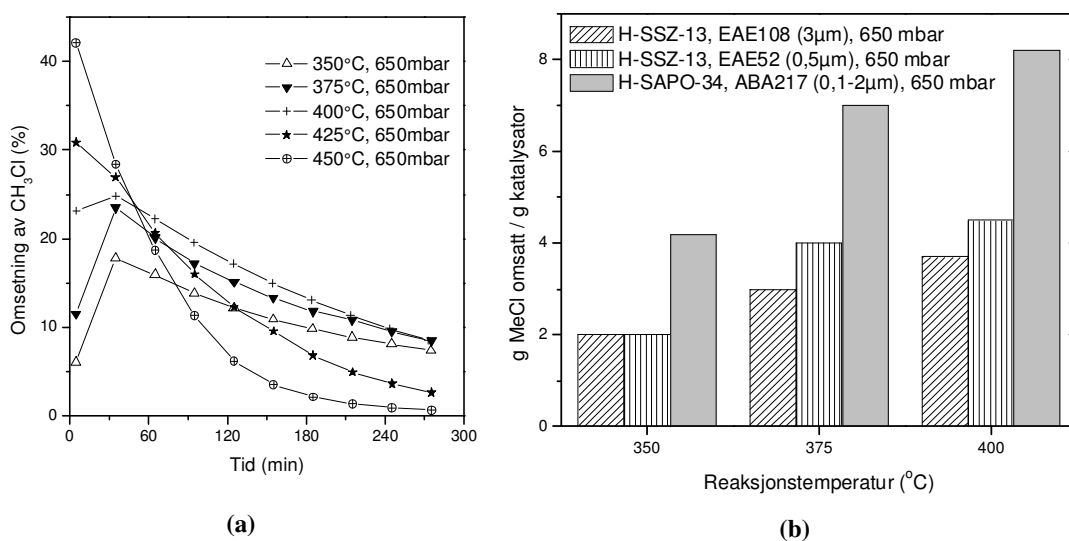
Zeolitten H-SSZ-13 ble testet ved to ulike krystallstørrelser. EAE52 som hadde partikler på omtrent 0,5 μm og EAE108 på omtrent 3 μm , omtalt som EAE52(0,5 μm) og EAE108(3 μm). Forsøkene ble gjennomført ved like reaksjonsbetingelser. Temperaturen for forsøkene var 350°C, 375°C og 400°C. Partialtrykket til MeCl var 650 mbar for alle forsøkene.

Figur 5-28 viser at det er en liten forskjell i omsetning på de to katalysatorene, der innledende omsetning for de to katalysatorene skiller ~5 %. EAE108(3 μm) viser en høyere innledende omsetning, men ender kun på 1-2 % forskjell i omsetning etter 60 minutter. Kurvene for store og små partikler krysser allerede etter den andre analysen. Det observeres en rask deaktivering av begge katalysatorene, men batchen med de største partiklene viser en hurtigere deaktivering. Det observeres fra et høyere negativt stigningstall i omsetningskurvene til batchen med de største partiklene. EAE52(0,5 μm) viser en litt lengre levetid og høyere omsetning etter 4,5 timer. Da er omsetningen i gjennomsnitt 1,3 % høyere ved partikler på 0,5 μm sammenlignet med 3 μm partikkelstørrelse. Dette er ikke en betydelig forskjell, men det viser at kortere diffusjonsvei gjennom krystallen gir mindre koksdannelse og lengre levetid for katalysatoren.



Figur 5-28 Innvirkning av krystallstørrelse der omsetning som funksjon av tid for EAE52(0,5 μm) og EAE108(3 μm) illustreres, WHSV=11,7 $\text{g g}^{-1}\text{h}^{-1}$ (OVS 22-24 vs. OVS 27, 28, 30)

Omsetningskapasiteten, som er totalt omsatt MeCl til produkter per gram katalysator, ble beregnet fra starten av forsøket til omdanningen var 10 % for begge batchene. Figur 5-29 (a) viser omsetningen til H-SAPO-34, og figur 5-29 (b) viser omsetningskapasiteten til H-SAPO-34 og de to batchene av H-SSZ-13. H-SAPO-34 er sammenlignbar med batchen EAE52(0,5 μ m) av H-SSZ-13. Resultatene viser at både H-SAPO-34 og H-SSZ-13 gir høyest omsetningskapasitet ved 400°C. H-SAPO-34 gir ved alle testede temperaturer høyere omsetningskapasitet sammenlignet med H-SSZ-13. Sammenlignes omsetningskapasiteten til de to batchene H-SSZ-13, EAE52(0,5 μ m) og EAE108(3 μ m), observeres det en forskjell ved å øke partikkelstørrelsen. Ved 375-400°C gir H-SSZ-13 med de minste partiklene høyest omsetningskapasitet. Ved 400°C blir totalt 3,7 g_{MeCl}/g_{katalysator} for EAE52(0,5 μ m), mens for EAE108(3 μ m) omsettes totalt 4,5 g_{MeCl}/g_{katalysator} ved samme temperatur. Påvirkningen av krystallstørrelsen med hensyn til omsetningskapasiteten viser at små krystaller gir 22 % mer omsatt reaktant per gram katalysator ved 400°C, og 33 % mer ved 375°C.

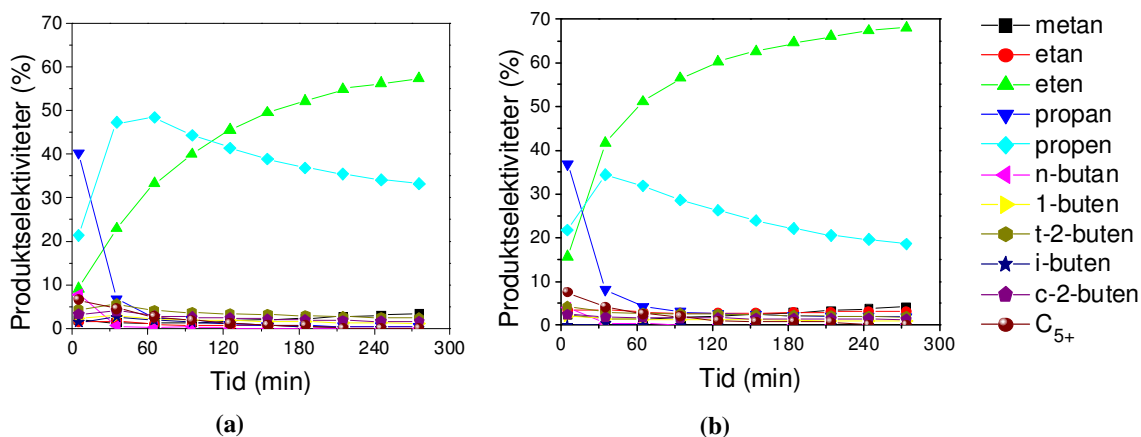


Figur 5-29 (a) Omsetning av MeCl over H-SAPO-34 (ABA217(1 μ m)) og (b) omsetningskapasiteten for H-SAPO-34 (ABA217(1 μ m)) og H-SSZ-13 (EAE52(0,5 μ m) og EAE108(3 μ m)). Omsetningskapasiteten for forsøkene ble beregnet fra start, til katalysatorene hadde 10 % omsetning (OVS 12, 16-18, 21-25, 27, 28, 30)

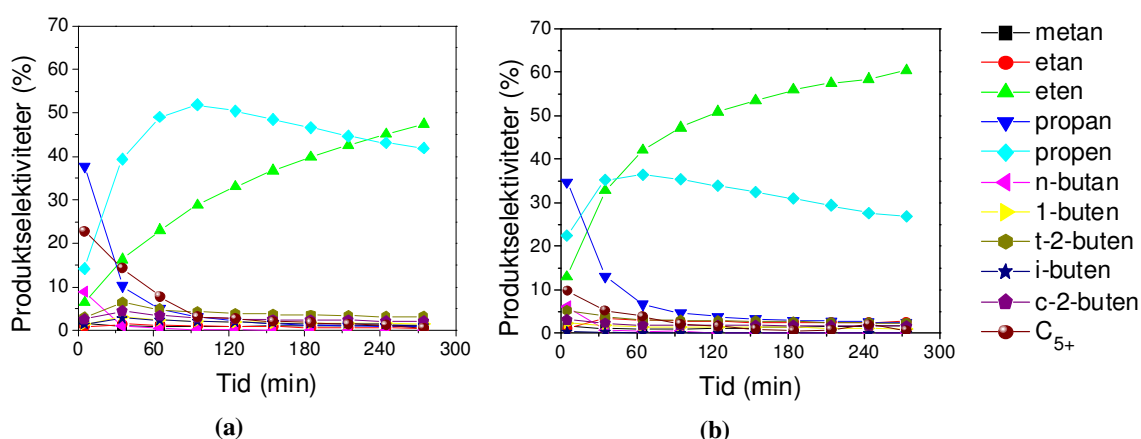
5.4.1 Selektivitet

Selektiviteten til produktene for de to batchene av H-SSZ-13 vises i figur 5-30 til figur 5-32. Det observeres en lavere selektivitet til propen for EAE52(0,5 μ m) sammenlignet med EAE108(3 μ m), der eten dominerer. Dette viser at krystallene til batchen med de største

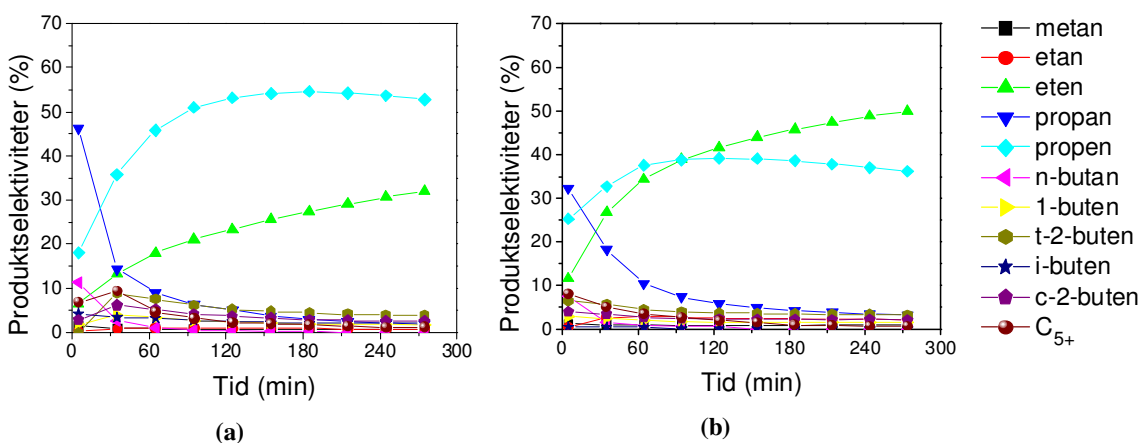
partiklene blir blokkerte eller delvis blokkerte etter kort tid, og kun små molekyler klarer å diffundere ut av krystallene. Større molekyler som propen vil ha problemer med å slippe ut av tønnene i strukturen etter hvert som koks dannes og katalysatoren deaktiveres.



Figur 5-30 Produktselektivitet ved 400°C for H-SSZ-13 (a) EAE52(0,5µm) (OVS 22) og (b) EAE108(3µm) (OVS 27)



Figur 5-31 Produktselektivitet ved 375°C for H-SSZ-13 (a) EAE52(0,5µm) (OVS 24) og (b) EAE108(3µm) (OVS 28)



Figur 5-32 Produktselektivitet ved 350°C for H-SSZ-13 (a) EAE52(0,5µm) (OVS 23) og (b) EAE108(3µm) (OVS 30)

EAE52(0,5 μ m) gir ved alle testede temperaturer mer propan enn batchen EAE108(3 μ m). Begge batchene har høyest selektivitet til propan i starten av forsøket, men for batchen med de største partiklene krysser eten og propan langt tidligere enn for batchen med små partikler. Selektiviteten til propan er omtrent den samme for begge batchene av H-SSZ-13 ved alle testede temperaturer.

5.4.2 Oppsummering av innvirkning av krystallstørrelse

Ved å endre partikkelstørrelsen til H-SSZ-13 er det vist at omsetningen og omsetningskapasiteten til katalysatoren reduseres ved å øke størrelsen til krystallene. Diffusjonsbegrensninger oppstår for batchen med de største partiklene. Produktselektiviteten indikerer at batchen med de største partiklene deaktiverer tidligere, og selektiviteten til de minste alkenene øker ved alle testede temperaturer. Forskjell i kinetisk diameter gjør at propan mest sannsynlig hindres fra å diffundere ut av gitteret.

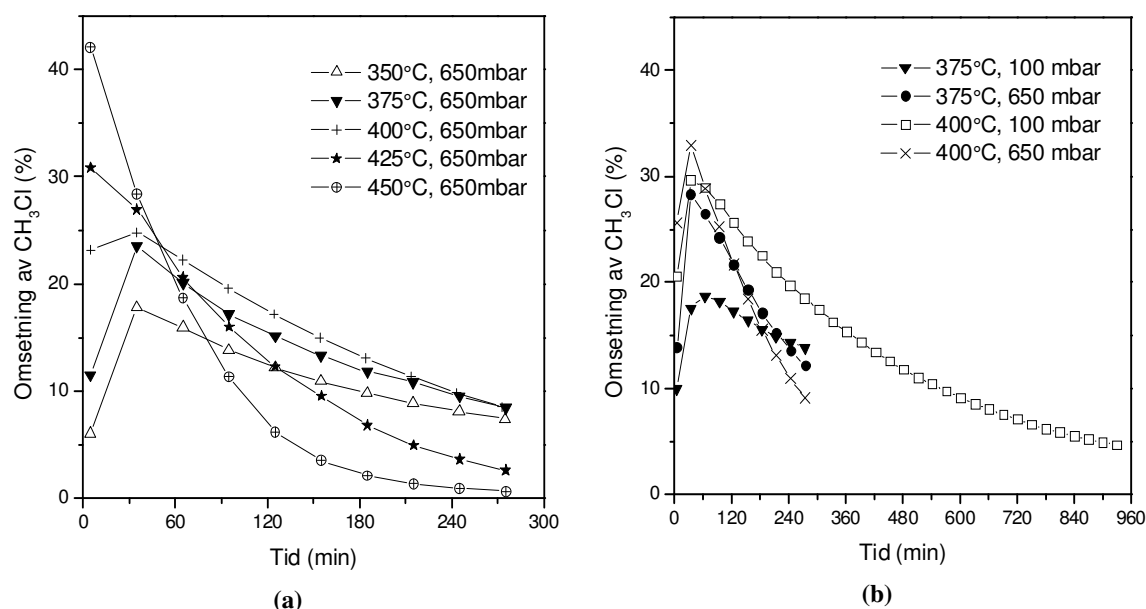
Chen *et al.* [87] har foreslått at for MTO begrenses MeOH ved diffusjon fra å komme inn i krystaller større enn 0,25 μ m. Ved å teste 0,25 - 2,5 μ m fant de ingen diffusjonsbegrensning for MeOH eller DME ved forsøk utført med de minste partiklene, men ved å øke partikkelstørrelsen til 0,5 μ m fant de diffusjonsbegrensninger for DME, og ved 2,5 μ m var det diffusjonsbegrensninger for både DME og MeOH. Det samme fenomenet observeres for H-SSZ-13 i denne oppgaven. Etter fem timer gir batchen med små krystaller høyest omsetning og omsetningskapasitet. Det tyder på at kun den ytre delen av krystallene er katalytisk aktiv, og diffusjonsbegrensninger kan observeres for de største partiklene som ble testet. Si/Al-forholdet i batchene er 11 for EAE52(0,5 μ m) og 15 for EAE108(3 μ m). Den batchen med de største partiklene vil dermed ha en lavere tetthet av sure seter, og være mindre katalytisk aktiv. Dette stemmer godt overens med resultatene, og et lavere Si/Al-forhold i tillegg til mindre krystaller gir høyere aktivitet for EAE52(0,5 μ m).

Bleken *et al.* [5] studerte H-SAPO-34 og H-SSZ-13 med MeOH som reaktant. De fant også at H-SAPO-34 hadde høyest omsetningskapasitet ved 400°C, men H-SSZ-13 hadde høyere omsetningskapasitet ved 350°C. De konkluderer med at grunnen til at H-SSZ-13 har en høyere omsetningskapasitet ved lavere temperatur, er at H-SSZ-13 har en høyere syrestyrke enn H-SAPO-34. Ved å sammenligne resultatene fra denne oppgaven med artikkelen er det

noen ulikheter. H-SAPO-34 følger samme trend og har høyest omsetningskapasitet ved 400°C, men H-SSZ-13 omdanner ikke mer reaktant enn H-SAPO-34 ved noen av de testede temperaturene. Dette henger sammen med at H-SSZ-13 deaktiverer hurtig ved høyt partialtrykk av MeCl. *Hydrocarbon pool*-mekanismen bygges trolig mye raskere opp for H-SSZ-13 og reagerer til store koks-forbindelser tidligere i forsøket enn for H-SAPO-34. Dette vil i tilfelle føre til blokkering av tønnene i strukturen, som gir diffusjonsbegrensninger for produktene og gir lavere aktivitet. En annen forklaring kan henge sammen med at produktene eten og propen, som har høyere protonaffinitet enn MeCl, inhiberer reaksjonen i større grad i H-SSZ-13 sammenlignet med H-SAPO-34, som igjen kan henge sammen med at H-SSZ-13 har høyere syrestyrke. Denne oppgaven vil kun studere denne effekten over H-SAPO-34.

5.5 Innvirkning av partialtrykket

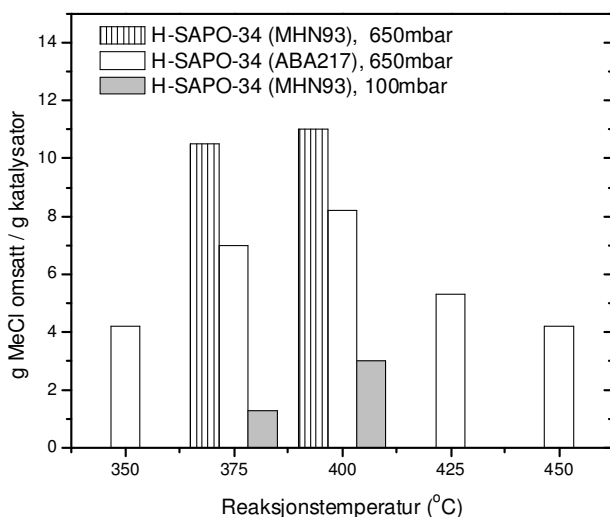
Det ble gjort forsøk på å forlenge levetiden til de to katalysatorene ved å endre partialtrykket til reaktanten. H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) og H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) ble testet ved to ulike partialtrykk for MeCl. Det ble benyttet 100 mbar og 650 mbar partialtrykk til MeCl, som gav henholdsvis WHSV=1,8 g g⁻¹h⁻¹ og 11,7 g g⁻¹h⁻¹.



Figur 5-33 Omsetning for to batcher av H-SAPO-34 som funksjon av tid og temperatur, og figuren viser (a) ABA217(1µm) ved 650 mbar (OVS 12, 16, 17, 18, 21) og (b) MHN93(1µm) ved 100 og 650 mbar (OVS 36 42, 52, 61). Merk ulik skala på tiden i (a) og (b)

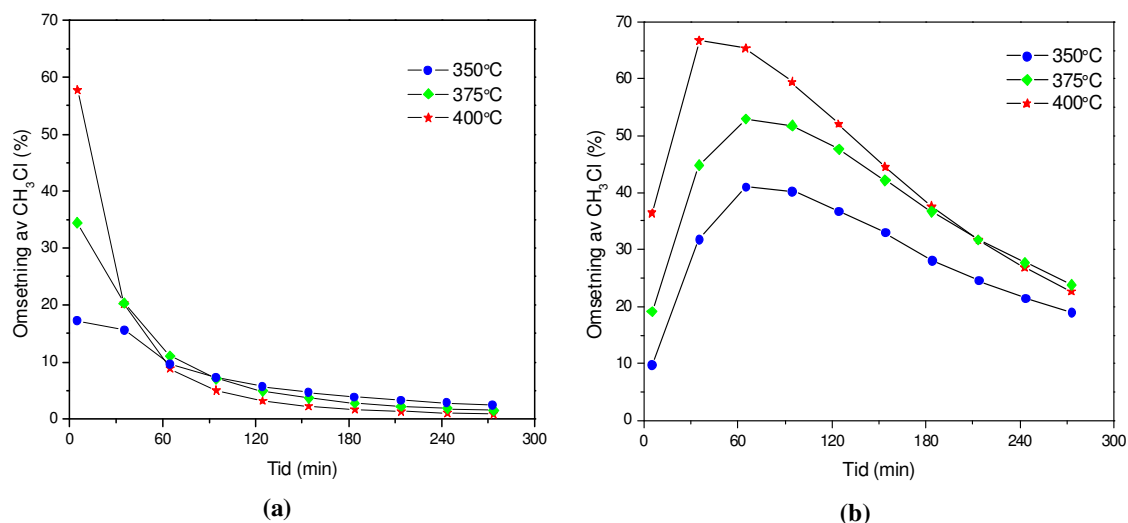
Figur 5-33 (a) viser omsetningen for batchen ABA217(1 μ m) av H-SAPO-34, som er den samme figuren som vist tidligere i kapittel 5.2. Figur 5-33 (b) viser batchen MHN93(1 μ m) som er den nyeste batchen av H-SAPO-34, og gav høyere omsetning ved 650 mbar sammenlignet med ABA217(1 μ m). Ved 400°C gir MHN93(1 μ m) 34 % omsetning etter 30 minutter, mot 25 % for ABA217(1 μ m) ved samme tid. Dette er en vesentlig forskjell, og kan tyde på at ABA217(1 μ m) inneholder en høyere del amorf fase, eller krystallene kan ha agglomerert over tid. Ved å variere partialtrykket over MHN93(1 μ m) er det i begynnelsen av forsøkene ved 400°C lite som skiller omsetningen (30 % mot 33 %) ved de to partialtrykkene, men ved høyt partialtrykk deaktiverer katalysatoren hurtigere. Ved 375°C er det en større forskjell i omsetningen, der batchen gir 28 % omsetning ved 650 mbar og 18 % ved 100 mbar etter 30 minutter.

Figur 5-34 viser omsetningskapasiteten til begge batchene ved temperaturer mellom 350-450°C, og to forskjellige partialtrykk for MeCl. Omsetningskapasiteten er beregnet fra starten av forsøket til omdanningen var 10 %. To unntak er MHN93(1 μ m) ved 375°C både ved 650 og 100 mbar, der omsetningskapasiteten ble regnet til omsetningen var 12 og 14 %, fordi omsetningen ikke gikk ned til 10 % i løpet av fem timer. MHN93(1 μ m) ble kun testet ved 375°C og 400°C fordi det var store reproduserbarhetsproblemer da denne batchen ble testet, både ved 100 og 650 mbar partialtrykk for reaktanten.



Figur 5-34 Omsetningskapasitet for begge batchene H-SAPO-34 som er testet ved 100 mbar og 650 mbar. Omsetningskapasiteten for forsøkene ble beregnet fra start, til katalysatoren hadde 10 % omsetning (utenom MHN93(1 μ m) ved 375°C både ved 650 og 100 mbar, fordi omsetningen var 12 % og 14 % etter fem timer). (OVS 12, 16-19, 21, 36, 42, 61)

Fra resultatene i figur 5-34 har begge batchene høyest omsetningskapasitet ved 400°C. Sammenlignes omsetningskapasiteten for de to batchene av H-SAPO-34 ved 650 mbar partialtrykk, er det en vesentlig forskjell mellom dem. MHN93(1µm) gir ved 400°C 25 % høyere omsetningskapasitet sammenlignet med ABA217(1µm), og ved 375°C har MHN93(1µm) 45 % høyere omsetningskapasitet. Dette henger sammen med at MHN93(1µm) har høyere omsetning som beskrevet tidligere. Ved å endre partialtrykket til MeCl fra 650 mbar til 100 mbar over H-SAPO-34 observeres det fra figur 5-34 en vesentlig endring i omsetningskapasiteten til batchen MHN93(1µm). Ved 375°C og 400°C er omsetningskapasiteten fire og fem ganger høyere ved 650 mbar sammenlignet med 100 mbar. ABA217(1µm) ble testet ved flere temperaturer enn MHN93(1µm), men kun ved 650 mbar. Mellom 350°C og 400°C oppfører ABA217(1µm) seg som forventet, og har høyere omsetningskapasitet ved høyere temperatur. Ved 425-450°C observeres det en lavere omsetningskapasitet enn ved 400°C. Totalt omdannes 5,5 og 4,8 gram MeCl per gram katalysator for henholdsvis 425°C og 450°C. Dette viser at H-SAPO-34 deaktiverer hurtigere ved temperaturer over 400°C.

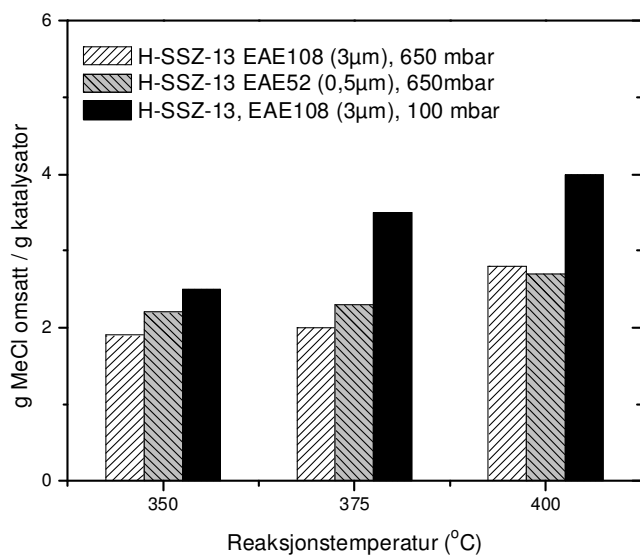


Figur 5-35 Sammenligning av omsetning av MeCl for H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) ved endret partialtrykk for MeCl fra (a) 650 mbar (OVS 27, 28, 30) til (b) 100 mbar (OVS 31-33)

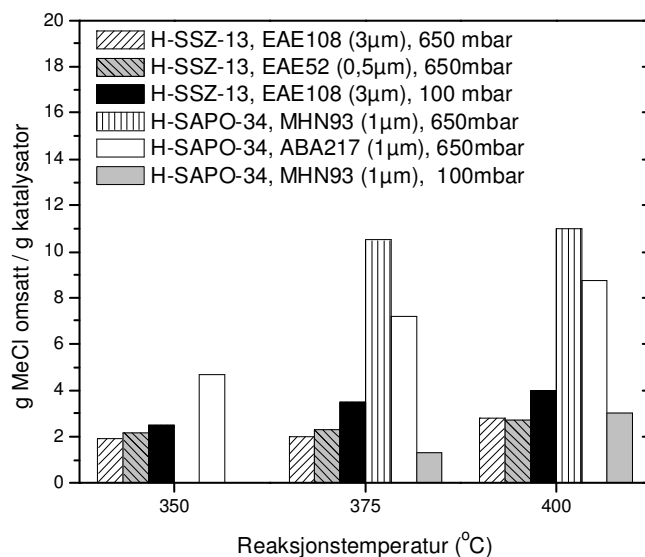
Resultater fra H-SSZ-13 vises i figur 5-35 og figur 5-36. Omsetningen for batchen EAE108(3µm) økte mye ved å gå fra 650 mbar til 100 mbar. Omsetningen av MeCl til produkter økte for EAE108(3µm) fra 20 % til 66 % etter 30 minutter ved å gå fra 650 mbar til 100 mbar. Etter 4,5 timer var fortsatt omsetningen 22 % høyere ved 100 mbar. Omsetningen endres drastisk, mest sannsynlig fordi det tilføres langt mindre MeCl til katalysatoren, og en stor del omsettes til produkter, samtidig som det dannes mindre koks i strukturen

sammenlignet med høyere partialtrykk. Det observeres at stigningstallet øker ved økende temperatur for forsøkene utført med 100 mbar for H-SSZ-13. Det tyder på at det oppnås en raskere oppbygging av produktene i *hydrocarbon pool*-mekanismen etter hvert som temperaturen økes. Omsetningskapasiteten ble beregnet fra starten av forsøket til omsetningen var omtrent 20 % for begge partialtrykkene, utenom ved 350°C og 650 mbar partialtrykk. Der ble grensen ble satt ved 10 % siden omsetningen var lavere enn 20 % gjennom hele forsøket.

Figur 5-36 viser omsetningskapasiteten for de to batchene av H-SSZ-13, og ved to partialtrykk for MeCl. Ved å senke partialtrykket fra 650 til 100 mbar av MeCl gav det for H-SSZ-13 motsatt effekt fra det som er observert hos H-SAPO-34. Katalysatoren gir større omsetningskapasitet ved lavt partialtrykk. Ved 400°C omdannes omtrent 4 g_{MeCl}/g_{katalysator} ved 100 mbar partialtrykk, mot omtrent 3 g_{MeCl}/g_{katalysator} ved 650 mbar partialtrykk. Det omdannes ved 375°C 3,5 g_{MeCl}/g_{katalysator} ved 100 mbar mot 2 - 2,3 g_{MeCl}/g_{katalysator} ved 650 mbar. Ved 350°C ble det omdannet 2,5 g_{MeCl}/g_{katalysator} ved 100 mbar, mot 1,9 - 2,2 g_{MeCl}/g_{katalysator} ved høyere partialtrykk. Batchen med de minste partiklene gir litt høyere omsetningskapasitet ved 350-375°C, og omtrent det samme ved 400°C.



Figur 5-36 Sammenligning av omsetningskapasiteten til de to batchene H-SSZ-13 som er testet, EAE108(3µm) og EAE52(0,5µm). Batchen EAE108(3µm) er testet både ved 650 mbar og 100 mbar partialtrykk av MeCl. Omsetningskapasiteten for forsøkene ble beregnet fra start, til katalysatoren hadde 10 % omsetning. (OVS 22-24, 27, 28, 30-33)



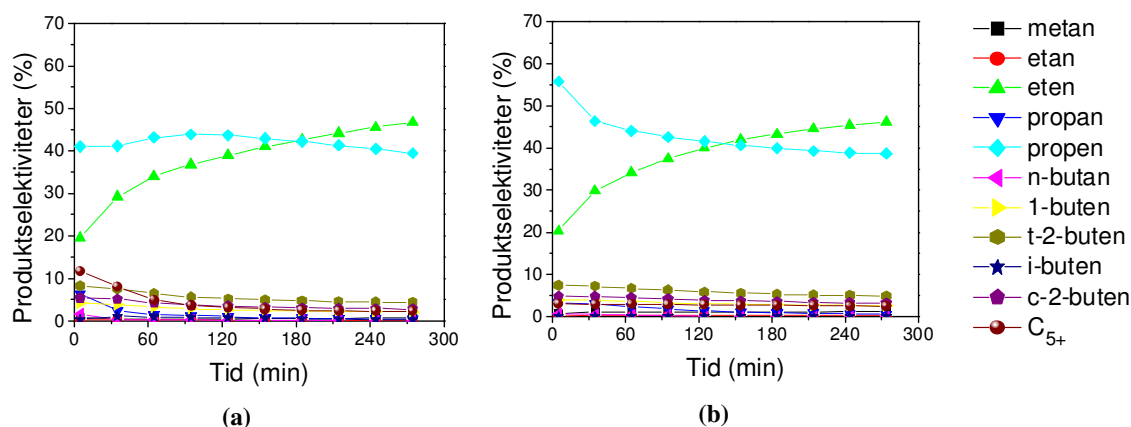
Figur 5-37 Sammenligning av omsetningskapasitet til H-SSZ-13 og H-SAPO-34 ved 100 og 650 mbar partialtrykk til MeCl. Omsetningskapasiteten for forsøkene ble beregnet fra start, til katalysatorene hadde 10 % omsetning. (OVS 12, 16, 17, 19, 21-24, 27, 28, 30-33, 42, 52, 61)

Resultatene fra H-SSZ-13 og H-SAPO-34 ved høyt og lavt partialtrykk er samlet i figur 5-37. Ved alle temperaturer er det en stor forskjell mellom de to katalysatorene. Batchen EAE52(0,5µm) har omtrent samme partikkelstørrelse som H-SAPO-34, og de kan dermed sammenlignes mot hverandre, men EAE52(0,5µm) har lavere omsetningskapasitet ved alle testede temperaturer. Ved 650 mbar er omsetningskapasiteten til H-SAPO-34 i gjennomsnitt fire ganger høyere ved 375°C, og 3,6 ganger høyere ved 400°C. Ved 350°C ble kun den ene batchen av H-SAPO-34 testet, men den har ved høyt partialtrykk over dobbelt så høy omsetningskapasitet som H-SSZ-13. Ved 100 mbar partialtrykk til MeCl har derimot H-SSZ-13 høyere omsetningskapasitet enn H-SAPO-34. Ved 375°C er omsetningskapasiteten til H-SSZ-13 nesten tre ganger høyere, og ved 400°C er den 1,3 ganger så høy som for H-SAPO-34.

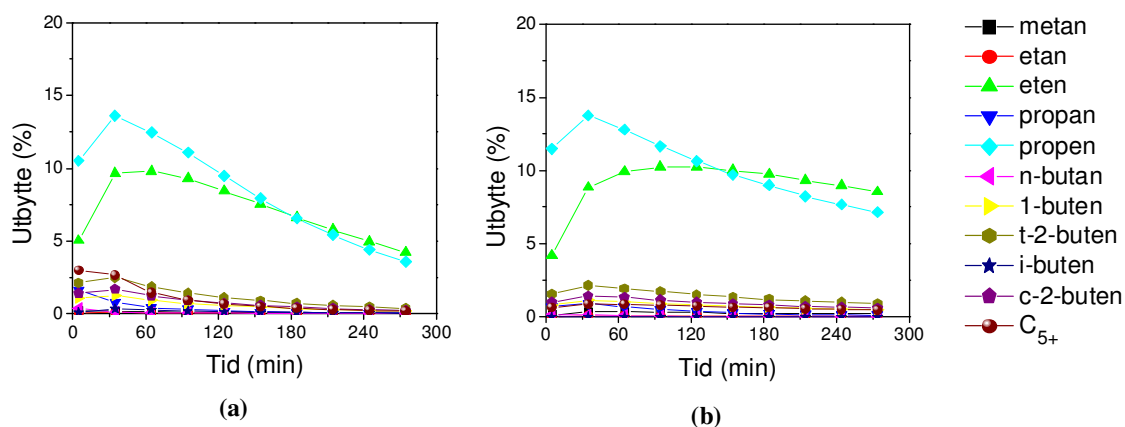
5.5.1 Selektivitet og utbytte

Figur 5-38 viser produktselektiviteten til H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) ved 650 mbar og 100 mbar. Selektiviteten til alkener er omtrent den samme ved begge partialtrykk, med unntak av den første målingen, der H-SAPO-34 viser en høyere selektivitet til propen ved 100 mbar.

H-SAPO-34, 400°C



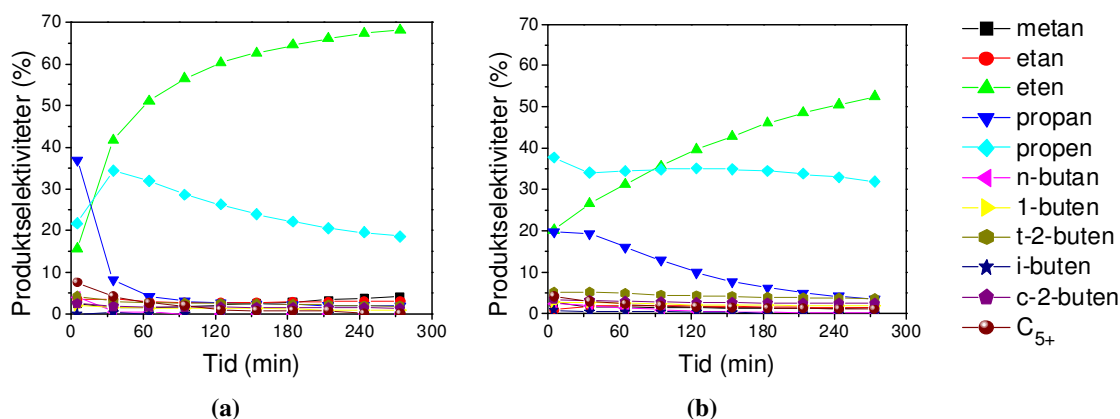
Figur 5-38 Produktselektivitet ved 400°C for H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 61) og (b) 100 mbar (OVS 42)



Figur 5-39 Utbytte ved 400°C for H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 61) og (b) 100 mbar (OVS 42)

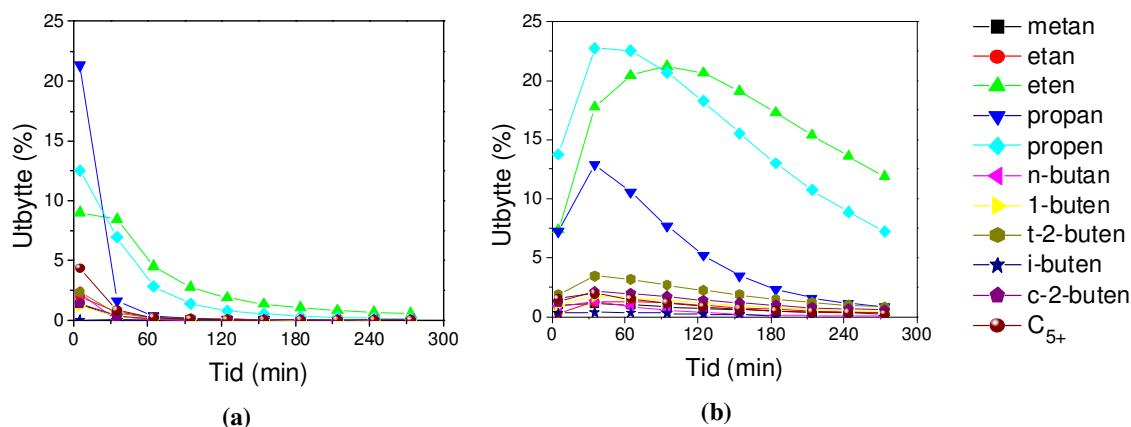
Utbyttet i figur 5-39 for H-SAPO-34 ved 400°C er omtrent det samme for begge partialtrykkene. Det er liten forskjell ved å endre partialtrykket, men etter 4,5 timer er utbyttet høyere ved lavt partialtrykk.

H-SSZ-13, 400°C



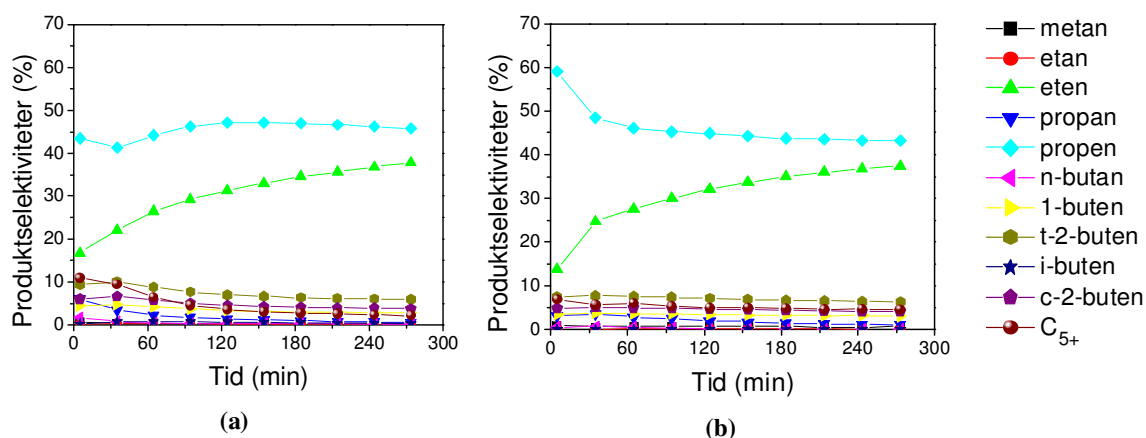
Figur 5-40 Produktselektivitet ved 400°C for H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 27) og (b) 100 mbar (OVS 31)

Produktselektiviteten til H-SSZ-13 ved de to partialtrykkene til reaktanten er vist i figur 5-40. Begge forsøkene er ved 400°C, og viser en vesentlig forskjell i selektiviteten til eten og propen. Ved høyt partialtrykk av MeCl krysser eten og propen tidlig i forsøket, og eten er dominerende gjennom resten av forsøket. Selv om selektiviteten til eten avtar ved lavt partialtrykk av MeCl, viser figur 5-41 at utbyttet fra de samme forsøkene med H-SSZ-13 at det er en stor forskjell mellom de to partialtrykkene av MeCl. Ved lavt partialtrykk dannes langt mer eten, propen og propan, og katalysatoren er fortsatt aktiv etter 5 timer.

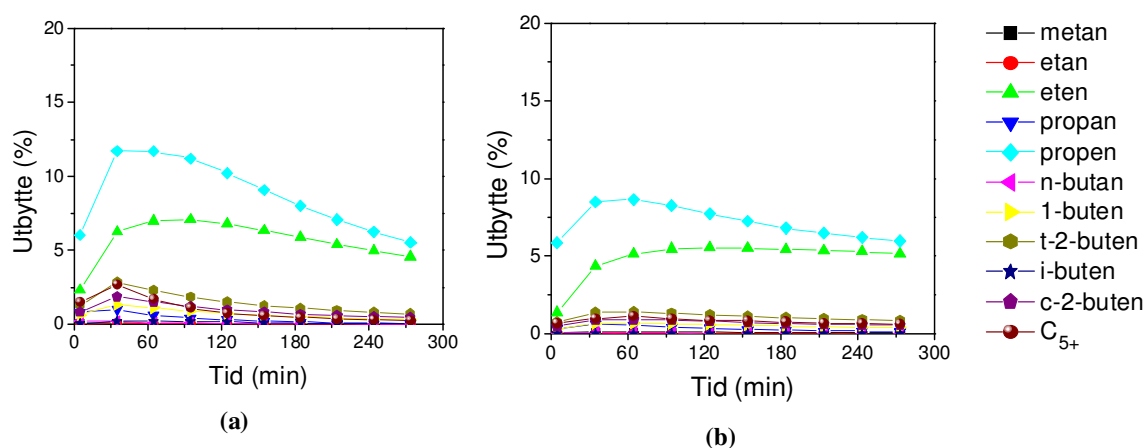


Figur 5-41 Utbytte ved 400°C for H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 27) og (b) 100 mbar (OVS 31)

H-SAPO-34, 375°C



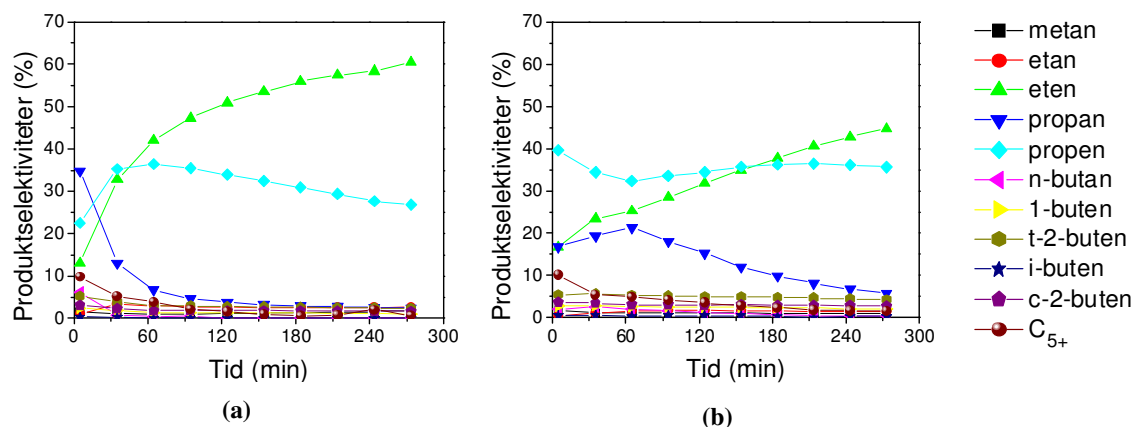
Figur 5-42 Produktselektivitet ved 375°C for H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 52) og (b) 100 mbar (OVS 36)



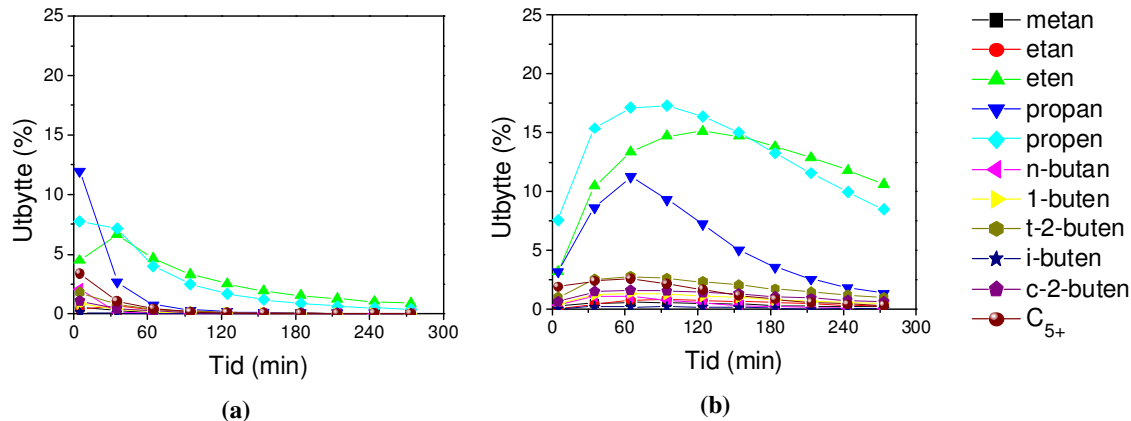
Figur 5-43 Utbytte ved 375°C for H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 52) og (b) 100 mbar (OVS 36)

Ved 375°C observeres det i figur 5-42 og figur 5-43 en økt selektivitet til propen i starten av forsøket ved å senke partialtrykket. Utbyttet til begge hovedproduktene syknar for H-SAPO-34 ved å senke partialtrykket.

H-SSZ-13, 375°C



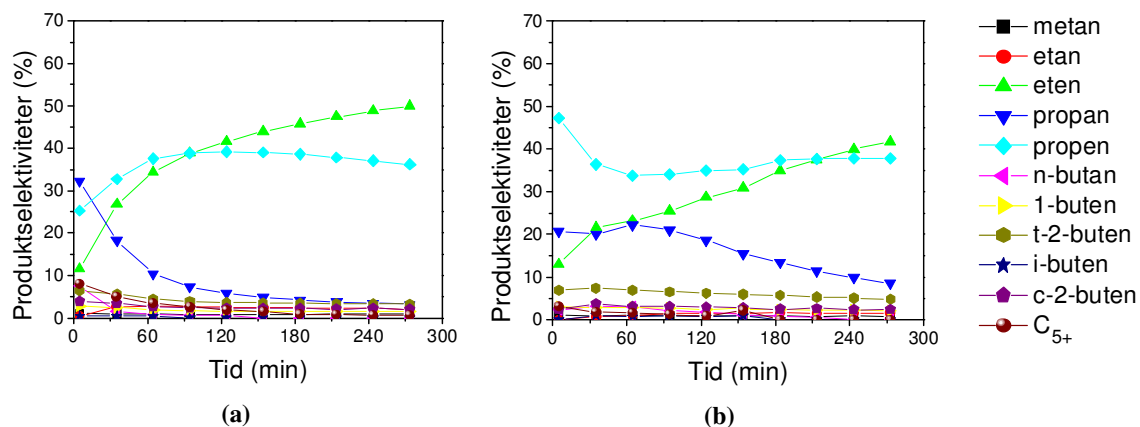
Figur 5-44 Produktselektivitet ved 375°C for H-SSZ-13 (EAE108(3 μ m)) ved (a) 650 mbar (OVS 28) og (b) 100 mbar (OVS 32)



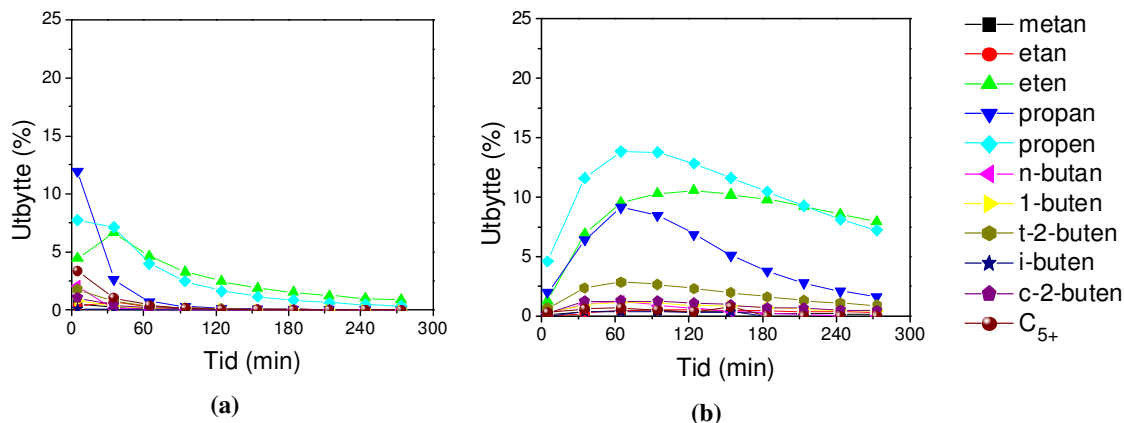
Figur 5-45 Utbytte ved 375°C for H-SSZ-13 (EAE108(3 μ m)) ved (a) 650 mbar (OVS 28) og (b) 100 mbar (OVS 32)

For H-SSZ-13 observeres ved 375°C observeres det at ved å senke partialtrykket, stiger selektiviteten til propen og minker til eten. Utbyttet til hovedproduktene øker i tillegg til at det dannes mer propan. Sammenlignet med 400°C synker selektiviteten. Utbyttet til eten synker og stiger for propen.

H-SSZ-13, 350°C



Figur 5-46 Produktselektivitet ved 350°C for H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 30) og (b) 100 mbar (OVS 33)



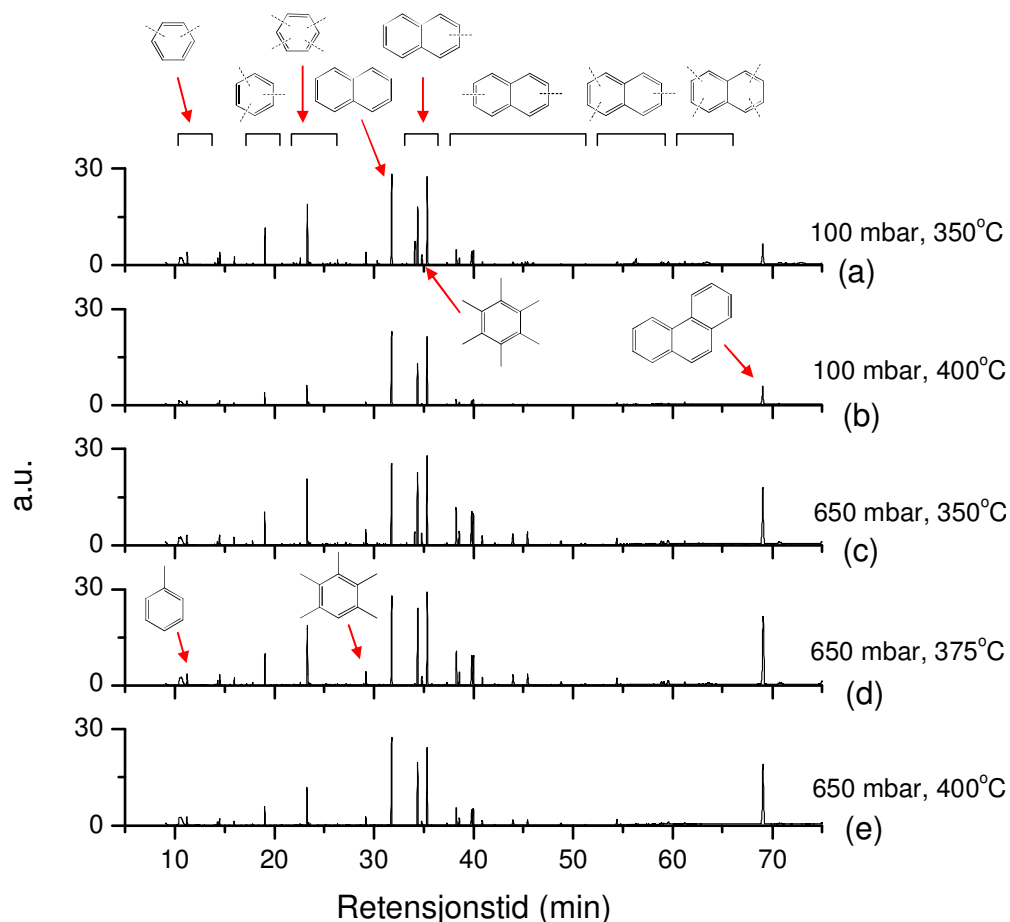
Figur 5-47 Utbytte ved 375°C for H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) ved (a) 650 mbar (OVS 30) og (b) 100 mbar (OVS 33)

Det var kun H-SSZ-13 som ble testet ved de to partialtrykkene ved 350°C. Figur 5-46 og figur 5-47 viser at ved å senke temperaturen ytterligere øker selektiviteten enda mer til propen, samtidig som eten minker, sammenlignet med høyere temperaturer. Utbyttet øker også ved senket partialtrykk som observert for høyere temperaturer med H-SSZ-13. Ved lavt partialtrykk synker utbyttet sammenlignet med samme partialtrykk ved høyere temperaturer.

5.5.2 Koksanalyse

Det var kun H-SSZ-13 som ble løst opp og fikk koksen analysert ved de to forskjellige partialtrykkene. Resultatene fra H-SSZ-13 ved 100 og 650 mbar partialtrykk for MeCl er presentert i figur 5-48. Ved 650 mbar partialtrykk minker intensiteten til polymetylbenzener

ved å øke temperaturen, og de tyngre produktene øker mellom 350-375°C. De tyngre produktene, med unntak av naftalen minker ved å øke temperaturen til 400°C. Dette kan tyde på at det dannes uløselige hydrokarboner, og er observert tidligere for MTO-reaksjonen [88].



Figur 5-48 Oppløsningsstudier av H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) etter 5 timer (a) 100 mbar 350°C (b) 100 mbar 400°C (c) 650 mbar 350°C (d) 650 mbar 375°C (e) 650 mbar 400°C. Kromatogrammene er kalibrerte i forhold til den interne standarden C₂Cl₆ som er satt til 1 a.u. (OVS 27, 28, 30, 31, 33)

Ved å sammenligne kromatogrammene i figur 5-48 ved 650 mbar partialtrykk, observeres det at den relative intensiteten mellom triMB/tetraMB og naftalen avtar ved å øke temperaturen fra 375-400°C. Samtidig som avtar i intensitet, øker intensiteten til tyngre forbindelser som antracen. Metylerete naftalen-forbindelser minker også ved å øke temperaturen. Dette tyder på at katalysatoren har deaktivert, og figur 5-35 (a) viser at omsetningen for batchen EAE108(3µm) var mindre enn 3 % etter 5 timer. Ved 100 mbar partialtrykk ble det på samme måte som for høyere partialtrykk observert en minkende mengde hydrokarboner ved å øke temperaturen fra 350-400°C. Katalysatoren var fortsatt aktiv og hadde over 20 % omsetning

etter 5 timer, som vises i figur 5-35 (b). Den relative mengden mellom triMB/tetraMB og naftalen, avtar på samme måte som ved høyere partialtrykk, men intensiteten til antracen forble omtrent den samme ved å øke temperaturen.

5.5.3 Oppsummering av innvirkning av partialtrykket

Ved høyt partialtrykk har H-SAPO-34 høyere omsetningskapasitet sammenlignet med H-SSZ-13. Ved å endre partialtrykket til MeCl over H-SAPO-34 og H-SSZ-13 er det vist at omsetningskapasiteten til H-SAPO-34 minker med lavere partialtrykk av MeCl. Et uventet resultat var H-SSZ-13 som gav høyere omsetningskapasitet ved å senke partialtrykket til reaktanten, og gav i utgangspunktet en liten mengde omdannet MeCl ved høyt partialtrykk sammenlignet med H-SAPO-34 ved alle testede temperaturer. En forklaring på dette kan være at H-SSZ-13 dealumineres ved høy konsentrasjon av HCl, som er et biprodukt fra reaksjonen.

Su *et al.* [7] studerte H-SAPO-34 med FTIR under MeXTH-betingelser, og observerte at det ble dannet P-OH bindinger som forsvant etter evakuering av prøven. Dette mener de har en sammenheng med dannelsen av HCl som adsorberer og bryter opp Al-O-P bindinger i strukturen, men skal være reversibel når HCl forsvinner. Dersom dette stemmer kan også dette være tilfellet for H-SSZ-13. I denne oppgaven deaktiverer H-SSZ-13 svært raskt ved høye partialtrykk av MeCl. Den høye konsentrasjonen av HCl bryter muligens opp bindinger i strukturen og fører til at Al går helt eller delvis ut av strukturen, ved å reagere til for eksempel aluminiumklorid.

Selektiviteten og utbyttet til H-SAPO-34 i denne oppgaven ble lite berørt av å endre partialtrykket, men for H-SSZ-13 var det en stor endring i både produktselektivitet og utbytte. Ved å senke partialtrykket synker selektiviteten til eten, samtidig som selektiviteten til propen øker. Utbyttet dobles fra omtrent 10 % for eten/propen til over 20 % etter 60 minutter ved å senke partialtrykket fra 650 mbar til 100 mbar.

Svelle *et al.* [6] studerte, som nevnt tidligere, omsetning av metylhalider over H-SAPO-34. Ved å sammenligne forsøk utført ved samme fødehastighet, men ved 0,1 og 1 bar partialtrykk til MeCl, observerte de at reaksjonen er av 1.orden i partialtrykket til MeCl. Resultatene fra denne oppgaven viser at ved konstant gasstrøm gjennom reaktoren, men ulike partialtrykk for

reaktanten, er ikke omsetningen sammenlignbar som i artikkelen. En vesentlig forskjell mellom artikkelen og dette arbeidet er at Svelle *et al.* injiserte 20 ml propen på forhånd av forsøkene. Dette resulterte i at propen ble omdannet til hydrokarboner, og mellomproduktene i *hydrocarbon pool*-mekanismen ble dannet inne i tønnene i strukturen før forsøkene begynte. Dermed var analysene av omsetningen i de første punktene sammenlignbare både ved lavt og høyt partialtrykk av reaktanten. I denne masteroppgaven er ikke reaksjonen aktivert med propen, og dermed vil reaksjonen ved lavt partialtrykk bruke lengre tid på å bygge opp de aktive forbindelsene i tønnene i strukturen.

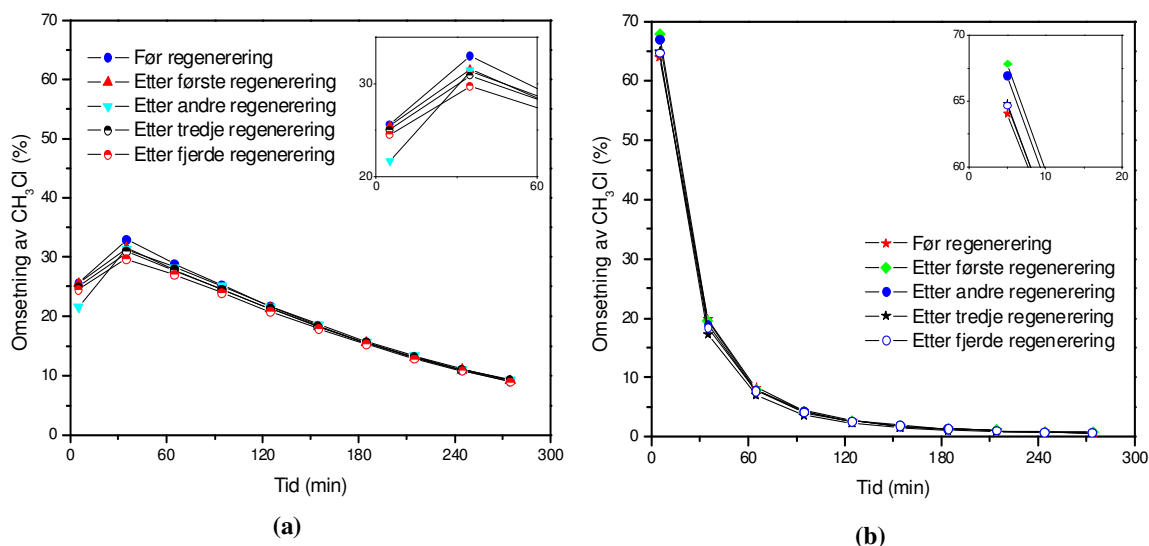
Oppløsning av katalysatoren viste at mengden av de aktive forbindelsene i *hydrocarbon pool*-mekanismen, blant annet triMB og tetraMB, minker ved å øke temperaturen. Ved å sammenligne høyden til de forskjellige toppene i kromatogrammene, sank den relative mengden hydrokarboner ved å øke temperaturen. Et unntak var naftalen som økte i intensitet ved å øke temperaturen, og tyder på at katalysatoren deaktiveres. Siden den relative mengden synker ved å øke temperaturen gir en indikasjon på at det dannes uløselig koks uavhengig av partialtrykket.

5.6 Regenerering av katalysatoren

Katalysatorens stabilitet og regenererbarhet ble testet ved 400°C i fem timer med 650 mbar partialtrykk av MeCl, som gav $WHSV=11,7 \text{ g g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Forsøkene ble fulgt av regenerering i 16 timer i 10 % O₂ i Ar ved 550°C. Det ble utført totalt fem tester av H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) og H-SSZ-13 (EAE108(3µm)), der fire av dem var tester etter regenerering av katalysatorene. Omsetning som funksjon av tid for de to katalysatorene er vist i figur 5-49.

Figur 5-49 (a) viser at aktiviteten for H-SAPO-34, som startet ved 25 % og nådde et maksimum ved ~35 % etter 30 minutter, for så å avta jevnt gjennom resten av forsøket til 10 % etter 4,5 timer. Den første regenereringen førte til samme innledende aktivitet og hadde et maksimum ved 1,5 % under første test av katalysatoren. I resten av forsøket var avviket i omsetning av MeCl etter første regenerering mindre enn 1 % sammenlignet med forsøket før regenereringen. De følgende regenereringene gav en innledende aktivitet som hadde avvik under 1,5 % fra før regenerering, med unntak av andre regenerering som hadde en innledende aktivitet 4 % under resten av serien. Etter 30 minutter ble det observert en nedadgående

aktivitet etter hver regenerering av katalysatoren. Til tross for at forskjellen var liten sank omsetning av MeCl i gjennomsnitt 0,8 % mellom hvert forsøk, og etter fjerde regenerering var aktiviteten 3,2 % lavere enn før regenerering. Etter fem timer var forskjellen i aktivitet til H-SAPO-34 før og etter alle regenereringer mindre enn 0,5 %. Det er altså kun ved høy aktivitet av katalysatoren at det er mulig å se forskjell.

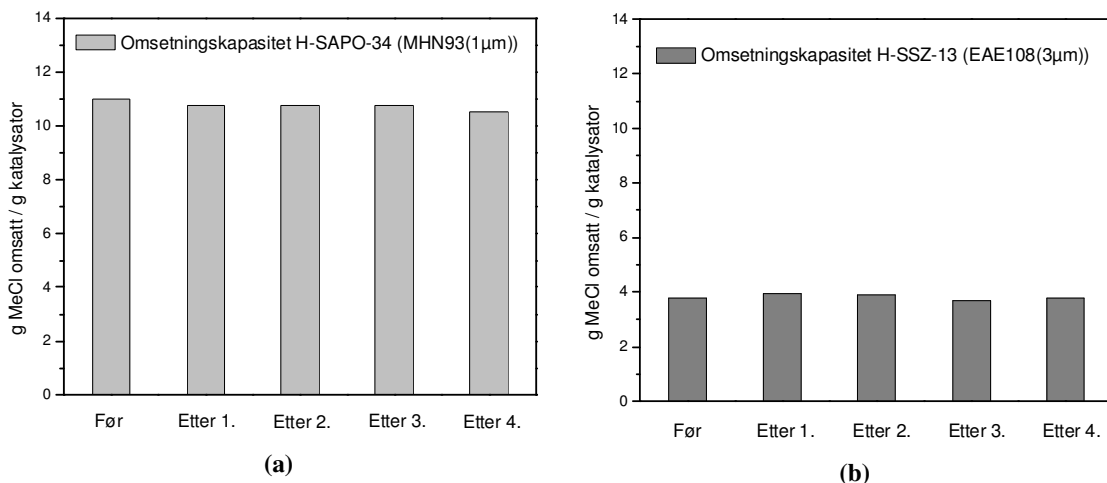


Figur 5-49 Omsetning av MeCl som funksjon av tid ved 400°C før og etter regenerering av (a) H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) og (b) H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) (OVS 61-70)

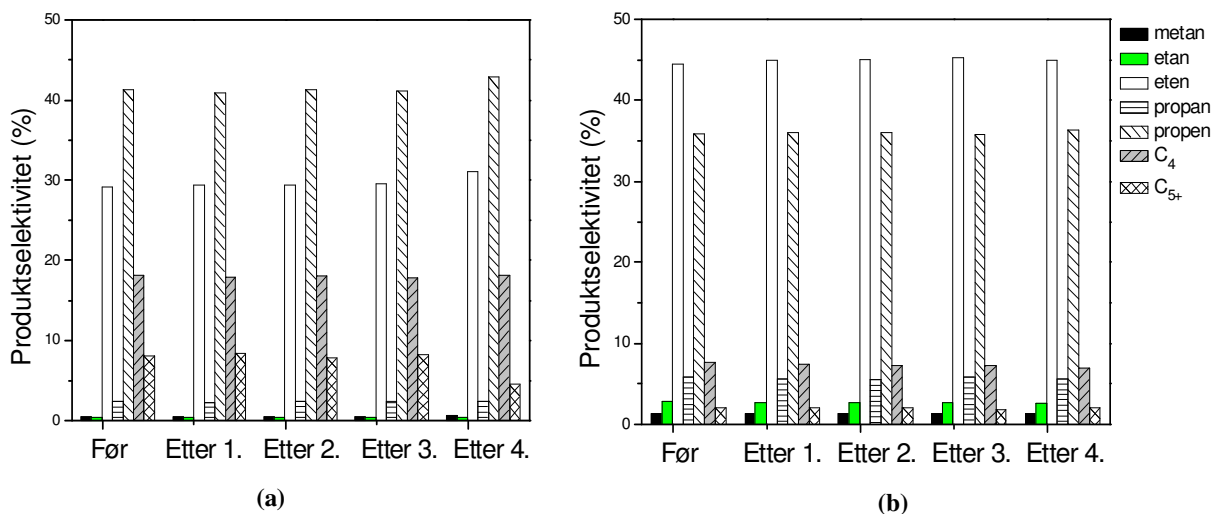
Figur 5-49 (b) viser omsetning som funksjon av tid for H-SSZ-13, og det var kun mindre forskjeller i aktiviteten etter regenerering av katalysatoren. Etter fem minutter hadde katalysatoren maksimal omsetning for alle testene. Forskjellen i omsetningen av MeCl før og etter første regenerering økte fra 64 – 68 %, men mellom andre og fjerde regenerering synker aktiviteten gradvis. Totalt sank aktiviteten 3,5 % gjennom de tre siste regenereringene ved analysene etter fem minutter. Omsetningen var da henholdsvis 64, 68, 67, 65 og 64,5 % for forsøkene. H-SSZ-13 deaktiverer deretter svært raskt til ~18 % etter 30 minutter og mister over 95 % av aktiviteten etter 90 minutter for alle forsøkene.

Omsetningskapasiteten for katalysatorene ved 400°C er illustrert i figur 5-50, og er beregnet fra starten av forsøkene, til omsetningen var 10 %. H-SAPO-34 i (a) gir omtrent 11 gram omsatt reaktant per gram katalysator. H-SSZ-13 gir til sammenligning omtrent 4 gram omsatt reaktant per gram katalysator. H-SAPO-34 har nesten tre ganger så høy omsetningskapasitet ved 400°C. Sammenlignet med grafene fra omsetningen til katalysatorene i figur 5-49, er det som forventet at H-SSZ-13 skulle ha lavere omsetningskapasitet fordi den mister 90 % av

aktiviteten etter 60 minutter. Etter fire regenereringer er omsetningskapasiteten for katalysatorene omtrent den samme. Det observeres en litt redusert omsetningskapasitet for H-SAPO-34, mens H-SSZ-13 ender i samme punkt etter fjerde regenerering som før regenerering.



Figur 5-50 Omsetningskapasitet ved 400°C før og etter regenerering for (a) H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) og (b) H-SSZ-13 (EAE108(3µm)). Omsetningskapasiteten for forsøkene ble beregnet fra starten av forsøkene til katalysatoren hadde 10 % omsetning (OVS 61-70)



Figur 5-51 Produktselektivitet etter 30 minutter før og etter regenerering for (a) H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) og (b) H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) (OVS 61-70)

Produktselektiviteten til katalysatorene før og etter regenereringene 30 minutter underveis i forsøkene er presentert i figur 5-51. Selektivitetene var tilnærmet uendret etter de fire regenereringene av katalysatorene. H-SAPO-34 viste en høyere selektivitet til C₃, C₄ og C₅ sammenlignet med H-SSZ-13, som hovedsakelig gav C₂ og C₃ (eten og propen) ved det gitte

tidspunktet. Denne forskjellen skyldes at H-SSZ-13 har mistet mye av aktiviteten, og mye koks er bygget opp i porene og kanalene til zeolitten. Dermed er det kun de små forbindelsene som klarer å diffundere ut av krystallene.

5.6.1 Oppsummering av regenerering av katalysatoren

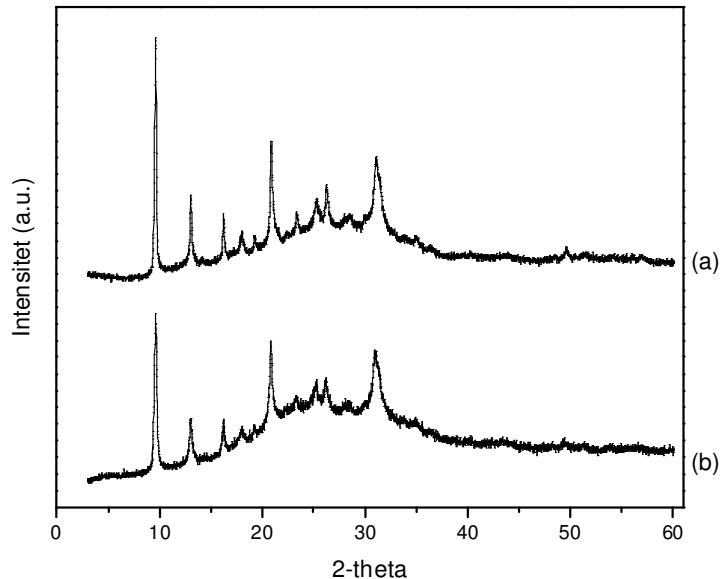
Katalysatorenes stabilitet og regenererbarhet ble testet ved å utføre fire regenereringsforsøk. Resultatene viser at H-SAPO-34 og H-SSZ-13 er stabile ved regenerering. Aktiviteten for begge materialene synker kun noen få prosent etter de tre siste regenereringene, og det tyder det på at noen av de sure setene går ut av strukturen på grunn av høy temperatur i regenereringen. H-SAPO-34 og H-SSZ-13 gir hver for seg svært lik omsetning, omsetningskapasitet og produktselektivitet etter alle regenereringene av katalysatorene, men sammenlignet er H-SAPO-34 langt mer aktiv enn H-SSZ-13. Omsetningskapasiteten var langt høyere for H-SAPO-34, men batchene har forskjellige partikkelstørrelser og kan ikke sammenlignes direkte. Denne sammenligningen er utført for like partikkelstørrelser i kapittel 5.5, og gav omtrent de samme resultatene.

Svelle *et al.* [6] som studerte MeXTH over H-SAPO-34 som ble aktivert med propen, utførte også fire regenereringer av katalysatoren. Det ble benyttet 200 mg katalysator, 1,0 bar MeCl, som gav $WHSV = 3,9 \text{ gg}^{-1}\text{h}^{-1}$, og dermed er ikke resultatene direkte sammenlignbare med denne oppgaven. De fant at den begynnende omsetningen var omtrent den samme etter hver regenerering, men katalysatoren deaktiverte hurtigere etter alle regenereringene sammenlignet med forsøket med fersk katalysator. Etter den første regenereringen var omsetningen omtrent den samme ved resten av forsøkene. Dermed skiller det litt fra resultatene i denne oppgaven, men konklusjonen blir den samme: Katalysatorene er struktur-stabile og ser ikke ut til å degraderes av nærværet av HCl som dannes som et biprodukt i reaksjonen.

5.7 Karakterisering av katalysator etter regenerering

5.7.1 PXRD

Pulver XRD ble utført på H-SAPO-34 og H-SSZ-13 før og etter regenerering, for å studere om strukturen hadde endret seg ved flere kalsineringer av materialene. Katalysatorene i forsøkene var fortynnet i forholdet 1:1 med det som var antatt å være kvarts, men som viste seg i ettertid av forsøkene å være amorf silika, glass eller lignende. Diffraktogrammet viste at det var en amorf fase, og er ikke vist i denne oppgaven. Det ble forsøkt å separere katalysatoren og den amorfe fasen ved å knuse katalysatorpartiklene til et fint pulver. Katalysatorpartiklene har lavere mekanisk styrke enn den amorfe fasen. Det gjorde det mulig å separere de to forbindelsene ved sikting av katalysatorpulveret fra glasspartiklene som var 250-420 μm . Pulver XRD ble utført på begge katalysatorene etter regenerering for å sjekke om det var kvarts tilstede, som det da var antatt å være. Ettersom det var en amorf fase var vanskelig å se hvor mye av den amorfe fasen som var tilstede etter separasjonen.

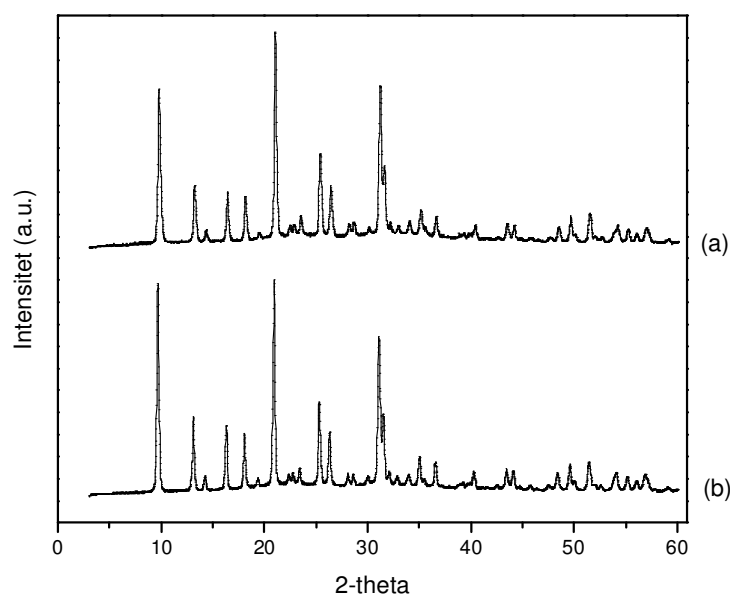


Figur 5-52 Normaliserte diffraktogrammer av H-SAPO-34 (MHN93(1 μm)) på prøveholder med glassplate (a) fersk katalysator (b) etter fire regenereringer

Figur 5-52 viser H-SAPO-34 før katalytisk testing og etter fire regenereringer. Det observeres kun endringer i intensiteten til toppene. Ellers er det lite som skiller diffraktogrammene før og etter regenerering, og dette viser at strukturen ikke har tatt skade av fire regenereringer. Etter

regenerering observeres det en høyere amorf bakgrunn som kan stamme fra den amorfte fasen som katalysatoren ble fortynnet med, men det er en stor usikkerhet knyttet til prøveholderne med glassplate som ble benyttet.

Figur 5-53 viser H-SSZ-13 før testing og etter fire regenereringer. Både før og etter testing observeres høy grad av krystallinitet og lite amorf bidrag, til tross for at begge prøvene ble utført på prøveholder med glassplate. Det observeres ingen forskjell i antall topper, som tyder på at materialet ikke degraderes av fire regenereringer av katalysatoren. Intensitetsforskjeller i diffraktogrammene kan komme fra at det ble benyttet ulik prøvemengde på glassplaten i prøveholderne.



Figur 5-53 Normaliserte diffraktogrammer av H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) på prøveholder med glassplate (a) fersk katalysator (b) etter fire regenereringer

5.7.2 BET

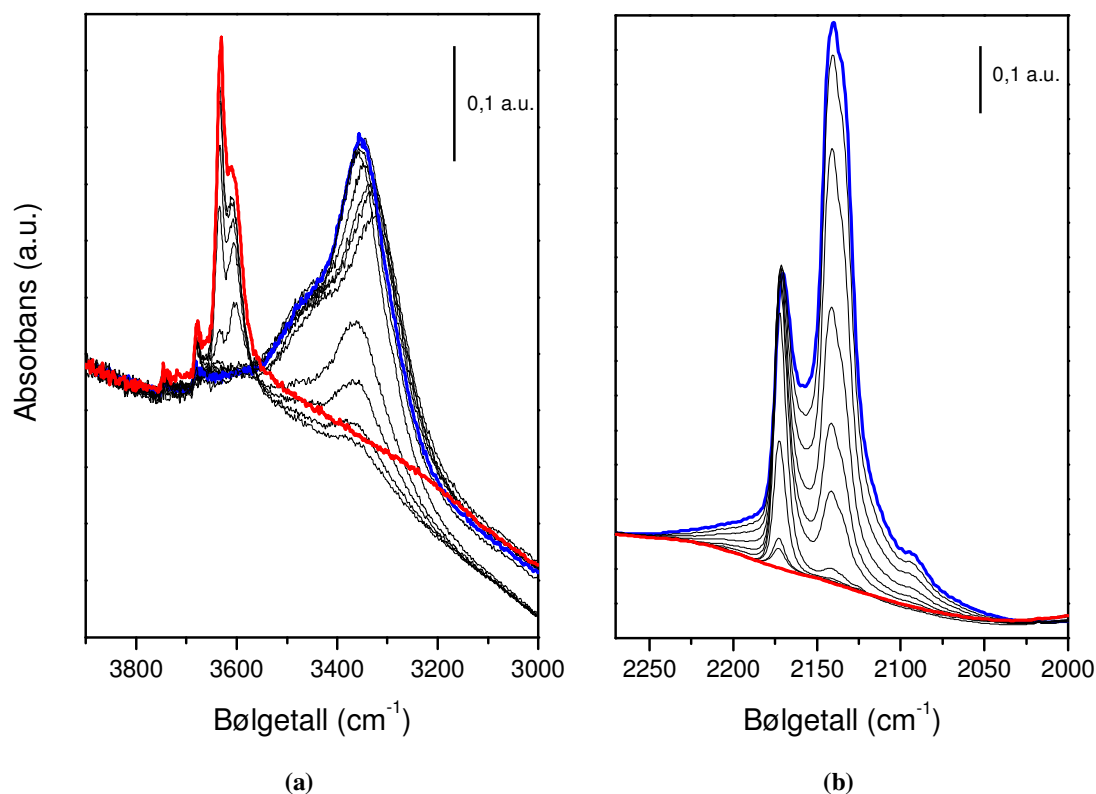
Resultatene fra adsorpsjonsmålinger etter regenerering av H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) og H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) viste at begge katalysatorene hadde mindre overflateareal og mikroporevolum etter fire regenereringer, men en stor usikkerhet i målingene kommer fra den ukjente mengden amorf fase, som ikke var mulig å bestemme mengden av i pulver XRD. Dermed kan ikke overflatearealene og mikroporevolumene før og etter regenerering sammenlignes.

Tabell 5-5 Resultater fra adsorpsjonsmålinger av fersk katalysator og etter fire regenereringer

Batch	BET overflateareal (m ² /g)	Langmuir overflateareal (m ² /g)	Volum mikroporer (cm ³ /g)
MHN93(1µm) (fersk katalysator)	447	558	0,20
MHN93(1µm) etter regenerering	305	373	0,13
EAE108(3µm) (fersk katalysator)	701	803	0,30
EAE108(3µm) etter regenerering	575	664	0,25

5.7.3 FTIR

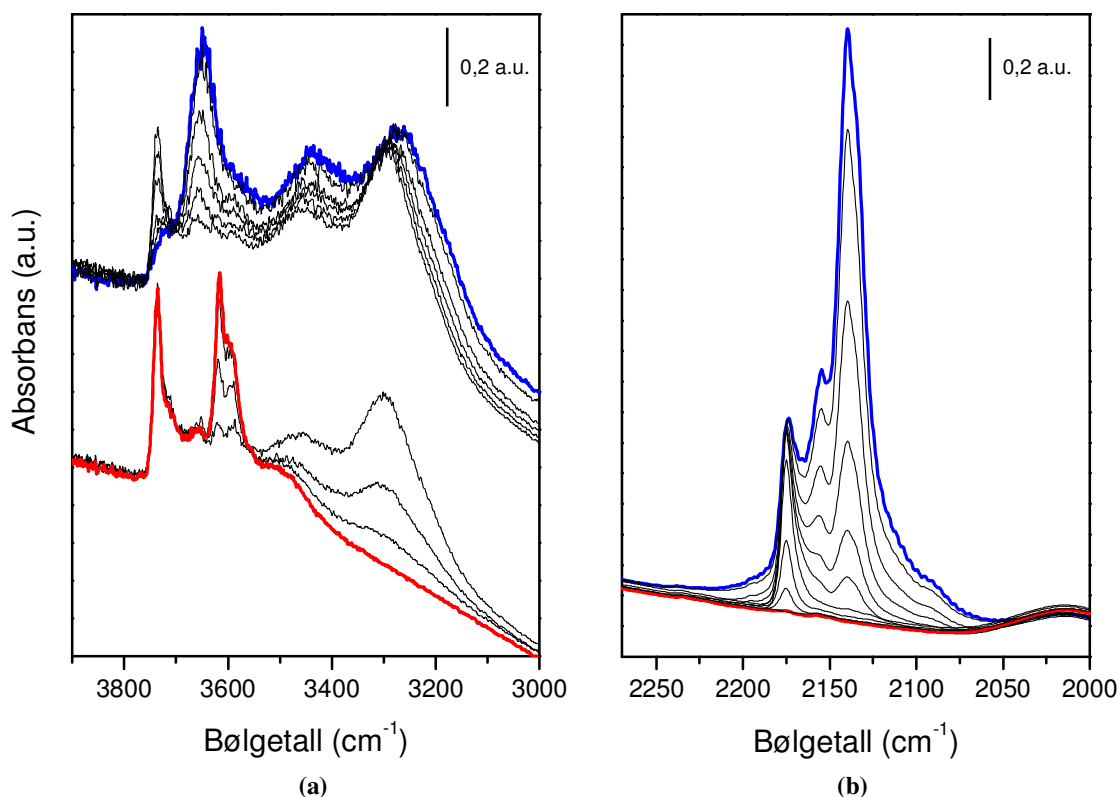
FTIR ble utført etter regenerering for å sammenligne resultatene fra målingene utført på fersk katalysator. Det var ønskelig å se om regenereringen ville påvirke mengden defekter eller ekstra-nettverks-Al i strukturen. Silanolgrupper og sure seter ble også sammenlignet før og etter regenerering. Intensitetsforskjeller i spektrene av de to materialene før og etter regenerering skyldes trolig forskjellig tykkelse til flakene som ble presset.



Figur 5-54 FTIR-spektre av H-SAPO-34 (MHN93(1µm)) etter fire regenereringer og fem katalytiske forsøk totalt. Spektrene viser høy (blå) og lav (rød) mengde tilsatt CO. Her er (a) OH-strekkområde og (b) CO-strekkområde

Figur 5-54 viser spektre av MHN93(1µm) etter fire regenereringer av katalysatoren. Resultatene var svært like som spektrene av fersk katalysator i kapittel 5.1.6. Den røde linja i

(a) er ved lav konsentrasjon av CO, og det observeres at grunnlinja er forskjøvet. Dette skyldes at detektoren ble kjølt ned med N₂, og ved den siste målingen var det dannet is på detektoren [89].



Figur 5-55 FTIR-spektre av H-SSZ-13 (EAE108(3µm)) etter fire regenereringer og fem katalytiske forsøk totalt. Spektrene viser høy (blå) og lav (rød) mengde tilsatt CO. Her er (a) OH-strekkområde og (b) CO-strekkområde. Spektrene i (a) er delt i to for å skille forskyvningen til silanoler og Brønsted-sure seter som overlapper med hverandre

Figur 5-55 viser EAE108(3µm) etter fire regenereringer. Det observeres et lite bånd ved 3652 cm⁻¹ som stammer fra ekstra-nettverks-Al. Det var som forventet fordi katalysatoren er kalsinert flere ganger ved høy temperatur. Det observeres ikke noen merkbar endring i silanol-reder for noen av materialene. Forflytningen av Brønsted-båndet og silanoler forblir også uendret.

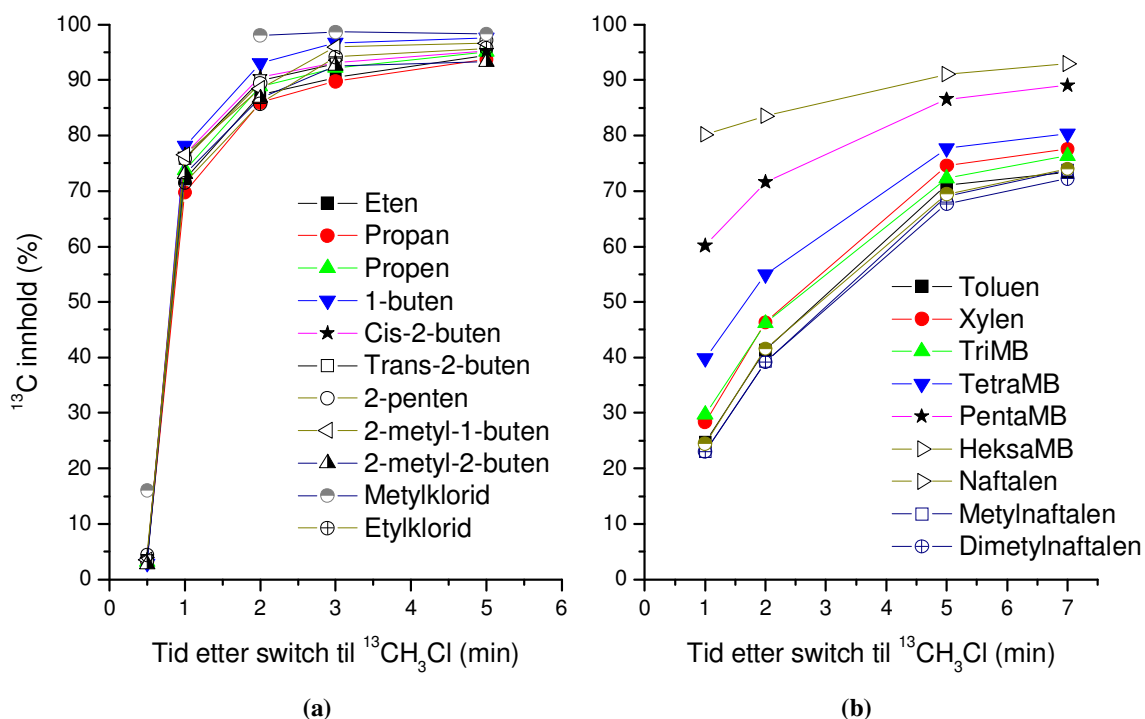
5.7.4 Oppsummering av karakterisering av katalysator etter regenerering

Etter flere regenereringsforsøk av H-SAPO-34 og H-SSZ-13 viser PXRD og FTIR lite endringer i materialene sammenlignet med fersk katalysator. Diffraktogrammene viser ingen

tegn til endringer i strukturen til materialene, som også ble rapportert av Svelle et al. [6] for H-SAPO-34 i MeXTH. En endring som observeres i FTIR er et høyere innhold av ekstranettverks-Al i H-SSZ-13 etter regenereringene, som viser at antallet sure seter reduseres ved gjentatte regenereringer. Både før og etter regenerering av H-SSZ-13 observeres det silanolreder, men mengden ser ikke ut til å endres. Ellers er FTIR-spektrene fra fersk katalysator og etter regenerering omtrent helt like.

5.8 Isotopmerkingsforsøk

For å oppnå en bedre innsikt i MeXTH-prosessen var det ønskelig å gjennomføre isotopmerkingsforsøk med H-SAPO-34 (MHN93(1 μ m)). Forsøket ble utført ved den temperaturen som gav høyest omsetning og omsetningskapasitet, som var 400°C. Etter 13 minutter ble det byttet fra ^{12}C -MeCl til ^{13}C -MeCl. Da var omsetningen for katalysatoren maksimal sett fra omsetningen beregnet fra MS i figur 5-14 i kapittel 5.2.

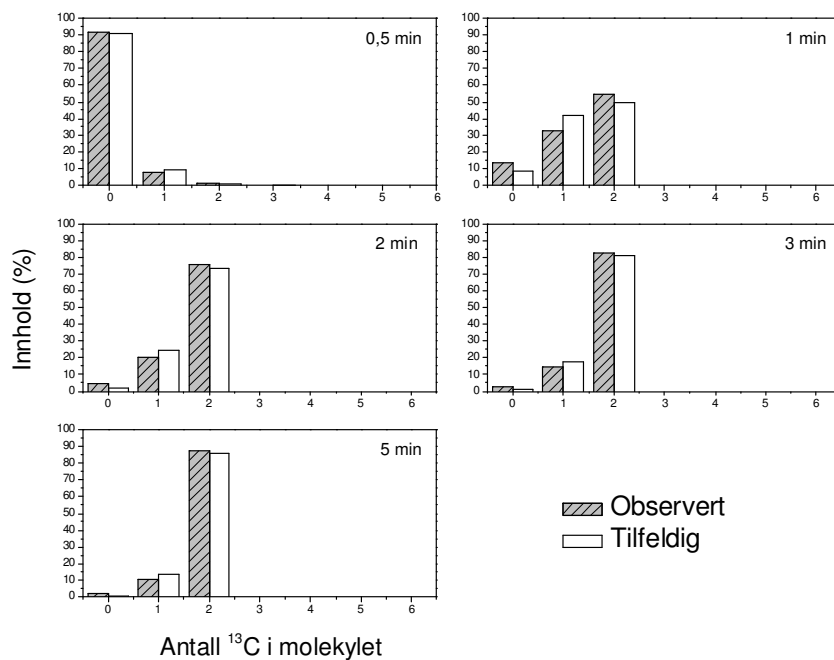


Figur 5-56 ^{13}C fordeling for H-SAPO-34 (MHN93(1 μ m)) ved 400°C etter at det ble skiftet fra ^{12}C -MeCl til ^{13}C -MeCl etter 13 minutter. WHSV = 11,7 g g $^{-1}$ h $^{-1}$. Figuren viser beregnede resultater fra ^{13}C fordelingen i (a) produktene i gassfase og i (b) koksen etter at katalysatoren ble løst opp. (OVS 71-79)

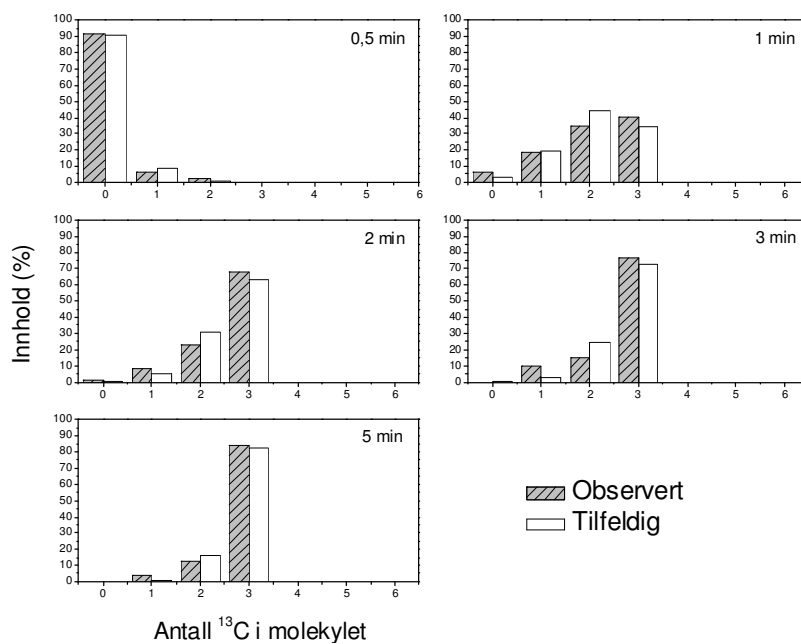
Figur 5-56 viser resultatene fra forsøk utført ved 400°C, og (a) viser ^{13}C -innholdet i produktene. Alle produktene har en stor økning i ^{13}C -innhold mellom 0,5 - 5 minutter. ^{13}C -innholdet for produktene øker fra omtrent 5 % etter 0,5 minutt, til over 70 % etter ett minutt til omtrent 95 % etter 5 minutter. 2-metyl-1-buten har et litt høyere innhold av ^{13}C etter 3 - 5 minutter sammenlignet med resten av produktene, og er omtrent 98 % ^{13}C i molekylet. Det svært lave innholdet av ^{13}C for alle produkter etter 0,5 minutt skyldes mest sannsynlig lav gasstrøm, og isotopmerket MeCl har i liten grad rukket frem til katalysatoren. ^{13}C -innholdet i MeCl fra figur 5-56 (a) bekrefter dette. Etter 0,5 minutter er ^{13}C -innholdet i MeCl kun 17 %. Analysen av MeCl etter ett minutt ble ikke vellykket, men analysen etter to minutter viser 98 % ^{13}C -innhold i MeCl. Etylklorid var den eneste klorholdige forbindelsen av produktene i tilstrekkelig konsentrasjon til å bli analysert, og har samme ^{13}C -innhold som alkenene. Alle alkenene har omtrent det samme ^{13}C -innhold, men 1-buten og 2-metyl-1-buten ligger omtrent 5 % høyere. Det kan tyde på at de to molekylene dannes ved direkte metylering på ytre overflate av krystallene, men molekylene er ikke så store at de burde ha problemer med å diffundere ut av tønnene i strukturen, sammenlignet med de andre produktene.

Figur 5-56 (b) viser ^{13}C -fordelingen til koksen som bygges opp inne i strukturen til H-SAPO-34. HeksaMB har det høyeste ^{13}C -innholdet (80-93 %), fulgt av pentaMB (60-89 %), tetraMB (40-80 %), xylen (28-77 %), triMB (30-76 %). Naftalen, metylnaftalen og dimetylnaftalen har omtrent det samme ^{13}C -innholdet (23-74 %). ^{13}C -innholdet i heksaMB etter ett minutt er 80 %, og er litt høyere enn alkenene som har 71 % for eten og 74 % for propen ved det samme tidspunktet. Etter to minutter har alkenene økt til 86 % og 89 % for eten og propen, men heksaMB har kun økt til 84 %. Etter fem minutter har fortsatt alkenene et høyere ^{13}C -innhold. Alkenene har altså i utgangspunktet et lavere innhold av ^{13}C , men oppnår et høyere innhold enn heksaMB etter to minutter etter det ble byttet fra ^{12}C til ^{13}C -MeCl. Dette henger sammen med at alkenene dannes fra heksaMB, pentaMB, etc. og det vil sannsynligvis ta lengre tid før alkenene oppnår det samme ^{13}C -innholdet.

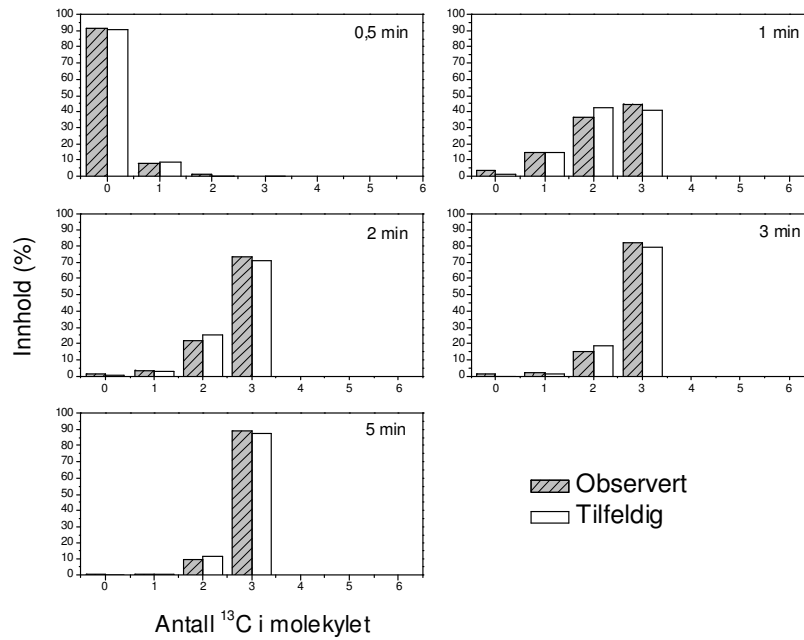
Figur 5-57 til figur 5-63 viser utviklingen i ^{13}C -innholdet til produktene over tid. Resultatene viser at antall ^{13}C -atomer øker jevnt for alle produktene. 5 minutter etter byttet mellom ^{12}C og ^{13}C er mer enn 80 % av alle karbonatomene i produktene merket med ^{13}C . Fordelingen er tilnærmet tilfeldig, men det er stort sett litt høyere innhold for de observerte verdiene.



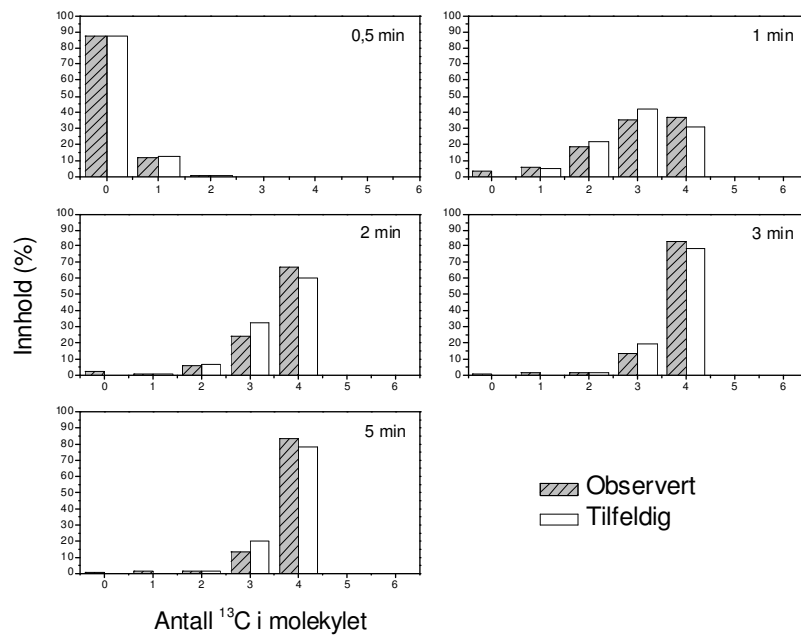
Figur 5-57 Utviklingen i innhold av ^{13}C i eten etter 0,5-5 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



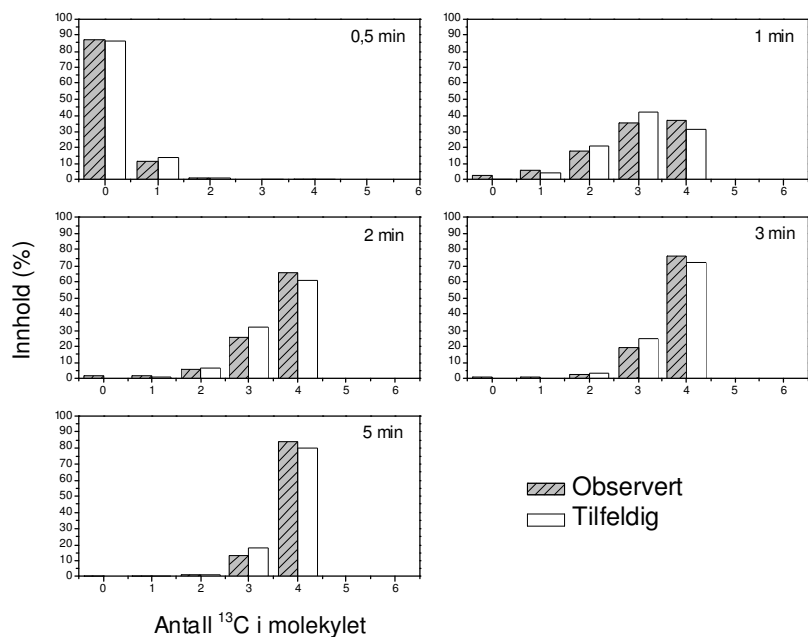
Figur 5-58 Utviklingen i innhold av ^{13}C i propan etter 0,5-5 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



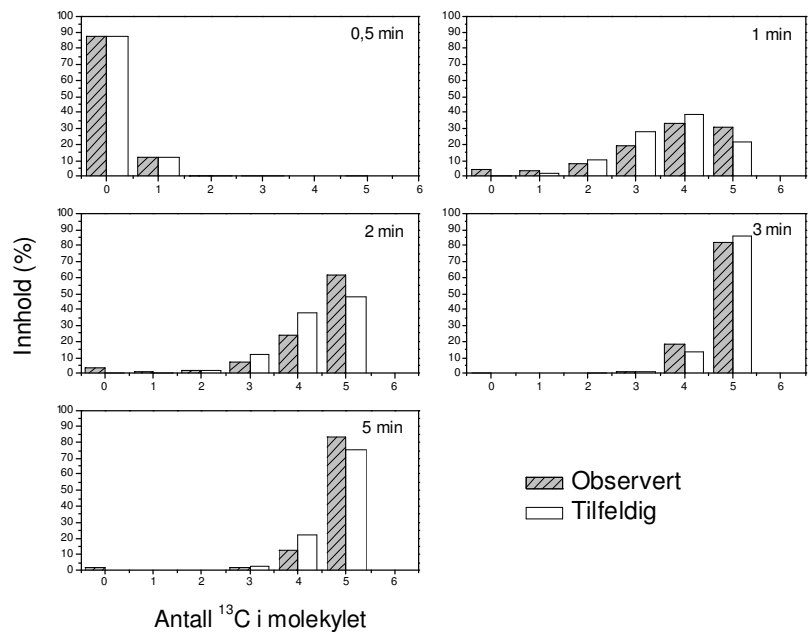
Figur 5-59 Utviklingen i innhold av ^{13}C i propen etter 0,5-5 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



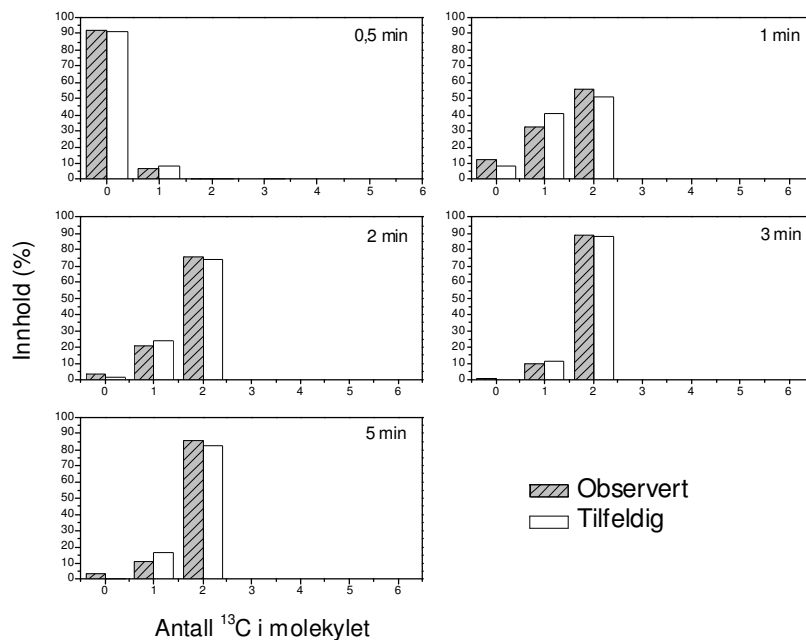
Figur 5-60 Utviklingen i innhold av ^{13}C i 1-buten etter 0,5-5 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 5-61 Utviklingen i innhold av ^{13}C i cis-2-buten etter 0,5-5 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 5-62 Utviklingen i innhold av ^{13}C i 2-metyl-1-buten etter 0,5-5 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 5-63 Utviklingen i innhold av ^{13}C i etylklorid etter 0,5-5 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling

5.8.1 Oppsummering av isotopmerkingsforsøk

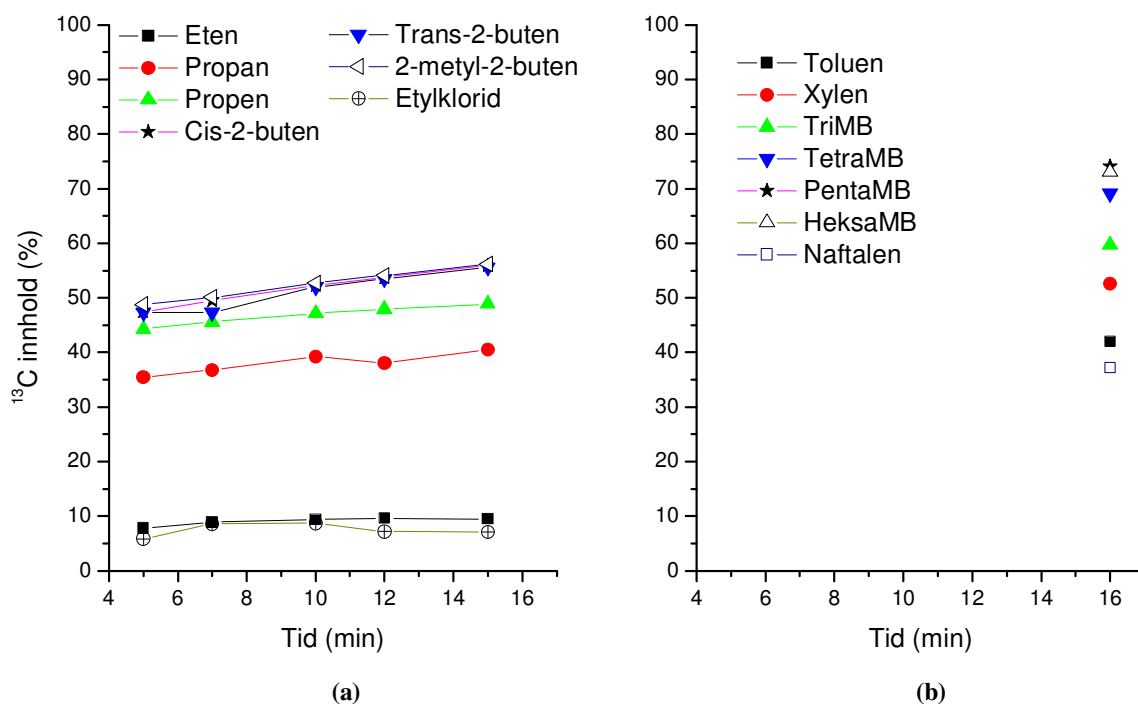
Isotopmerkingsforsøk utført over H-SAPO-34 viser at etter byttet mellom ^{12}C -MeCl og ^{13}C -MeCl, inneholder alkenene en stor del ^{13}C . Fra figur 5-56 (a) har alle alkener med unntak av metylbuten har samme ^{13}C -innhold. Dette er i overensstemmelse med tilsvarende forsøk utført ved MTH-prosessen [83], og tyder på enten 1) full *scrambling* ved reaksjoner mellom produktene før de diffunderer ut, 2) alle produktene dannes fra de samme isotop-scramblede mellomproduktene, eller at både 1) og 2) er gyldige.

For metylbenzenene øker ^{13}C -innholdet med økende mengde metylgrupper på den aromatiske ringen. Den samme rekkefølgen av stigende ^{13}C -innhold ved økende antall metylgrupper i aromaten etter $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -byttet, med unntak av xylen og triMB (figur 5-56), er rapportert tidligere av Arstad og Kolboe [45] og Hereijgers *et al.* [83]. I artiklene ble forsøkene utført over samme katalysator H-SAPO-34, men ved MTH-prosessen. Dette viser at prosessene MeXTH og MTH har flere likheter i reaksjonsmekanismen, og at heksaMB er det mest aktive mellomproduktet i mekanismen. Hereijgers *et al.* viste at heksaMB hadde høyere ^{13}C -innhold enn alkenene, men Arstad og Kolboe viste det motsatte. En mulig forklaring på forskjellen,

foreslått av Hereijgers *et al.* kan være at Arstad og Kolboe byttet til ^{13}C -MeOH mens aktiviteten var synkende, og derfor kan deler av katalysatoren allerede vært tilstoppet av koks.

5.9 Koføde av eten og isotopmerket MeCl

Forsøk med koføding av ^{12}C -eten og ^{13}C -MeCl ble utført på H-SAPO-34 (MHN93(1 μm)) ved 400°C. Temperaturen ble valgt slik at forsøket var sammenlignbart med isotopmerkingsforsøket. Katalysatoren har maksimal omsetning etter 13 minutter, sett fra figur 5-14 i kapittel 5.2. Et mål med dette forsøket var å studere om eten ville inhibere omsetningen av MeCl siden eten har høyere protonaffinitet. Det var også ønskelig å finne isotopsammensetningen i produktene fra reaksjonen.



Figur 5-64 Resultatene fra forsøk med koføding av ^{12}C -eten og ^{13}C -MeCl over H-SAPO-34 (MHN93(1 μm)), der (a) viser ^{13}C -fordelingen til produktene, og (b) viser ^{13}C -fordelingen til koksen (OVS 80)

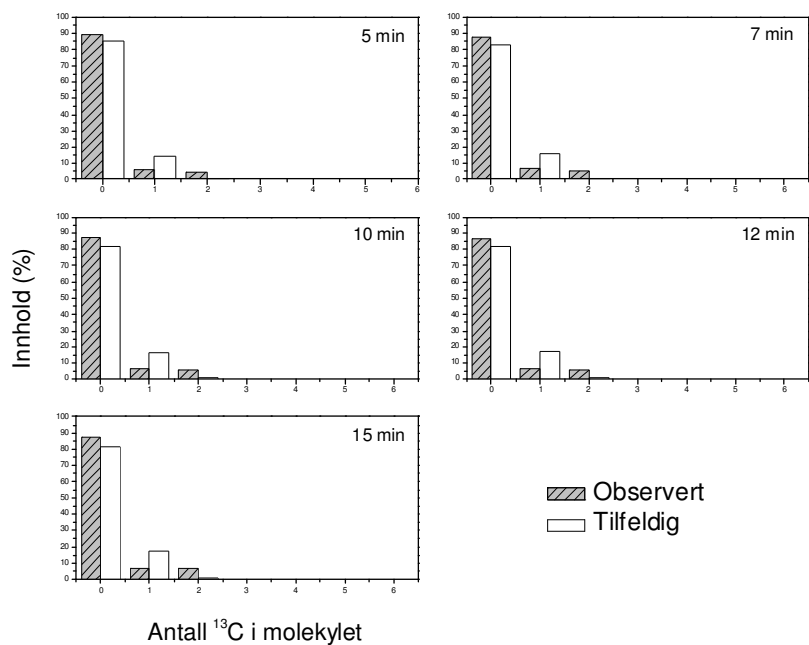
Figur 5-64 (a) viser ^{13}C -fordelingen til produktene etter 5-15 minutter, og ^{13}C -innholdet i alle alkenene øker med tiden. Butenene (trans-2-buten, cis-2-buten og 2-metyl-2-buten) har det høyeste ^{13}C -innholdet (47-56 %), fulgt av propen (44-49 %) og propan (35-40 %). Det laveste ^{13}C -innholdet har eten (7-9 %) og etylklorid (6-7 %). Det lave ^{13}C -innholdet i eten skyldes at

det hele tiden tilføres ^{12}C -eten i føden. Etylklorid dannes mest sannsynlig fra hydroklorering av eten, og har derfor et lavt ^{13}C -innhold. Det observeres at propan har også et lavere ^{13}C -innhold sammenlignet med alkenene. Propen ligger også litt lavere sammenlignet med resten av alkenene, og det kan tyde på at propen i større grad dannes fra eten enn det resten av alkenene gjør.

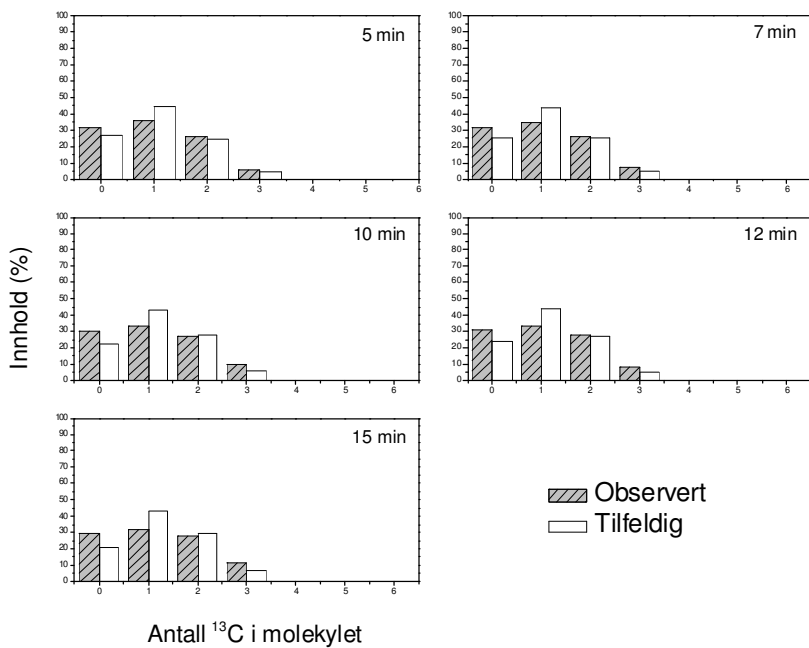
Figur 5-64 (b) viser ^{13}C -fordelingen til koksen som bygges opp inne i strukturen til H-SAPO-34. Det ble kun utført en analyse an koksen, og dette var ett minutt etter den siste analysen av gassfasen. PentaMB har det høyeste innholdet av ^{13}C (74 %), fulgt av heksaMB (73 %), tetraMB (69 %), triMB (59 %), xylen (53 %), toluen (42 %) og naftalen (38 %). Dette er omtrent det samme stigende ^{13}C -innholdet som ble observert ved isotopmerkingsforsøket, men heksaMB ligger her lavere enn pentaMB. Dermed øker ^{13}C -innholdet med økende mengde metylgrupper på de aromatiske ringene, med unntak av heksaMB.

Etter 5 minutter er omsetningen av MeCl er 28 %, og netto omsetning av eten var 33 %. Sammenlignet med forsøk der kun MeCl og He ble tilført, er omsetningen 2 % høyere. Eten omsettes i relativt stor grad til hydrokarboner, men senker ikke omsetningen av MeCl.

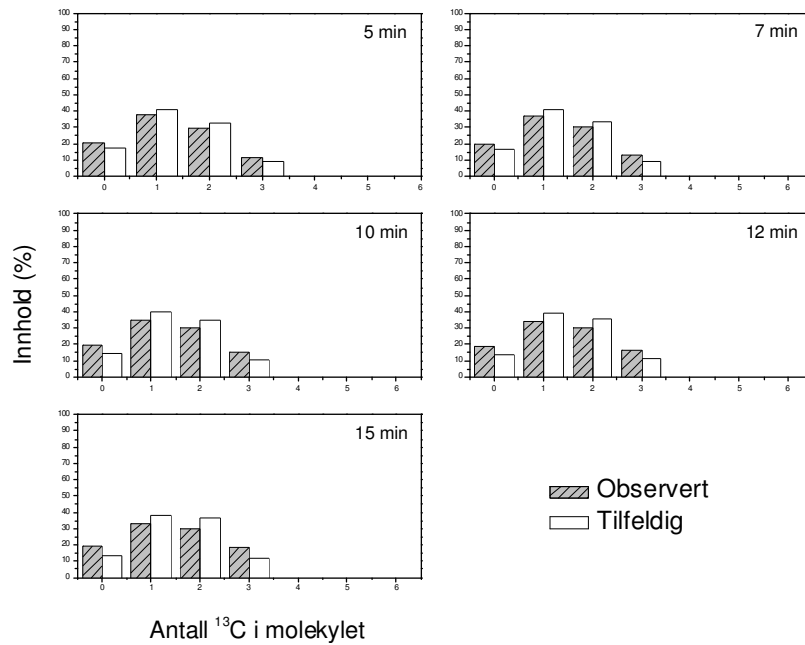
Figur 5-65 til figur 5-71 viser fordelingen av antall ^{13}C -atomer i produktene over tid. Alle produktene utenom eten og etylklorid viser en tilnærmet tilfeldig fordeling. Fordelingen fra fem minutter og utover endres nesten ikke for produktene. Figur 5-65 viser fordelingen til eten. Gjennom hele forsøket inneholder nesten 90 % av atomene i molekylet ingen ^{13}C -atomer. Utviklingen til alkenene i figur 5-67 til figur 5-70 viser at den tilfeldige fordelingen endres lite mellom 5 og 15 minutter, og den observerte fordelingen ligger stort sett litt under den tilfeldige fordelingen. Propen har den høyeste prosentandelen av molekyler med ingen ^{13}C -atomer, og er omtrent 20 % gjennom hele forsøket. For resten av alkenene observeres det under 10 % av molekylene med ingen ^{13}C -atomer.



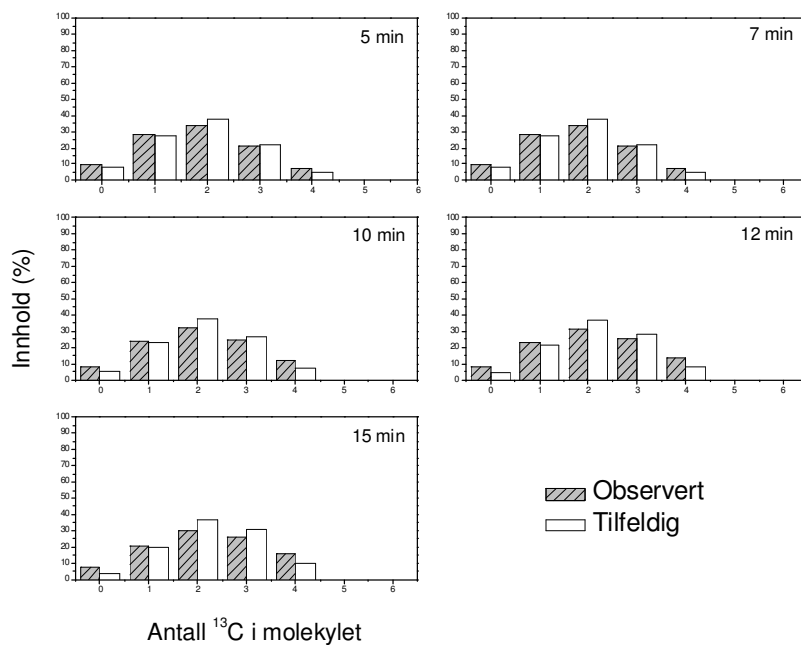
Figur 5-65 Utviklingen i innhold av ¹³C i eten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



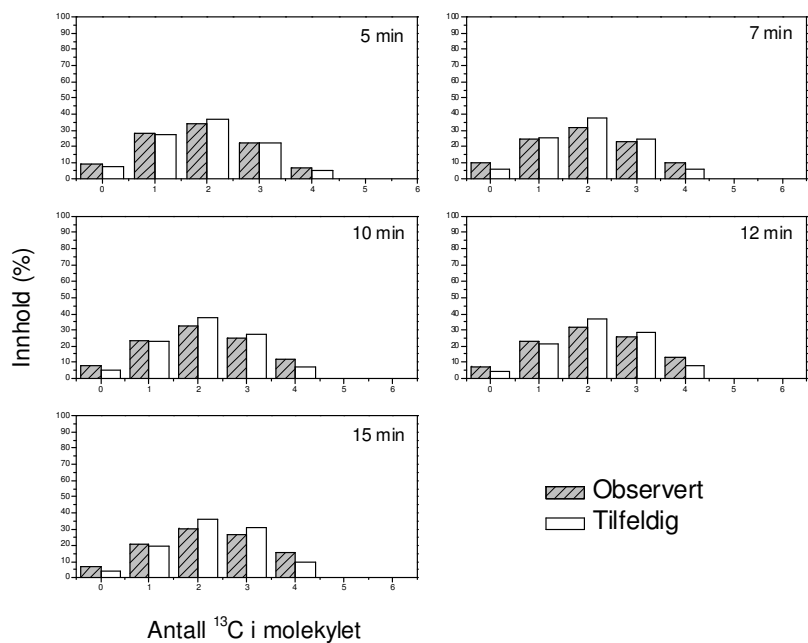
Figur 5-66 Utviklingen i innhold av ¹³C i propan etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



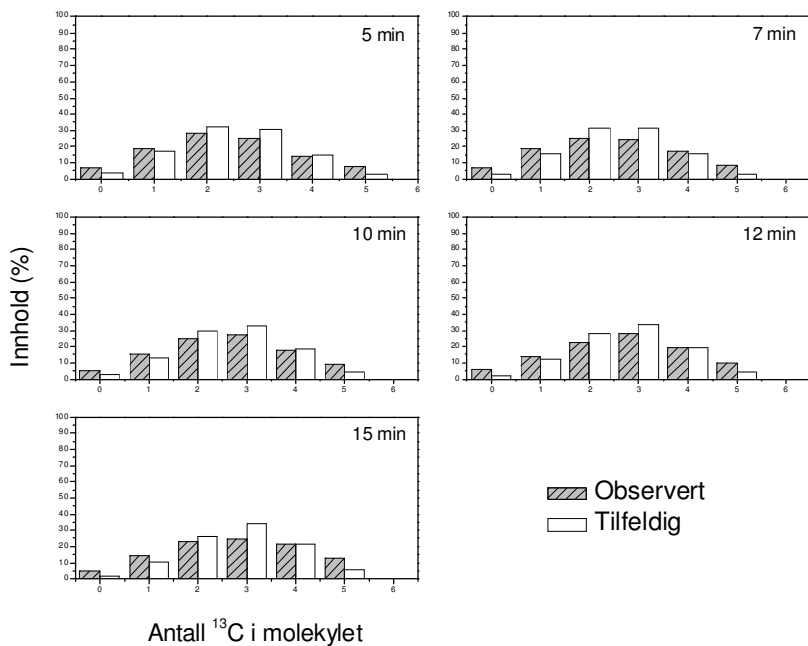
Figur 5-67 Utviklingen i innhold av ^{13}C i propen etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



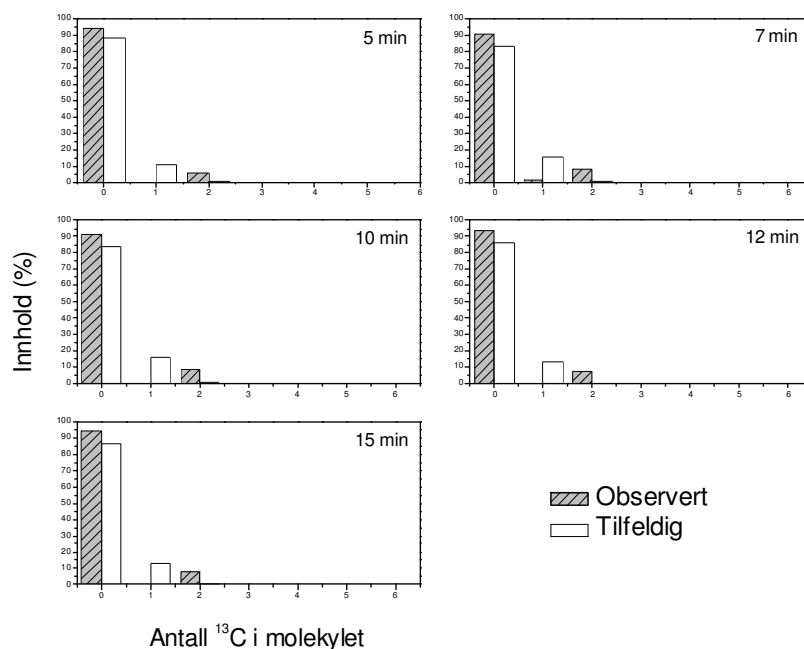
Figur 5-68 Utviklingen i innhold av ^{13}C i trans-2-buten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 5-69 Utviklingen i innhold av ^{13}C i cis-2-buten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 5-70 Utviklingen i innhold av ^{13}C i 2-metyl-2-buten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling

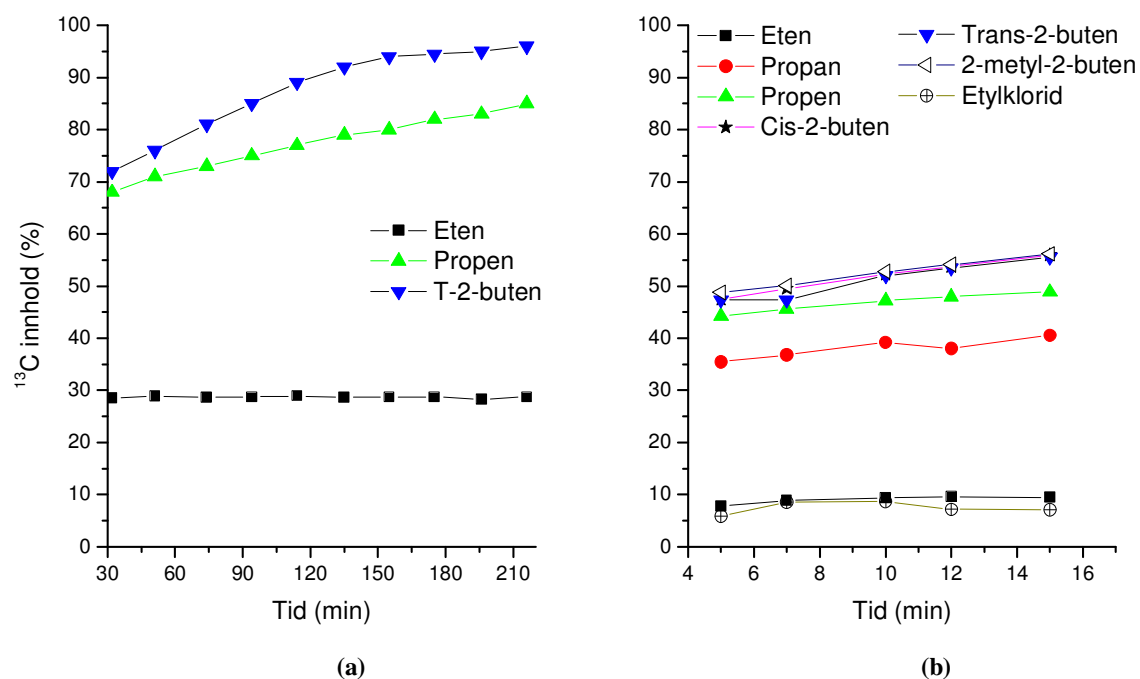


Figur 5-71 Utviklingen i innhold av ^{13}C i etylklorid etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling

5.9.1 Oppsummering av koføding med eten

Forsøk med koføding av ^{12}C -eten og ^{13}C -MeCl viser at alle alkenene utenom eten har omtrent det samme ^{13}C -innholdet. Dette viser at eten er lite reaktiv i prosessen, og samsvarer med tidligere resultater av Dahl og Kolboe [43] med MTO. De utførte koføde-forsøk over H-SAPO-34 med ^{13}C -MeOH og ^{12}C -etanol, som hurtig ble omdannet til eten. De fant at propen og butenene i produktene for det meste ble dannet fra MeOH, og inneholdt en stor andel ^{13}C . Eten inneholdt hovedsakelig kun ^{12}C eller kun ^{13}C . Figur 5-72 (a) viser ^{13}C -innholdet de fant i produktene ved 400°C . Trans-2-buten har det høyeste ^{13}C -innholdet, fulgt av propen. Eten inneholdt lite ^{13}C og forfatterne forklarte det med at en stor del forlot reaktoren uten å ha reagert fordi eten var lite reaktiv i prosessen. Ved å sammenligne resultatene fra denne oppgaven med resultatene til Dahl og Kolboe, observeres det også i figur 5-72 (b), en stor forskjell i ^{13}C -innhold mellom eten og propen/butener. En forskjell fra artikkelen er at alkenene i denne oppgaven har et lavere ^{13}C -innhold, og henger sammen med at omsetningen i denne oppgaven er langt lavere, i tillegg til at tiden analysene ble utført er forskjellig fra artikkelen. Det tyder på at både ved MTH og MeXTH er eten lite reaktiv. Omsetning av MeCl

var for Dahl og Kolboe var 100 %, og ble avsluttet da den var 99 %. Til sammenligning var omsetning av MeCl 28 %, og netto omsetning av eten var 33 % i denne oppgaven.



Figur 5-72 Sammenligning av (a) resultatene til Dahl og Kolboe ved å koføde ^{12}C -eten og ^{13}C -MeOH over H-SAPO-34 (dataene er hentet fra [43]) og (b) resultatene fra denne oppgaven ved koføding av ^{12}C -eten og ^{13}C -MeCl over H-SAPO-34 (MHN93(1 μm)). Merk ulik skala på tiden i grafene

Dahl og Kolboe fant ^{13}C -fordelinger i propen og butenene som var tilnærmet tilfeldige ved alle testede tider. Det ble antatt at da katalysatoren var svært aktiv, ble MeOH omdannet til hydrokarboner på overflaten av katalysator-sjiktet i reaktoren. I resten av sjiktet foregikk kun mellomreaksjoner av hydrokarboner, som gav *scrambling* av ^{12}C og ^{13}C i produktene. Det samme er funnet for MeXTH, og det er full scrambling i alkenene. Propen og butenene i figur 5-67 til figur 5-70 viser en tilnærmet tilfeldig fordeling. Kun eten og etylklorid inneholder en stor andel ^{12}C i molekylene mellom 5-15 minutter.

HekaMB og pentaMB i denne oppgaven viser det høyeste ^{13}C -innholdet, som viser at de er de mest aktive mellomproduktene i katalysatoren. Sammenlignet med isotopmerkingsforsøket, der heksaMB hele tiden hadde et høyere ^{13}C -innhold enn pentaMB, var det antatt at heksaMB skulle ha et høyere ^{13}C -innhold også ved koføding, men det viser seg at heksaMB ligger 1 % under pentaMB etter 16 minutter. En mulig forklaring kan være at heksaMB reagerer med eten i høyere grad enn pentaMB, som gir heksaMB et lavere ^{13}C -innhold.

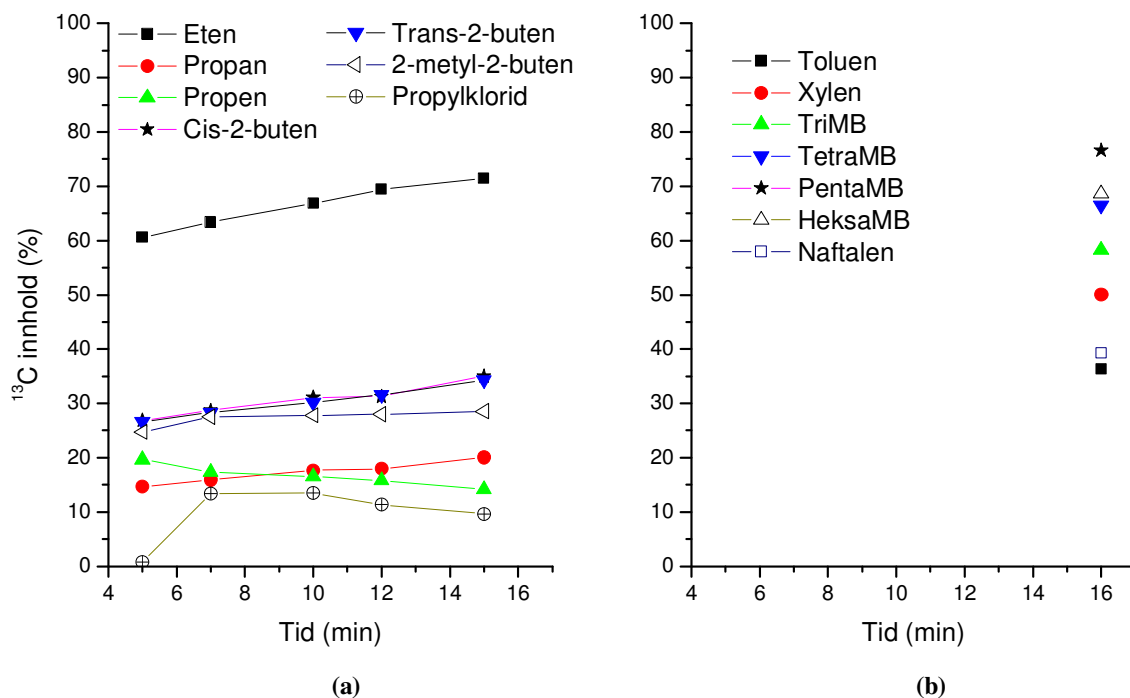
Siden det ikke er en likevekt mellom mengden alkenene og aromater, tyder det på at det mest sannsynlig skjer to prosesser samtidig. En der alkenene spaltes av fra heksaMB, pentaMB etc., og en der metylering og oligomerisering av alkenene fører til større molekyler som til slutt krakkes til mindre alkenene. Dette kan være grunnen til at alkenene har mindre ^{13}C -innhold sammenlignet med polymetylbenzenene. Det er en stor forskjell i ^{13}C -innholdet i eten sammenlignet med resten av alkenene, og en av grunnene til dette er at eten er et lite sannsynlig produkt fra krakking. Ved krakking av okten over zeolitt Y ved 350°C var utbyttet av propen og butener 14 og 33 ganger høyere enn utbyttet fra eten [90]. Omsetningen av MeCl ved koføding av eten ble ikke endret fra forsøk utført kun med MeCl som reaktant, selv om omsetningen av eten var 33 %. Dette viser at eten ikke inhiberer omsetningen av MeCl over H-SAPO-34. Produktene hadde ved koføding et lavere ^{13}C -innhold sammenlignet med isotopmerkings-forsøket, og viser at eten sannsynligvis omdannes til produkter ved metylering og oligomerisering. Dette kan være grunnen til det lave innholdet av ^{13}C i alle produktene ved koføding.

5.10 Koføde av propen og isotopmerket MeCl

Forsøk med koføding av ^{12}C -propen og ^{13}C -MeCl ble utført på H-SAPO-34 (MHN93(1 μm)) ved 400°C . Et mål med forsøket var å studere om propen, som har høyere protonaffinitet enn eten, ville inhibere omsetningen av MeCl i større grad til tross for en større kinetisk diameter enn både eten og MeCl. Tabell 4-3 i kapittel 4.4 viser protonaffinitetene og kinetisk diameter til MeCl, eten og propen.

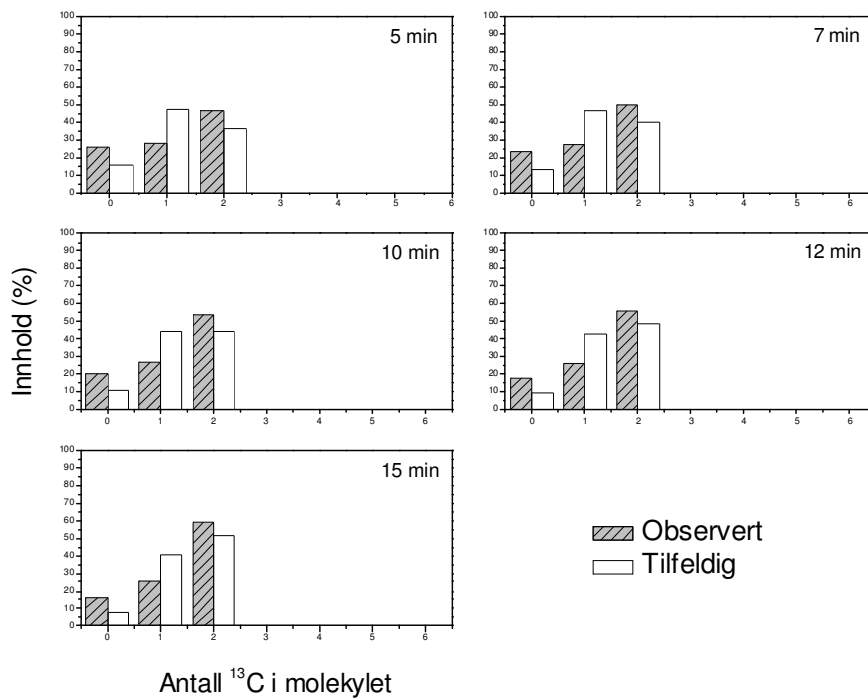
Figur 5-73 (a) ^{13}C -fordelingen til produktene. Til motsetning fra forsøket med koføding av eten og isotopmerket MeCl, har eten det høyeste ^{13}C -innholdet (60-71 %), fulgt av t-2-buten og 2-metyl-2-buten (26-35 %), og 2-metyl-2-buten (25-29 %). Propen minker i ^{13}C -innholdet over tid (20-14 %), og en lik oppførsel observeres for propylklorid, som ser ut til å dannes først etter 5 minutter og minker da fra 13 % til 9 % ^{13}C i molekylet. Propylklorid dannes mest sannsynlig fra hydroklorering av propen, og de to forbindelsene har omtrent det samme ^{13}C -innholdet. Figur 5-73 (b) viser ^{13}C -fordelingen til koksen som bygges opp inne i strukturen til H-SAPO-34. PentaMB har det høyeste innholdet av ^{13}C (77 %), fulgt av heksaMB (69 %), tetraMB (67 %), triMB (58 %), xylen (50 %), naftalen (39 %) og toluen (36 %).

Sammenlignet med koføding-forsøket med eten har heksaMB har et lavere ^{13}C -innhold, men pentaMB viser et høyere innhold. En forklaring på dette kan være at heksaMB i større grad enn pentaMB, reagerer med propen i *hydrocarbon pool*-mekanismen.

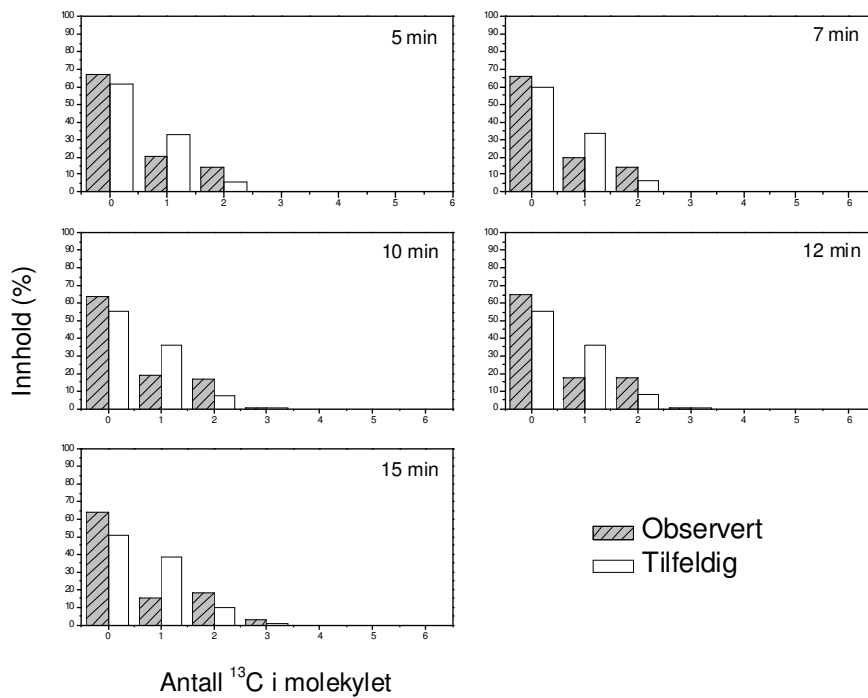


Figur 5-73 Resultatene fra forsøk med koføding av ^{12}C -proen og ^{13}C -MeCl over H-SAPO-34 (MHN93(1 μm)), der (a) viser ^{13}C -fordelingen til produktene, og (b) viser ^{13}C -fordelingen til koksen (OVS 81)

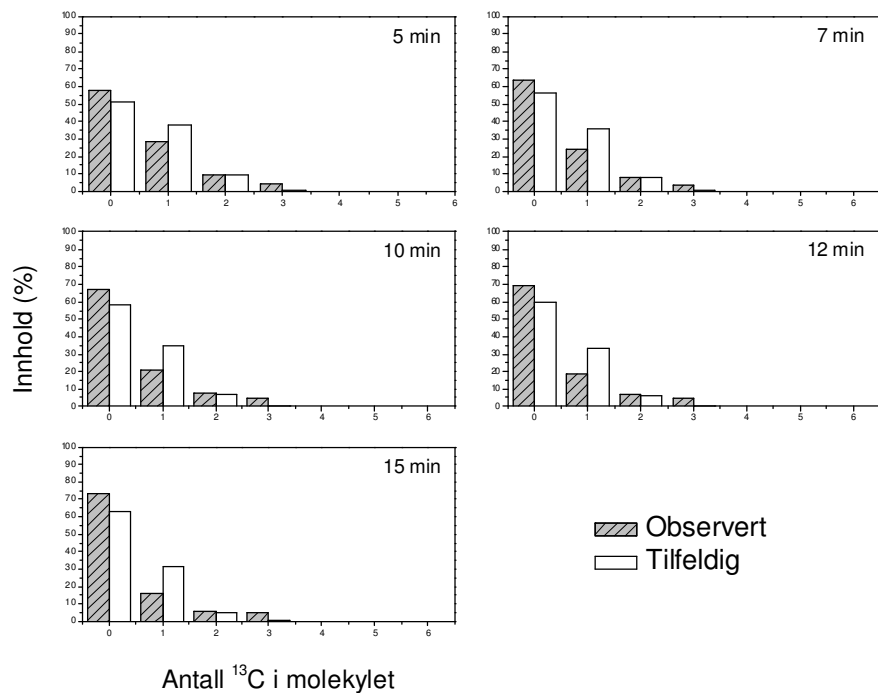
Netto omsetning av propen etter 5 minutter er 66 %, og er 31 % høyere enn netto omsetning til MeCl som er 35 % ved samme tidspunkt. Sammenlignet med koføding med eten som hadde 33 % netto omsatt eten og 28 % omsatt MeCl, omsettes propen i mye større grad enn eten over H-SAPO-34.



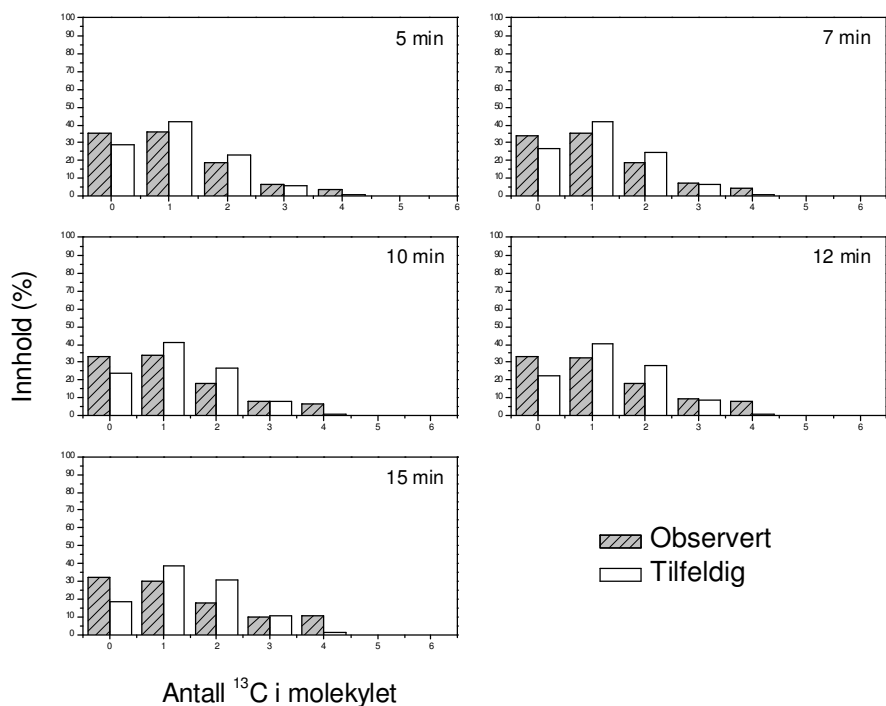
Figur 5-74 Utviklingen i innhold av ^{13}C i eten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



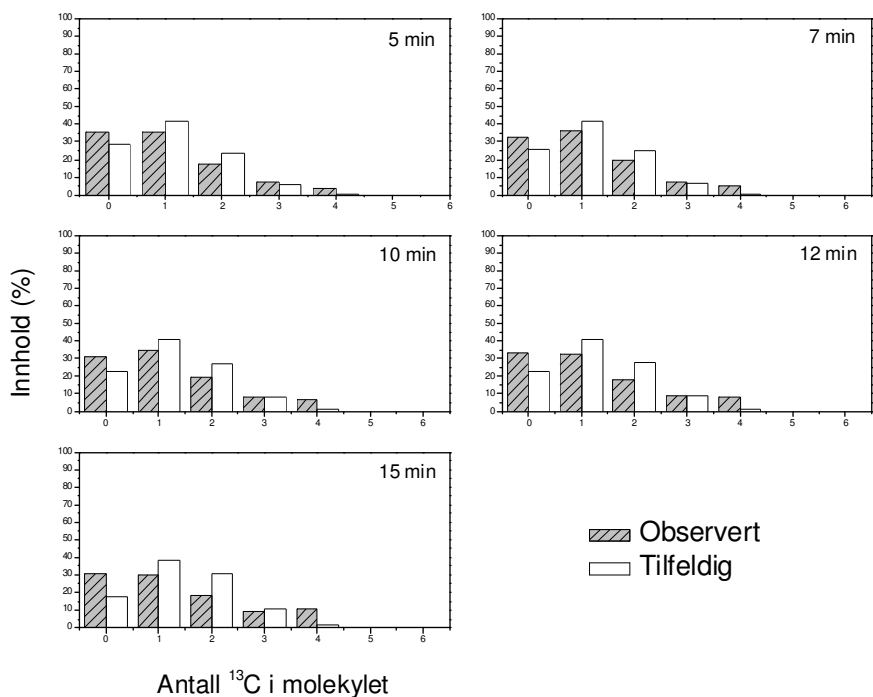
Figur 5-75 Utviklingen i innhold av ^{13}C i propan etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



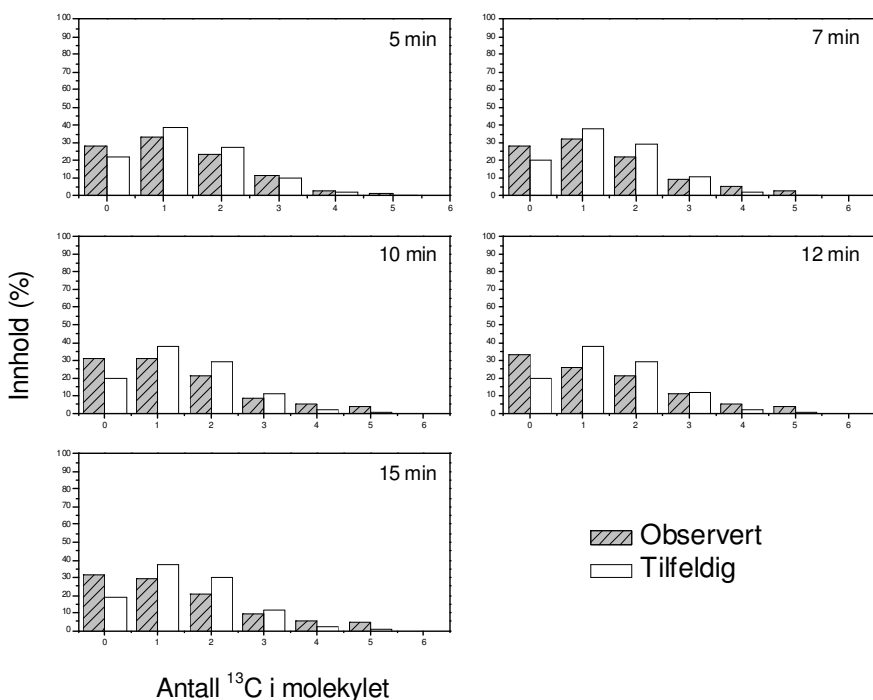
Figur 5-76 Utviklingen i innhold av ^{13}C i propen etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



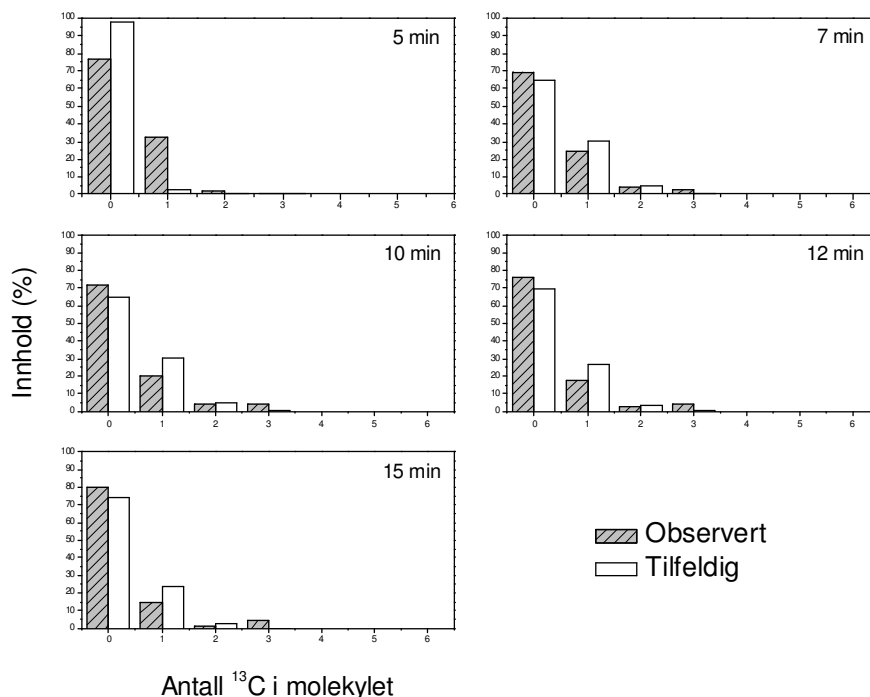
Figur 5-77 Utviklingen i innhold av ^{13}C i trans-2-buten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 5-78 Utviklingen i innhold av ^{13}C i cis-2-buten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



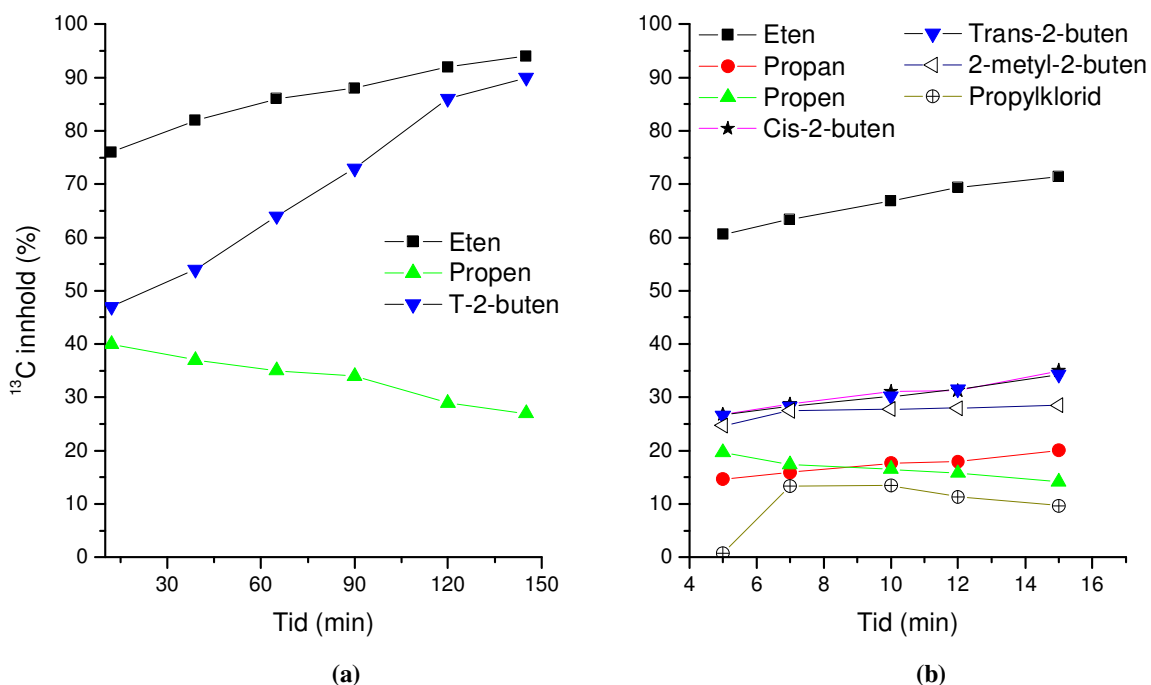
Figur 5-79 Utviklingen i innhold av ^{13}C i 2-metyl-2-buten etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 5-80 Utviklingen i innhold av ^{13}C i propylklorid etter 5-15 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling

5.10.1 Oppsummering av koføding med propen

Dahl og Kolboe [44] utførte i 1996 koføding-forsøk med ^{12}C -propanol, som raskt ble omdannet til propen, og ^{13}C -MeOH. Resultatene fra artikkelen vises i figur 5-81 (a). De fant at eten og butenene inneholdt mye ^{13}C , og hovedsakelig ble dannet fra MeOH. Propen bestod for det meste av kun ^{12}C eller kun ^{13}C . På grunn av fraværet av isotopisk *scramblede* propenmolekyler konkluderte forfatterne med at propen var mye mindre aktiv over H-SAPO-34 enn MeOH. Ved å sammenligne resultatene fra denne oppgaven med artikkelen observeres det for MeXTH flere likheter med MTH. Eten har det høyeste ^{13}C -innholdet, fulgt av butenene. Propen har et lavt innhold av ^{13}C og synker på samme måte som for MTH gjennom hele forsøket. Etter hvert som det bygges opp koks i strukturen vil mest sannsynlig propen få mindre plass til å diffundere inn til tønnene og reagere. En forskjell fra arbeidet til Dahl og Kolboe er at propen i denne oppgaven er isotopisk *scramblet*. Figur 5-76 viser at etter 5 minutter inneholder nesten 30 % av propenmolekylene ett ^{13}C -atom, omtrent 10 % inneholder to ^{13}C -atomer, og 5 % har bare ^{13}C i molekylet. Ved 7 - 15 minutter observeres den samme *scramblingen* av ^{13}C -atomer i propen. Det tyder på at propen er mer aktiv i MeXTH enn MTH.



Figur 5-81 Sammenligning av (a) resultatene til Dahl og Kolboe ved å koføde ^{12}C -propen og ^{13}C -MeOH over H-SAPO-34 (dataene er hentet fra [44]) og (b) resultatene fra denne oppgaven ved koføding av ^{12}C -propen og ^{13}C -MeCl over H-SAPO-34

Netto omsetning av propen etter 5 minutter er 66 %, og er 31 % høyere enn netto omsetning til MeCl som er 35 % ved samme tidspunkt. Sammenlignet med koføding med eten som hadde 33 % netto omsatt eten og 28 % omsatt MeCl, omsettes propen i mye større grad enn eten over H-SAPO-34. Til tross for dette senkes ikke omsetningen av MeCl ved koføding-forsøkene, og viser at hovedproduktene ikke inhiberer omsetningen av MeCl. En mulig forklaring kan være at det er lav dekningsgrad av reaktanten i utgangspunktet, og at MeCl derfor ikke påvirkes av et høyere partialtrykk av eten og propen.

5.11 Videre arbeid

Både på grunn av problemer med instrumenter underveis, og reproduserbarhetsproblemene var det flere forsøk og analyser som ikke ble gjennomført. Derfor er det flere ting som er interessant å studere videre:

- 1) Koksavbrenning ved bruk av TG ved alle testede temperaturer for H-SAPO-34 og H-SSZ-13, både ved høyt og lavt partialtrykk. Dette kan sammenlignes med koksanalysene, og viser hvilke av katalysatorene som inneholder størst prosentandel koks.
- 2) Oppløsning av katalysatorene H-SAPO-34 og H-SSZ-13 etter kortere tider, for å se utviklingen i koksen i katalysatorene over tid, og kvantifisering av mengden koks fra GC-MS-analysene.
- 3) Utføre regenereringsforsøk uten å fortynne katalysatoren og karakterisere (spesielt med BET) og sammenligne med resultatene i denne oppgaven.
- 4) Isotopmerkingsforsøk over H-SSZ-13 for å se utviklingen i ^{13}C -innholdet til produktene i gassfase og koksen, og sammenligne med H-SAPO-34.
- 5) Koføde-forsøk med ^{12}C -eten/propen og ^{13}C -MeCl over H-SSZ-13 for å sjekke om produktene har en inhiberende virkning på omsetningen av MeCl.
- 6) Karakterisering av H-SAPO-34 og H-SSZ-13 i FTIR, der katalysatorene er i nærvær av HCl ved høy temperatur (400-450°C), for å se om det observeres bryting av bindinger i strukturen. Dermed kan dette sammenlignes med arbeidet til Su *et al.* [7].

6 KONKLUSJON

Gjennom dette studiet er H-SAPO-34 og H-SSZ-13 sammenlignet som katalysatorer for MeXTH-prosessen. Begge katalysatorene er sammenlignet ved flere karakteriserings-teknikker, og med hensyn til omsetning, selektivitet, utbytte og koksavsetninger. Det er i tillegg utført regenereringsforsøk av katalysatorene, og effekten ved å endre partikkelstørrelsen og partialtrykket er studert. Effekten av koføding med eten og propen er studert for H-SAPO-34.

Hovedkonklusjonen er at H-SAPO-34 og H-SSZ-13 har flere likheter, men H-SAPO-34 er en bedre katalysator for MeXTH-prosessen. Katalysatoren med den høyeste syrestyrken, H-SSZ-13, nådde tidligere maksimal omsetning, men deaktiverte raskere. Selektiviteten og utbyttet fra reaksjonen var omtrent den samme for begge katalysatorene, men H-SSZ-13 gav langt mer propan i reaksjonen. Ved å øke temperaturen steg selektiviteten mot lette alkener for begge katalysatorene. Koksen viste seg å være hovedsakelig de samme forbindelsene. TetraMB var den mest forekomne av de metylerte benzenforbindelsene for begge katalysatorene. Av de større aromatiske forbindelsene som ble dannet, var det hovedsakelig metylerte naftalenforbindelser og antracen, og den største aromatiske ringen var pyren. Koksen ble forskjøvet mot større forbindelser ved å øke temperaturen. Isotopmerkingsforsøk utført med H-SAPO-34 viste at ^{13}C -innholdet økte med økende mengde metylgrupper på benzenringene, og heksaMB er det mest aktive mellomproduktet inne i katalysatoren.

Produktene fra reaksjonen er omtrent de samme for begge katalysatorene. Hovedsakelig dannes det C_2 og C_3 alkener, og selektiviteten til disse ligger mellom 60-90 % for begge katalysatorene. H-SSZ-13 danner i tillegg til C_2 og C_3 alkener, en vesentlig mengde C_3 alkan. Utbyttet er omtrent helt det samme, med unntak av C_3 alkan for H-SSZ-13. Det som skiller de to katalysatorene mest er omsetningskapasiteten. H-SAPO-34 har langt høyere omsetningskapasitet ved like betingelser.

Det ble testet to batcher av H-SSZ-13 med forskjellig krystallstørrelse. De to batchene oppførte seg omtrent helt likt, men den med de minste partiklene gav høyest omsetningskapasitet. Dette viser at det er hovedsakelig den ytre delen av krystallene som er

aktiv, og store krystaller får diffusjonsbegrensninger etter hvert som katalysatoren deaktiveres.

Regenereringsforsøk viser at begge katalysatorene gir omtrent den samme omsetningen, produktselektiviteten og omsetningskapasiteten. Både pulver XRD og FTIR viser at krystalliniteten er like høy etter regenerering, men en liten økning i ekstra-nettverks-Al observeres for H-SSZ-13.

Ved å endre partialtrykket til MeCl ble omsetningskapasiteten til H-SAPO-34 redusert betraktelig, og dette var som forventet. For H-SSZ-13 derimot ble det observert at ved å senke partialtrykket, økte omsetningskapasiteten ved alle testede temperaturer. Dette var et uventet resultat, og en forklaring kan være at enten bygger det seg opp koks svært hurtig i H-SSZ-13 ved høyt partialtrykk. En annen mulighet er at C₂ og C₃ alkener har en inhiberende virkning på H-SSZ-13. Resultatene fra forsøkene med koføding viste at eten og propen ikke inhiberer reaksjonen for H-SAPO-34, til tross for at produktene har en høyere protonaffinitet sammenlignet med MeCl.

7 VEDLEGG

A. Prøveoversikt

- Alle forsøkene er utført med 100 (± 1) mg katalysator.
- OVS 47-70 ble fortynnet 1:1 med glasspartikler som var av samme størrelse som katalysatorpartiklene.
- Total fødehastighet er inkludert inertgass (He).

Tabell 7-1 Prøveoversikt og betingelser for katalytiske forsøk i denne oppgaven

Forsøk nr.	Type katalysator	Katalysator batch	Temp. (°C)	P_{CH_3Cl} (mbar)	Total fødehastighet (ml/min)	WHSV (g g ⁻¹ h ⁻¹)	Varighet (timer)
OVS 1	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	655	14,5	11,7	2
OVS 2	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	655	14,5	11,7	5
OVS 3	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	655	14,5	11,7	5
OVS 4	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	375	655	14,5	11,7	5
OVS 5	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	350	655	14,5	11,7	5
OVS 6	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	450	655	14,5	11,7	5
OVS 7	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	425	655	14,5	11,7	5
OVS 8	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	655	14,5	11,7	5
OVS 9	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	655	14,5	11,7	2
OVS 10	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	646	14,7	11,7	5
OVS 11	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	642	14,8	11,7	2,5
OVS 12	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	651	14,6	11,7	4,5
OVS 13	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	646	14,7	11,7	4
OVS 14	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	655	14,5	11,7	3
OVS 15	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	651	14,6	11,7	4
OVS 16	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	375	651	14,6	11,7	5
OVS 17	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	350	651	14,6	11,7	5
OVS 18	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	450	638	14,9	11,7	5
OVS 19	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	350	651	14,6	11,7	5
OVS 20	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	425	655	14,5	11,7	5
OVS 21	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	425	633	15,0	11,7	5
OVS 22	H-SSZ-13	EAE52 (0,5µm)	400	633	15,0	11,7	5
OVS 23	H-SSZ-13	EAE52 (0,5µm)	350	655	14,5	11,7	5
OVS 24	H-SSZ-13	EAE52 (0,5µm)	375	651	14,6	11,7	5
OVS 25	H-SSZ-13	EAE52 (0,5µm)	325	655	14,5	11,7	5
OVS 26	H-SAPO-34	ABA217 (1µm)	400	655	14,5	11,7	4
OVS 27	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	400	660	14,4	11,7	5
OVS 28	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	375	642	14,8	11,7	5
OVS 29	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	350	655	14,5	11,7	1
OVS 30	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	350	642	14,8	11,7	5
OVS 31	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	400	100	15,0	1,8	5
OVS 32	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	375	100	15,0	1,8	5

OVS 33	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	350	100	15,0	1,8	5
OVS 34	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 35	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	15,0	1,8	5
OVS 36	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	375	100	15,2	1,8	5
OVS 37	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	14,7	1,8	16
OVS 38	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	375	100	14,7	1,8	16
OVS 39	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	14,7	1,8	5
OVS 40	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	14,5	1,8	16
OVS 41	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	14,7	1,8	16
OVS 42	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	14,7	1,8	16
OVS 43	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	14,7	1,8	5
OVS 44	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	655	14,5	11,7	5
OVS 45	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	655	14,5	11,7	5
OVS 46	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 47	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	655	14,5	11,7	5
OVS 48	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	100	14,7	1,8	5
OVS 49	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 50	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 51	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	350	655	14,5	11,7	5
OVS 52	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	375	655	14,5	11,7	5
OVS 53	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	350	651	14,6	11,7	5
OVS 54	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	375	655	14,5	11,7	5
OVS 55	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	375	655	14,5	11,7	5
OVS 56	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	646	14,7	11,7	5
OVS 57	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	2
OVS 58	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	375	613	15,5	11,7	5
OVS 59	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	646	14,7	11,7	2,5
OVS 60	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	646	14,7	11,7	2,5
OVS 61	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 62	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 63	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 64	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 65	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 66	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 67	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 68	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 69	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 70	H-SSZ-13	EAE108 (3µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 71	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 72	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 73	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 74	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 75	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 76	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 77	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 78	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 79	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	651	14,6	11,7	5
OVS 80	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	495	20,2	11,7	5
OVS 81	H-SAPO-34	MHN93 (1µm)	400	546	18,3	11,7	5

B. Oversikt over synteser

Tabell 7-2 Oversikt over synteser, der syntesebetingelsene er gitt i molare mengder

Batch nr.	Type katalysator	NaOH	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	TMAda-OH	Tid (dager)	Temperatur (°C)
OVS 501	H-SSZ-13	5	2,68	100	2200	10	4	160
OVS 507	H-SSZ-13	5	2,68	100	2200	10	4	160
OVS 512	H-SSZ-13	5	2,68	100	2200	10	4	160
OVS 513	H-SSZ-13	5	2,68	100	2200	10	4	160
OVS 514	H-SSZ-13	5	2,68	100	2200	10	4	160

Syntese av H-SAPO-34

H-SAPO-34 ble syntetisert ved å modifisere Eksempel 35 i [80]. Molar komposisjon av gelen var P₂O₅ : Al₂O₃ : 0.1 SiO₂ : 0.4 TEAOH : 15.7 H₂O. Orto-fosforsyre (15.4 g, 85 %, Merck) og vann (38.7 g) ble blandet før tilsetning av aluminium isopropoksid (27.2 g, Aldrich) og Ludox LS-40 (4.0 g, Sigma-Aldrich). Blandingen ble rørt i 10 minutter mellom hver tilsetning. Templatet, tetraetylammoniumhydroksid (TEAOH, 49.2 g, 35 %, Aldrich) ble tilsatt og gelen ble satt til røring i 24 timer. Deretter ble gelen overført til en teflonliner og varmet under rotasjonsrøring ved 200°C i 3 dager. Krystallene ble vasket med destillert vann, sentrifugert og tørket over natten ved 100°C. Materialet ble kalsinert i luft ved 550°C i 6 timer.

C. Beregning av WHSV (Weight Hourly Space Velocity)

Utregning av høy WHSV:

M (MeCl) = 50 g/mol

Total gasstrøm (MeCl + He) = 15 ml/min

Gassstrøm (MeCl) = 9,5 ml/min = 0,0095 L/min = 0,57 L/h

m katalysator = 100mg = 0,1g

$$\left. \begin{array}{l} PV = nRT \\ m = M \cdot n \end{array} \right\} \Rightarrow m_{MeCl} = \frac{PV \cdot M}{RT}$$
$$= \frac{101325 Pa \cdot 0,57 L/h \cdot 50 g/mol}{(8,314 \cdot 10^3 L Pa/mol K) \cdot 298 K}$$
$$m_{MeCl} = 1,17 g h^{-1}$$

$$WHSV = \frac{m (MeCl)}{m (katalysator) \cdot tid} = \frac{1,17}{0,1} g_{MeCl} g_{katalysator}^{-1} h^{-1} = \underline{\underline{11,7 g_{MeCl} g_{katalysator}^{-1} h^{-1}}}$$

Utregning av lav WHSV:

Mm(MeCl) = 50 g/mol

Total gasstrøm (MeCl + He) = 15 ml/min

Gassstrøm (MeCl) = 1,5 ml/min = 0,0015 L/min = 0,09 L/h

M katalysator = 100mg = 0,1g

$$\left. \begin{array}{l} PV = nRT \\ m = M \cdot n \end{array} \right\} \Rightarrow m_{MeCl} = \frac{PV \cdot M}{RT}$$
$$= \frac{101325 Pa \cdot 0,09 L/h \cdot 50 g/mol}{(8,314 \cdot 10^3 L Pa/mol K) \cdot 298 K}$$
$$m_{MeCl} = 0,18 g h^{-1}$$

$$WHSV = \frac{m (MeCl)}{m (katalysator) \cdot tid} = \frac{0,18}{0,1} g_{MeCl} g_{katalysator}^{-1} h^{-1} = \underline{\underline{1,8 g_{MeCl} g_{katalysator}^{-1} h^{-1}}}$$

D. Beregninger basert på resultater fra MS og GC

Ved beregning av omsetningen fra MS-resultatene tas det hensyn til konsentrasjon av reaktantene MeCl og He inn og ut av systemet. Intensiteten av ulike forbindelser fra MS er direkte sammenlignbare med konsentrasjonen. Beregningen av omsetning fra MS er gitt i formel 23.

$$\text{Omsetning (MS)} = \frac{\frac{C_{MeCl\ in}}{C_{He\ in}} - \frac{C_{MeCl\ ut}}{C_{He\ ut}}}{\frac{C_{MeCl\ in}}{C_{He\ in}}} \cdot 100\% \quad (23)$$

Fra GC-resultatene brukes totalarealene fra kromatogrammene for produktene og reaktantene til beregningen av omsetning, selektivitet og utbytte, som vises i formel 24-26.

Omsetning:

$$\text{Omsetning} = \frac{\text{Totalt areal for produkter}}{(\text{Totalt areal for produkter}) + (\text{Totalt areal for reaktant}) \cdot RF} \cdot 100\% \quad (24)$$

RF betyr responsfaktor og er satt til 1,0 i alle forsøkene.

Selektivitet:

$$\text{Selektivitet (C}_x\text{)} = \frac{\text{Areal for et produkt (C}_x\text{)}}{\text{Totalt areal for produktene}} \cdot 100\% \quad (25)$$

Utbytte:

$$\text{Utbytte (C}_x\text{)} = \frac{\text{Areal for et produkt (C}_x\text{)}}{\text{Totalt areal for produktene og reaktanten}} \cdot 100\% \quad (26)$$

Sammenhengen mellom formel 24-26 er gitt i formel 27:

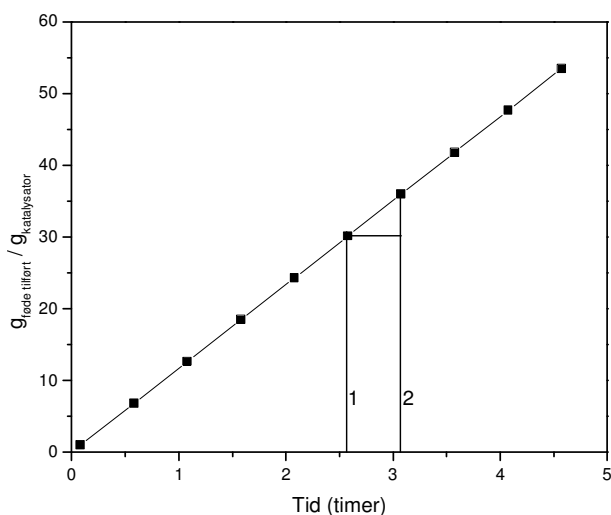
$$\text{Selektivitet (C\%)} = \frac{\text{Utbytte (C\%)} \cdot \text{Omsetning (C\%)}}{100\%} \quad (27)$$

Omsetningskapasitet:

Omsetningskapasiteten ble beregnet i et Excel-regneark på grunnlag av beregnet omsetning.

Mengde reaktant tilført per mengde katalysator beregnes ut fra formel 28:

$$\frac{\mathcal{G}_{\text{reaktant tilført}}}{\mathcal{G}_{\text{katalysator}}} = \text{WHSV} \cdot \text{Tid (timer)} \quad (28)$$



Figur 7-1 Mengde tilført reaktant per mengde katalysator som funksjon av tid. Et eksempel på hvordan integrasjonen beregnes

Omsetningskapasiteten er gitt i formel 29:

$$\frac{\mathcal{G}_{\text{omsatt reaktant}}}{\mathcal{G}_{\text{katalysator}}} = \frac{\mathcal{G}_{\text{reaktant tilført}}}{\mathcal{G}_{\text{katalysator}}} \cdot \text{omsetning(C\%)} \quad (29)$$

Det gjennomføres deretter en integrasjon for å beregne akkumulert omsetningskapasitet. For hvert steg av integrasjonen må det tas hensyn til et ekstra areal som tilnærmes som en trekant, vist i figuren ovenfor. Akkumulert omsetning blir da summen av integralene, vist i formel 30:

$$\frac{g_{\text{omsatt reaktant}}}{g_{\text{katalysator}}} = \left(\left[\frac{g_{\text{reaktant tilført}}}{g_{\text{katalysator}}} \right]_2 - \left[\frac{g_{\text{reaktant tilført}}}{g_{\text{katalysator}}} \right]_1 \right) \cdot \text{omsetn}(C\%)_2 \quad (30)$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \left(\left[\frac{g_{\text{reaktant tilført}}}{g_{\text{katalysator}}} \right]_2 - \left[\frac{g_{\text{reaktant tilført}}}{g_{\text{katalysator}}} \right]_1 \right) \cdot \left(\frac{\text{omsetn}(C\%)_1 - \text{omsetn}(C\%)_2}{100} \right)$$

Slik fortsetter utregningen for alle punkter, og integralene summeres opp for å finne akkumulert omsetning i $g_{\text{omsatt MeCl}}/g_{\text{katalysator}}$.

Beregninger fra NH₃-TPD:

Fra resultatene kan tettheten av sure seter i mmol beregnes, vist i formel 31. Formel 32-34 viser beregningene for å finne Si/Al-forholdet.

$$\text{Tetthet av sure seter} = \frac{m(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3)}{m(\text{tørr prøve})} \quad (31)$$

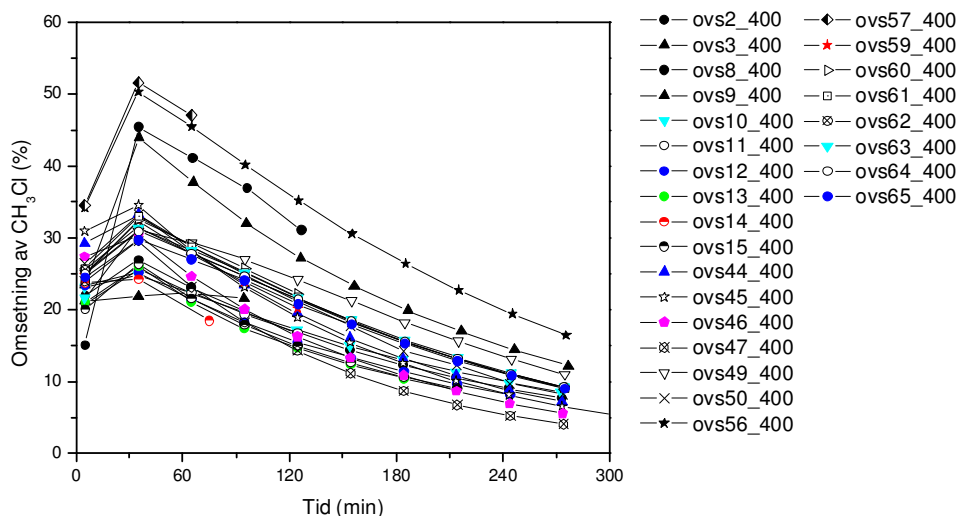
$$\text{Antall Al i tetraederposisjon} = \frac{M(\text{SiO}_2) \cdot \text{tetthet av sure seter}/1000}{(1 + 0,096 \cdot \text{tetthet av sure seter}/1000)} \quad (32)$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{2}{(\text{antall Al i tetraederposisjon}) - 2} \quad (33)$$

$$\text{Si/Al} = \frac{\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3}{2} \quad (34)$$

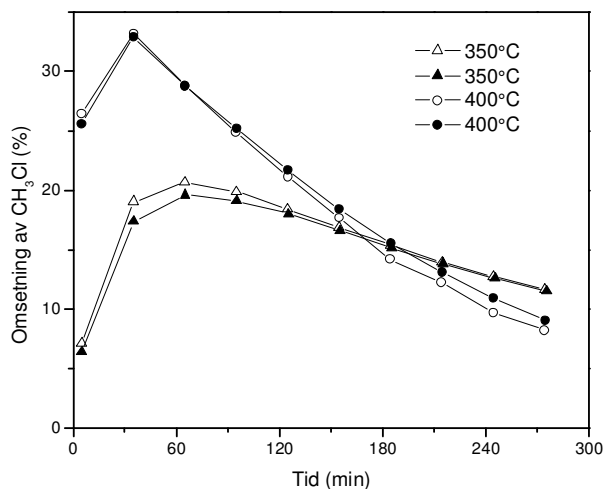
E. Problemer med reproducerbarhet

Det var lenge problemer med reproducerbarheten til forsøkene, og derfor er mange av forsøkene utført ved like betingelser over H-SAPO-34. Betingelsene i figur 7-2 var ved 400°C, WHSV = 11,7 gg⁻¹h⁻¹, og total føde hastighet var 14-15 ml/min.



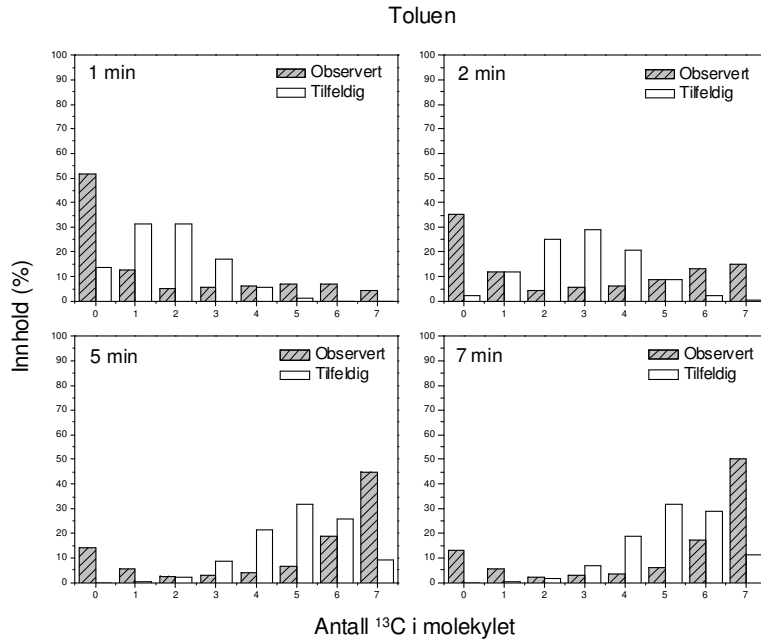
Figur 7-2 Problemer med reproducerbarheten

Problemene viste seg å være et rør inne GC-instrumentet som var delvis tett i lang tid. Dette resulterte i mye varierende resultater. Da problemene ble fikset var forsøkene reproducerbare. Figur 7-3 viser reproducerbarhetstester for H-SAPO-34 (MHN93(1µm)), og det observeres et avvik på maksimalt 2 % i omsetningen for forsøkene utført med like betingelser.

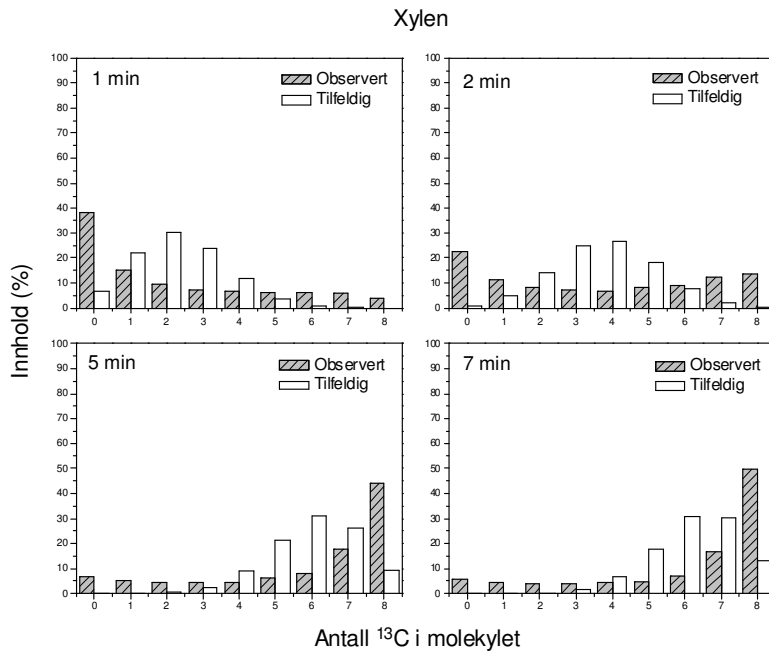


Figur 7-3 Reproducerbarhet ved katalytisk testing av H-SAPO-34 (MHN93(1µm)), WHSV=11,7gg⁻¹h⁻¹

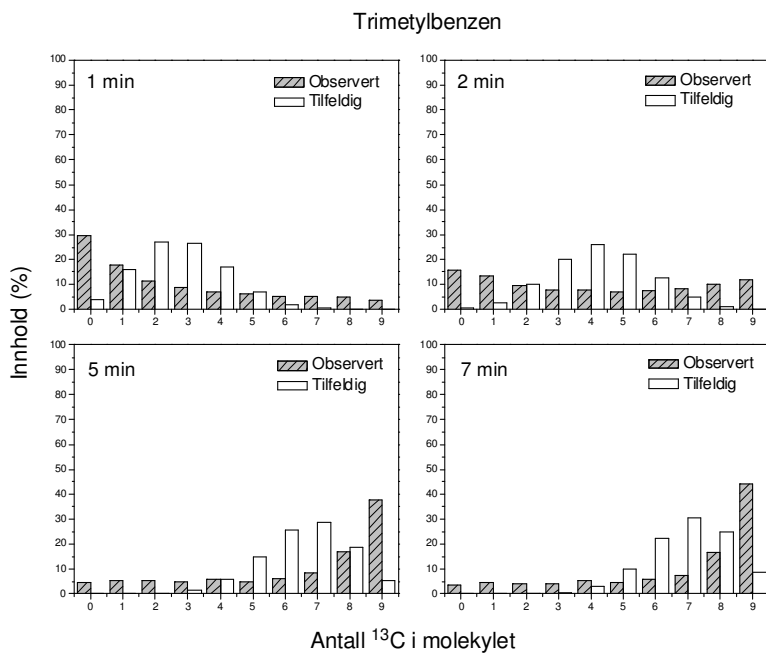
F. Isotopmerkingsforsøk: ^{13}C -fordeling i koksen



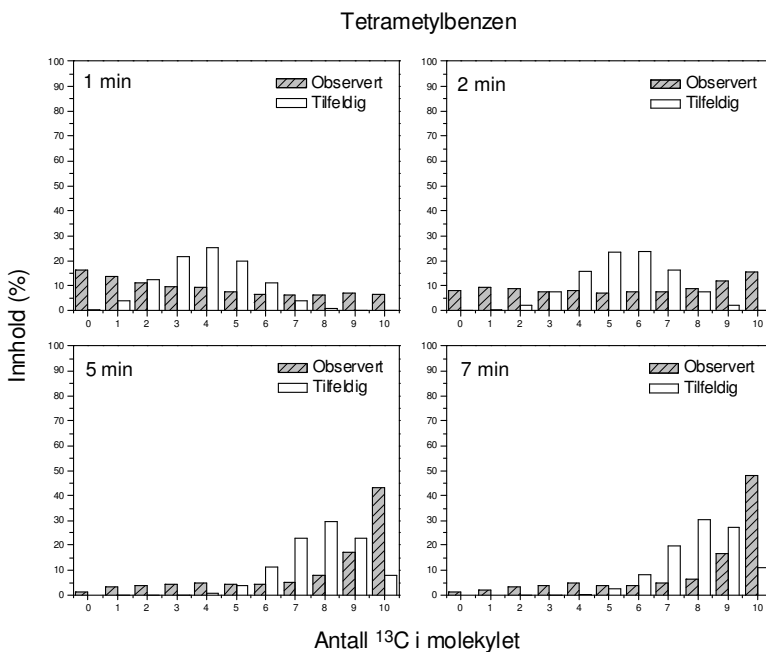
Figur 7-4 Utviklingen i innhold av ^{13}C i toluen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



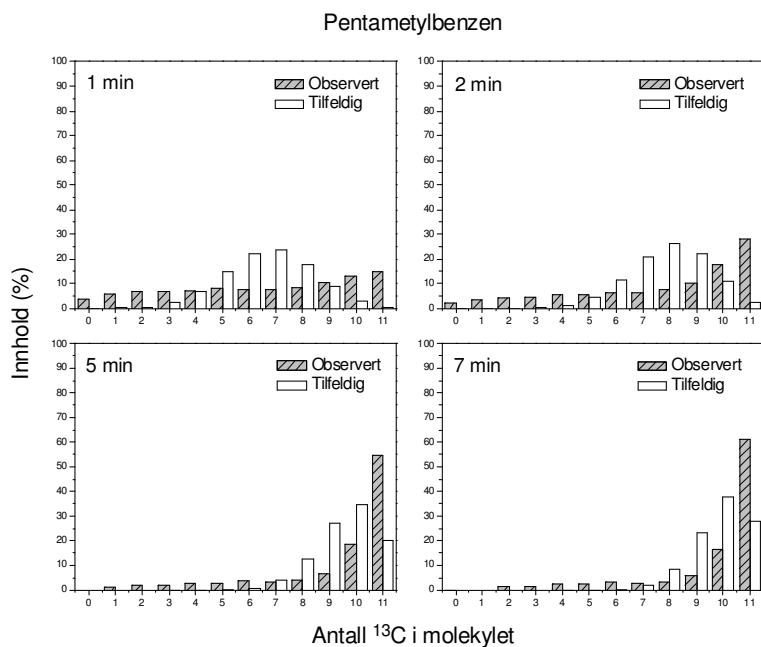
Figur 7-5 Utviklingen i innhold av ^{13}C i xylen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



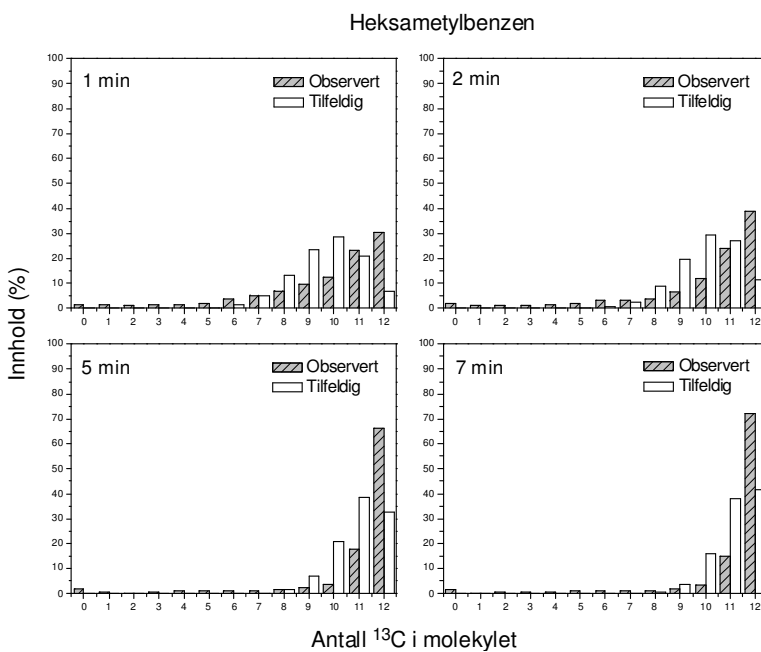
Figur 7-6 Utviklingen i innhold av ¹³C i trimetylbenzen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



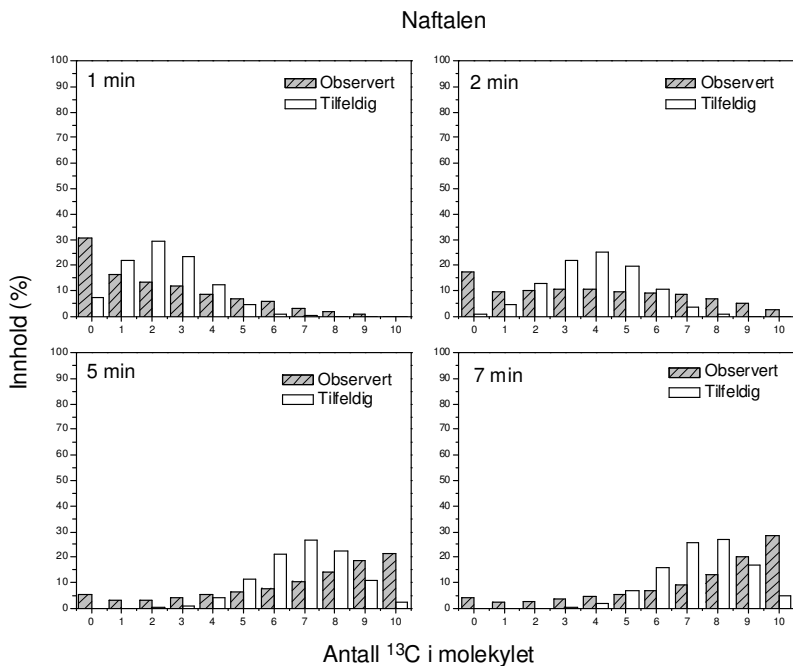
Figur 7-7 Utviklingen i innhold av ¹³C i tetrametylbenzen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



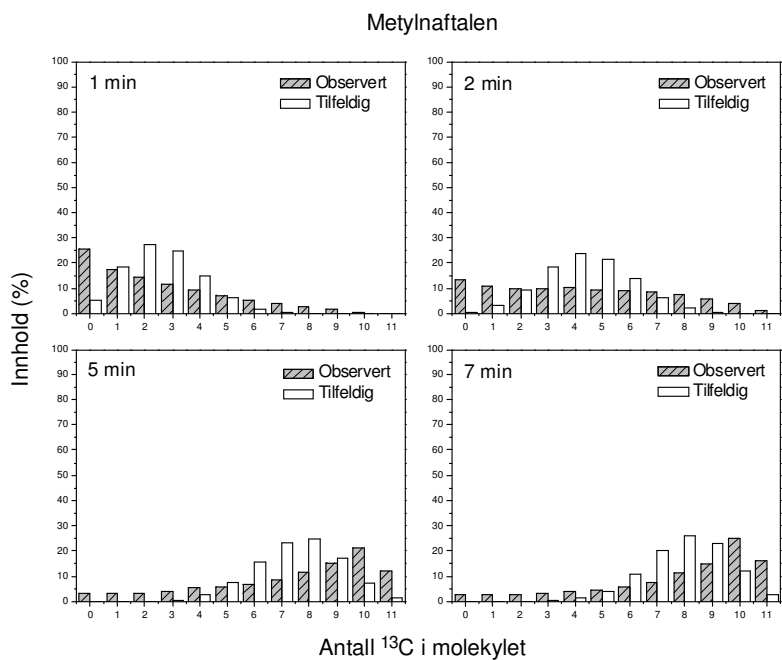
Figur 7-8 Utviklingen i innhold av ¹³C i pentametylbenzen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



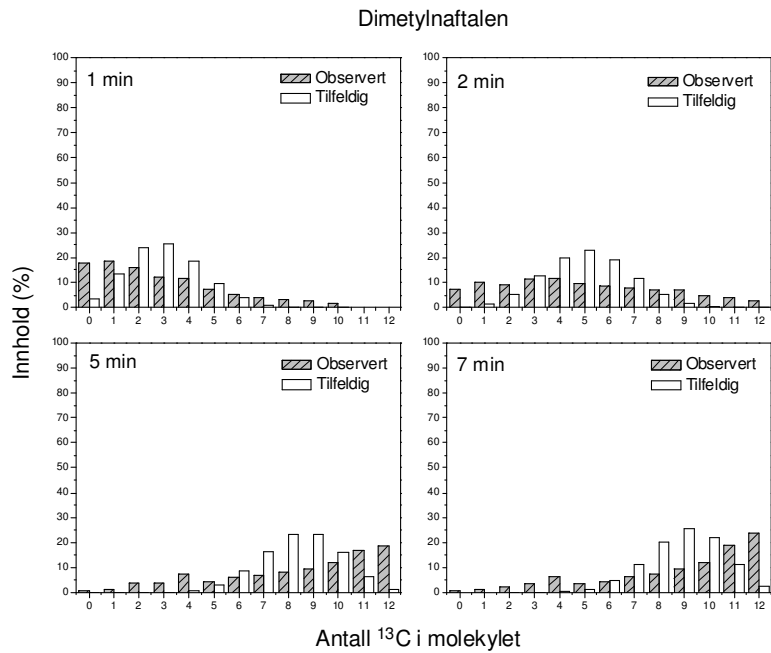
Figur 7-9 Utviklingen i innhold av ¹³C i heksametylbenzen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 7-10 Utviklingen i innhold av ^{13}C i naftalen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 7-11 Utviklingen i innhold av ^{13}C i metylnaftalen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling



Figur 7-12 Utviklingen i innhold av ¹³C i dimetylnaftalen etter 1-7 minutter. De grå søylene viser det observerte innholdet og de hvite representerer en tilfeldig fordeling

REFERANSER

1. Oljedirektoratet, (Sisert: 07.04.2009), www.npd.no/NR/rdonlyres/88625834-32CD-4271-8595-4E6B4921F0C1/5106/NorMlenheterforoljeoggas.pdf
2. Statistisk Sentralbyrå, (Sisert: 24.03.2009), www.ssb.no/ogprodre
3. J. A. Moulijn, M. Makkee, og A. van Diepen, *Chemical Process Technology*. **2001**: John Wiley & Sons, Ltd. s. 163-203.
4. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, og J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. s. 2950-2965.
5. F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K. P. Lillerud, og U. Olsbye, *Top. Catal.*, **2009**. 52(3): s. 218-228.
6. S. Svelle, S. Aravinthan, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, S. Kolboe, I. M. Dahl, og U. Olsbye, *J. Catal.*, **2006**. 241(2): s. 243-254.
7. Y. Wei, D. Zhang, Z. Liu, og B. L. Su, *J. Catal.*, **2006**. 238(1): s. 46-57.
8. U. Blindheim, O. H. Ellestad, S. Kolboe, S. Ore, og B. Pedersen, *Petrokjemi*. **1978**: Kjemisk institutt, UiO.
9. S. Svelle, Forelesningsnotat KJM4800. *Petrokjemi*. **2007**.
10. P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. **2001**: McGraw-Hill. s. 34-90.
11. E. M. Flanigen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, redaktører: H. Van Bekkum, E. Flanigen, og J. Jansen. **1991**, Elsevier. s. 13-33.
12. A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. **1988**: John Wiley & Sons. s. 87-106.
13. R. L. Virta, *Zeolites*. **1998**.
14. A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. **1988**: John Wiley & Sons. s. 1-11.
15. British Zeolite Association, (Sisert: 30.09.2008), <http://www.bza.org/images/tet2cage.jpg>
16. A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. **1988**: John Wiley & Sons. s. 12-37.
17. H. V. Koningsveld, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, redaktører: H. Van Bekkum, E. Flanigen, og J. Jansen. **1991**, Elsevier. s. 35-76.

18. Universite Du Maine, (Sisert: 01.10.2008), www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/divers/zeolites/structure.html
19. Structure Commission of the International Zeolite Association, (Sisert: 30.09.2008), http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Atlas_pdf/CHA.pdf
20. H. Van Bekkum, E. Flanigen, og J. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. **1991**: Elsevier. s. 13-33.
21. J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, og D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.*, **1996**. 29(6): s. 259-267.
22. A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. **1988**: John Wiley & Sons. s. 117-134.
23. J. F. Haw. i Annual Meeting of the Deutsche-Bunsen-Gesellschaft-fur-Physikalische-Chemie. **2002**. Potsdam, Germany: Royal Soc Chemistry.
24. IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book, (Sisert: 11.05.2009), <http://goldbook.iupac.org/P04907.html>
25. W. Löwenstein, *Am. Mineral.*, **1954**. 39(1-2): s. 92-96.
26. S. Bordiga, L. Regli, D. Cocina, C. Lamberti, M. Bjørgen, og K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem., B*, **2005**. 109(7): s. 2779-2784.
27. L. Moscou, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, redaktører: H. Van Bekkum, E. Flanigen, og J. Jansen. **1991**, Elsevier. s. 1-12.
28. J. A. Moulijn, M. Makkee, og A. V. Diepen, *Chemical Process Technology*. **2001**: John Wiley & Sons, Ltd. s. 27-107.
29. M. Stöcker, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **1999**. 29(1-2): s. 3-48.
30. Norges vassdrags- og energidirektorat, (Sisert: 19.03.2009), www.nve.no/modules/module_109/publisher_view_product.asp?entityID=7834
31. S. G. Podkolzin, E. E. Stangland, M. E. Jones, E. Peringer, og J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**. 129(9): s. 2569-2576.
32. R. P. Noceti og C. E. Taylor, US Patent 4769504 (**1988**), til US Department of Energy.
33. C. E. Taylor og R. P. Noceti, US Patent 5019652 (**1991**), til US Department of Energy.
34. C. E. Taylor og R. P. Noceti, US Patent 5139991 (**1992**), til US Department of Energy.
35. E. Peringer, S. G. Podkolzin, M. E. Jones, R. Olindo, og J. A. Lercher, *Top. Catal.*, **2006**. 38(1-3): s. 211-220.

36. G. A. Olah, B. Gupta, M. Farina, J. D. Felberg, W. M. Ip, A. Husain, R. Karpeles, K. Lammertsma, A. K. Melhotra, og N. J. Trivedi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**. 107(24): s. 7097-7105.
37. C. E. Taylor, R. P. Noceti, og R. R. Scehl, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **1988**. 36: s. 483-489.
38. C. E. Taylor, R. P. Noceti, og R. R. Scehl, *Int. Congr. Catal. 9th*, **1988**. 2: s. 990.
39. A. Breed, M. F. Doherty, S. Gadewar, P. Grosso, I. M. Lorkovic, E. W. McFarland, og M. J. Weiss, *Catal. Today*, **2005**. 106: s. 301-304.
40. I. M. Lorkovic, M. L. Noy, W. A. Schenck, C. Belon, M. Weiss, S. L. Sun, J. H. Sherman, E. W. McFarland, G. D. Stucky, og P. C. Ford, *Catal. Today*, **2004**. 98(4): s. 589-594.
41. M. H. Nilsen, S. Svelle, S. Aravinthan, og U. Olsbye. (ikke publisert enda).
42. I. M. Dahl og S. Kolboe, *Catal. Lett.*, **1993**. 20(3-4): s. 329-336.
43. I. M. Dahl og S. Kolboe, *J. Catal.*, **1994**. 149(2): s. 458-464.
44. I. M. Dahl og S. Kolboe, *J. Catal.*, **1996**. 161(1): s. 304-309.
45. B. Arstad og S. Kolboe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**. 123(33): s. 8137-8138.
46. B. Arstad og S. Kolboe, *Catal. Lett.*, **2001**. 71(3-4): s. 209-212.
47. A. Sassi, M. A. Wildman, H. J. Ahn, P. Prasad, J. B. Nicholas, og J. F. Haw, *J. Phys. Chem. B*, **2002**. 106(9): s. 2294-2303.
48. W. G. Song, J. B. Nicholas, A. Sassi, og J. F. Haw, *Catal. Lett.*, **2002**. 81(1-2): s. 49-53.
49. M. Bjørgen, U. Olsbye, D. Petersen, og S. Kolboe, *J. Catal.*, **2004**. 221(1): s. 1-10.
50. T. Mole, G. Bett, og D. Seddon, *J. Catal.*, **1983**. 84(2): s. 435-445.
51. T. Mole, J. A. Whiteside, og D. Seddon, *J. Catal.*, **1983**. 82(2): s. 261-266.
52. J. F. Haw, W. G. Song, D. M. Marcus, og J. B. Nicholas, *Acc. Chem. Res.*, **2003**. 36(5): s. 317-326.
53. R. F. Sullivan, R. P. Sieg, G. E. Langlois, og C. J. Egan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**. 83(5): s. 1156-&.
54. J. F. Haw og D. M. Marcus, *Top. Catal.*, **2005**. 34(1-4): s. 41-48.
55. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*. 6. utg. **2003**: W. H. Freeman and Company. s. 578-606.
56. T. Greibrokk, E. Lundanes, og K. E. Rasmussen, *Kromatografi - Separasjon og deteksjon*. **2005**: Universitetsforlaget AS. s. 109-154.

57. C. F. Poole, *The Essence of Chromatography*. **2003**: Elsevier. s. 171-257.
58. D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*. 6. utg. **2003**: W. H. Freeman and Company. s. 494-516.
59. The McGraw-Hill Companies, (Sisert: 12.02.2009),
www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/graphics/carey04oc/ch13/figures/1334.gif
60. I. Chorkendoff og J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2. utg. **2007**: Wiley-VCH. s. 353-378.
61. D. M. Marcus, W. G. Song, L. L. Ng, og J. F. Haw, *Langmuir*, **2002**. 18(22): s. 8386-8391.
62. E. Røst og S. Furuseth, Kompendie KJ-MV213. *Røntgendiffraksjon*. **2000**.
63. P. E. J. Flewitt og R. K. Wild, *Physical Methods for Materials Characterisation*. 2. utg. **2003**: IOP Publishing Ltd. s. 76-171.
64. Encyclopædia Britannica, Inc., (Sisert: 20.03.2009),
www.britannica.com/EBchecked/topic-art/76973/17859/Bragg-diffraction
65. S. Jørgensen, Forelesningsnotat MEF3100. Materialkarakterisering. **2007**.
66. P. E. J. Flewitt og R. K. Wild, *Physical Methods for Materials Characterisation*. 2nd utg. **2003**: IOP Publishing Ltd. s. 274-440.
67. R. D. Beaty og J. D. Kerber, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*. **2002**: PerkinElmer.
68. G. Engelhardt, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, redaktører: H. Van Bekkum, E. Flanigen, og J. Jansen. **1991**, Elsevier. s. 285-317.
69. Rochester Institute of Technology (Sisert: 24.03.2009),
www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm
70. M. Bjørgen, F. Joensen, M. S. Holm, U. Olsbye, K. P. Lillerud, og S. Svelle, *Appl. Catal. A*, **2008**. 345(1): s. 43-50.
71. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, og T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**. 57(4): s. 603-619.
72. TA Instruments - TGA Evaluation of Zeolite Catalysts, (Sisert: 23.03.2009),
www.tainstruments.com/library_download.aspx?file=TA231.PDF
73. H. Günzler og H.-U. Gremlich, *IR Spectroscopy - An Introduction*. **2002**: Wiley-VCH Verlag. s. 1-36.
74. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, og J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*. 3. utg. **2001**: Brooks/Cole, Thomson Learning. s. 15-104.
75. C. Nielsen, Forelesningsnotat KJM4020. IR/Raman modul. **2008**.

76. A. Zecchina, G. Spoto, og S. Bordiga, *Vibrational Spectroscopy of Zeolites*, i *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. **2001**, John Wiley & Sons Ltd. s. 1-30.
77. T. Kawai og K. Tsutsumi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**. 212(2): s. 310-316.
78. A. Özgür YazaydIn og R. W. Thompson, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**. 123(1-3): s. 169-176.
79. A. Zecchina, G. Spoto, og S. Bordiga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**. 7(8): s. 1627-1642.
80. B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, og E. M. Flanigan, (**1984**), til
81. K. P. Lillerud, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*. 2. utg., red. H. Robson. **2001**: Elsevier. s. 126.
82. E. A. Eilertsen, mastergradsoppgave, Universitetet i Oslo, **2008**.
83. B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K. P. Lillerud, M. Bjørgen, B. Weckhuysen, og U. Olsbye, *J. Catal.* (DOI 10.1016/j.jcat.2009.03.009), **2009**.
84. NIST Chemistry WebBook, (Sisert: 28.04.2009), <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
85. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves* **1984**: John Wiley & Sons, Ltd.
86. J. McMurry, *Organic Chemistry*. 6. utg. **2004**: Thomson Learning. s. 394-423.
87. D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, og A. Holmen, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**. 29(1-2): s. 191-203.
88. F. Bleken, mastergradsoppgave, Universitetet i Oslo, **2007**.
89. Samtale med dr. Stig Rune Sellevåg, Universitetet i Oslo, 03/2009
90. Y. V. Kissin, *Catal. Rev. - Sci.Eng.*, **2001**. 43(1-2): s. 85-146.