

Hydrierende Umsetzung mehrkerniger Aromaten zu einem synthetischen Steamcracker-Einsatz an bifunktionellen Zeolithkatalysatoren

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Fehime Demir

aus Aschaffenburg

Hauptberichter:
Mitberichter:

Privatdozent Dr. Yvonne Traa
Professor Dr. Frank Giesselmann

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Mai 2010

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart

2010

Am Mute hängt der Erfolg.

Theodor Fontane

*Anne, Baba ve Sibel
Sizler için!*

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2003 bis April 2007 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle Frau Priv.-Doz. Dr. Yvonne Traa für die Überlassung des herausfordernden und interessanten Themas, die großen Freiheiten bei dessen Bearbeitung und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen am Institut.

Herrn Prof. Dr. Giesselmann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Besonders herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. Jens Weitkamp und Herrn Prof. Dr. Roger Gläser für die Betreuung meiner Arbeit und die stets gute Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Michael Hunger und seinen Mitarbeitern danke ich für die Messung der NMR-Spektren, Frau Siglinde Mierke, Frau Heike Fingerle und Frau Barbara Gehring für die Durchführung der Analyse und den Herren Ingo Nägele und Andreas Stieber für Ihre Unterstützung in technischer Hinsicht.

Ferner möchte ich mich auch bei allen Kolleginnen und Kollegen, allen voran Herrn Dipl.-Chem. Dirk Singer und Herrn Dr. Stefan Altwasser für die zahlreichen intensiven wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Ich danke meinen Freunden Herrn Dr. Jörg Degen, Frau Maria Schultze und Gisela Schaffert für Ihre Geduld und Ihr Vertrauen in mich.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern, meiner Schwester Sibel, meiner Oma Erika und Herrn Marc-Dominic Heun für deren Unterstützung bei meinen kleinen und großen Schritten danken.

I	Inhaltsverzeichnis	
1	Zusammenfassung	1
2	Abstract	4
3	Einleitung und Aufgabenstellung	9
4	Literaturübersicht	11
4.1	Ölsande	11
4.2	Zeolithe.....	13
4.2.1	Struktur von Zeolithen.....	14
4.2.2	Verwendung von Zeolithen	16
4.2.3	Herstellung von bifunktionellen Zeolithkatalysatoren	16
4.3	Cracken von Kohlenwasserstoffen	17
4.3.1	Das thermische Cracken	17
4.3.2	Die Hydrogenolyse	18
4.3.3	Cracken an sauren Katalysatoren	19
4.3.4	Cracken an bifunktionellen Katalysatoren.....	24
4.4	Crackmechanismen an sauren und bifunktionellen Katalysatoren	27
4.4.1	Klassisches bifunktionelles Cracken.....	28
4.4.2	Bimolekulares Cracken.....	29
4.5	Nichtklassisches Haag/Dessau-Cracken	30
4.6	Hydrocracken von Aromaten	31
5	Experimenteller Teil	33
5.1	Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren	33
5.1.1	Hydrothermalsynthese der Zeolithe	33
5.1.2	Ionenaustausch	36
5.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	37
5.1.3	Rasterelektronenmikroskopie	37
5.1.4	Chemische Analyse	38
5.1.5	Thermogravimetrie.....	39
5.1.6	Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie).....	39
5.2	Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente in der Hochdruckströmungsapparatur	39
5.2.1	Aufbau der Hochdruckströmungsapparatur	39
5.2.2	Analytik	41
5.2.3	Durchführung der katalytischen Experimente	42

5.2.4	Auswertung der katalytischen Experimente.....	43
5.3	Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente im horizontalen Satzreaktor mit Innentrommel	46
5.3.1	Versuchsapparatur	46
5.3.2	Analytik.....	47
5.3.3	Durchführung der katalytischen Experimente	48
5.3.4	Auswertung der katalytischen Experimente.....	49
6	Voruntersuchungen.....	53
6.1	Reproduzierbarkeit der Messungen in der Hochdruckströmungsapparatur...	53
6.2	Reproduzierbarkeit der Messungen im horizontalen Satzreaktor	54
7	Umsetzung von Aromaten in der Hochdruckströmungsapparatur	55
7.1	Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an dem bifunktionellen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-11.....	55
7.1.1	Einfluss der Reaktionstemperatur und Bestimmung der Aktivierungsenergie	55
7.1.2	Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks	60
7.1.3	Einfluss der Raumgeschwindigkeit (<i>WHSV</i>).....	62
7.2	Variation des Porensystems des Katalysators.....	62
7.2.1	Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an den verschiedenen Zeolithkatalysatoren.....	62
7.2.2	Laufzeitverhalten an 0,2Pd/H-ZSM-5.....	68
7.3	Umsetzung von Anthracen an dem bifunktionellen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-5 ..	69
8	Umsetzung von Aromaten im horizontalen Satzreaktor	74
8.1	Umsetzung von Anthracen am bifunktionellen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-5	74
8.1.1	Einfluss des Wasserstoffdrucks.....	74
8.1.2	Einfluss der Reaktortemperatur	76
8.1.3	Variation des Einsatzkohlenwasserstoffs.....	78
8.1.4	Umsetzung eines Gemisches aus Toluol, 1-Methylnaphthalin und Anthracen	83
8.2	Umsetzung von Anthracen an verschiedenen bifunktionellen Zeolithkatalysatoren.....	84
8.3	Variation des Aluminiumgehalts des Katalysators	88
8.3.1	Charakterisierung der verschiedenen H-ZSM-5-Katalysatoren	88
8.3.2	Umsetzung von Anthracen an den verschiedenen H-ZSM-5-Katalysatoren..	90
8.3.3	Charakterisierung der verschiedenen H-Beta-Katalysatoren.....	92

8.3.4	Umsetzung von Anthracen an den verschiedenen H-Beta-Katalysatoren	93
8.4	Einfluss des Palladiumgehalts	95
8.5	Direkter Vergleich der Umsetzung von Aromaten an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta	97
8.5.1	Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta	97
8.5.2	Umsetzung von Pyren an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta	98
8.5.3	Umsetzung verschiedener Aromatengemische an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta	99
9	Ausblick.....	104
10	Literaturverzeichnis.....	105
11	Anhang	113

II Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Abkürzung Bedeutung

1d, 2d, 3d	ein-, zwei- bzw. dreidimensional
1-M-Np	1-Methylnaphthalin
ACR	Advanced Cracking Reactor
*BEA	Beta
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe / Federal Institute for Geosciences and Natural Resources
BTX	Benzol, Toluol und Xylole
Bu	Butan
C	Kohlenstoffatom
DCC	Deep Catalytic Cracking
e	Elektron
FAU	Faujasit, Zeolith Y
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FI	Flow Indication
FIC	Flow Indication and Control
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
H ₂	Wasserstoffmolekül
HAGO	High Atmospheric Gas Oil
HDM	Hydrodemetallization
HDN	Hydrodenitrogenation
HDS	Hydrodesulfurization
Hrsg.	Herausgeber
HVGO	High Vacuum Gas Oil
<i>iso-</i>	verzweigt
IZA	International Zeolite Association
LNG	Liquefied Natural Gas
LPG	Liquefied Petroleum Gas
MS	Massenspektrometrie
MAS	Magic Angle Spinning

MCM	Mobil Composition of Matter
MFC	Mass Flow Controller
<i>n</i> -	normal, unverzweigt
n.a.	nicht angegeben
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OES-ICP	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
PI	Pressure Indication
REM	Rasterelektronenmikroskop
TI	Temperature Indication
TIC	Temperature Indication and Control
US	ultrastabilisiert
UOP	Universal Oil Products
VGO	Vacuum Gas Oil
XRD	X-Ray Powder Diffraction, X-Ray Powder Diffractogram
ZSM	Zeolite Socony Mobil
Z	Zahl der Kohlenstoffatome
z	Zentren

Indizes

a	Aktivierung
aus	Reaktorausgang bzw. Reaktionsende
B	Blindreaktion
ein	Reaktoreingang bzw. Reaktionsbeginn
Flüssigphase	feste und flüssige Produkte gelöst in Aceton nach der Umsetzung eines Aromaten
g	gasförmig
ges.	gesamt
Gasphase	Produkte in der Gasphase nach der Umsetzung eines Aromaten
i, j	Laufvariablen
i	innen
Kat.	Katalysator
Kat., tr.	bezogen auf Katalysatortrockenmasse
KW	Kohlenwasserstoffe

max.	maximal
P	Produkt
R	Reaktion
Ret	Retention
t	zu einem bestimmten Zeitpunkt
0	Standard, zum Zeitpunkt null

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
<i>A</i>	–	Signalflächen in der Chromatographie, präexponentieller Faktor
<i>C</i>	kg	gaschromatographische Konstante
<i>c</i>	mol·kg ⁻¹	massenbezogene Konzentration
<i>CI*</i>	–	modifizierter Zwangsindex
<i>CMR</i>	–	Cracking Mechanism Ratio
<i>D</i>	m	Durchmesser
<i>d</i>	m	Partikeldurchmesser
<i>E</i>	V	Energie
<i>f</i>	–	FID-Korrekturfaktor
<i>k</i>	variabel	Gerätekonstante
<i>k</i>	s ⁻¹	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
<i>L, l</i>	m	Länge
<i>I</i>	A	Stromstärke
<i>m</i>	kg	Masse
<i>M</i>	kg·mol ⁻¹	Molmasse
<i>n</i>	mol	Stoffmenge
<i>ñ</i>	mol·h ⁻¹	Stoffmengenstrom
<i>N</i>	–	Koordinationszahl, Stoffmengenanteil
<i>p</i>	Pa	Druck
<i>R</i>	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	Allgemeine Gaskonstante (8,314 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
<i>r</i>	–	Reaktionsgeschwindigkeit
<i>S</i>	–	Selektivität
<i>T</i>	K, °C	Temperatur
<i>t</i>	s	Zeit

U	min^{-1}	Drehzahl
U	V	Spannung
u	$\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Strömungsgeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	Volumenstrom
$WHSV$	h^{-1}	massenstrombezogene Raumgeschwindigkeit
X	–	Umsatz
x	–	Stoffmengenanteil
Y	–	Ausbeute
Δ	–	Differenz
θ	°	Winkel
δ	ppm	chemische Verschiebung
ν	–	Stöchiometrischer Faktor
τ	s	Verweilzeit

Nomenklatur der Katalysatoren

In dieser Arbeit erfolgte die Benennung der Zeolithkatalysatoren so, dass zuerst das Elementsymbol des enthaltenen Edelmetalls steht und dessen Anteil in Prozent in der Trockenmasse des Zeoliths. Nach dem Schrägstrich folgt das Kation bzw. Proton, das zum Ladungsausgleich dient, und anschließend die Bezeichnung des Zeoliths. Dahinter wird manchmal noch dessen $n_{\text{Al}}/(n_{\text{Al}}+n_{\text{Si}})$ -Verhältnis ebenfalls in Prozent angegeben. Bei einem Katalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) handelt es sich somit um einen Zeolith ZSM-5 in seiner sauren Form mit einem $n_{\text{Al}}/(n_{\text{Al}}+n_{\text{Si}})$ -Verhältnis von 4,9 % und einem Palladiumgehalt von 0,2 Ma.-%.

1 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, geeignete bifunktionelle Zeolithkatalysatoren zu finden, um aus mehrkernigen Aromaten einen synthetischen Steamcracker-Einsatz herzustellen. Die Zielprodukte sind *n*-Alkane mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen (C_{2-6} -*n*-Alkane), die im Steamcracker die höchsten Ausbeuten an Ethen und Propen liefern. *iso*-Alkane sind ebenfalls für den Steamcracker-Einsatz geeignet. Dagegen sind teilweise hydrierte Aromaten, Cycloalkane, stark verzweigte Alkane und Methan unerwünscht.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Umsetzung von 1-Methylnaphthalin (1-M-Np) als Modellkohlenwasserstoff für zweikernige Aromaten zu einem synthetischen Steamcracker-Einsatz untersucht. Die Umsetzung erfolgte in einer Hochdruckströmungsapparatur bei einem Gesamtdruck von 6 MPa und einer Reaktionstemperatur von 400 °C in großem Wasserstoffüberschuss ($p_{1-M-Np} = 0,30$ kPa, $p_{H_2} = 5,99$ MPa). Am bifunktionellen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) (saurer Zeolith ZSM-5 mit 0,2 % Palladium bezogen auf die Katalysatortrockenmasse und einem $n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si})$ -Verhältnis von 5,0 %) lässt sich eine über eine Laufzeit von 160 Stunden stabile Ausbeute an C_{2-6} -*n*-Alkanen von 71 % erreichen. Dabei sind *iso*-Alkane ($Y_{iso-Alkane} = 16$ %) neben Methan ($Y_{Methan} = 13$ %) die einzigen Nebenprodukte. Cyclische Kohlenwasserstoffe und Aromaten treten im Produktgemisch nicht auf. Ähnliche Ausbeuten an C_{2-6} -*n*-Alkanen (71 bis 75 %) werden bei der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an den mittelporigen Zeolithkatalysatoren 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %), 0,2Pd/H-MCM-22 (6,9 %) und 0,2Pd/H-ZSM-23 (2,0 %) erzielt. *iso*-Alkane werden dabei mit einer Ausbeute von 17 und 20 % gebildet. Am weitporigen Zeolithkatalysator 0,2Pd/-ZSM-12 (1,6 %) können Reaktionen über sterisch anspruchsvollere Übergangszustände ablaufen, sodass *iso*-Alkane mit höherer Ausbeute ($Y_{iso-Alkane} = 35$ %) gebildet werden.

Anthracen wird in der Hochdruckströmungsapparatur ohne Katalysator teilweise bzw. vollständig hydriert (Reaktionsbedingungen wie oben bis auf $p_{Anthracen} = 90$ Pa). Die Umsetzung von Anthracen am bifunktionellen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) lässt sich aufgrund von Kondensationsproblemen nicht reproduzieren.

Mittelpunkt des zweiten Teils der Arbeit waren die Umsetzungen von ein- und mehrkernigen Aromaten und deren Gemischen in der Flüssigphase (horizontaler Satzreaktor) an mittel- und weitporigen bifunktionellen Zeolithkatalysatoren. Als Kompromiss zwischen den maximalen Betriebsbedingungen des horizontalen Satzreaktors einerseits und den optimalen Reaktionsbedingungen andererseits wurden die katalytischen Experimente bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C und einem Wasserstoffdruck von 5 MPa durchgeführt. Am mittelporigen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) lassen sich bei der Umsetzung von Anthracen gute katalytische Ergebnisse erzielen ($X_{\text{Anthracen}} = 93 \%$ und $Y_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} = 45 \%$). Aufgrund der weniger sperrigen Konstitution bzw. günstigeren Voraussetzungen bei der klassischen β -Spaltung werden bei der Umsetzung von Toluol, 1- und 2-Methylnaphthalin sowie Phenanthren noch höhere Ausbeuten an $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkanen}$ (52 bis 63 %) erreicht. Das sehr sperrige Molekül Pyren lässt sich nur mit geringer Ausbeute zu $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkanen}$ ($X_{\text{Pyren}} = 48 \%$, $Y_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} = 17 \%$) umsetzen.

Die Umsetzung von Anthracen wurde bei vollständigem Umsatz an den Zwölf- und Zehnringzeolithkatalysatoren 0,2Pd/H-Beta (3,3 %), 0,2Pd/H-ZSM-12 (1,7 %), 0,2Pd/H-MCM-22 (6,9 %) und 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) durchgeführt. Bei allen bifunktionellen Zeolithkatalysatoren dominiert das klassische Cracken mit einem Crackmechanismusverhältnis CMR zwischen 0,04 und 0,75. Die Produktverteilung und Ausbeuten sind abhängig von der Porengeometrie. An den Zeolithkatalysatoren mit dreidimensionalem Porensystem werden die höchsten Ausbeuten an den gewünschten $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkanen}$ ($Y_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} = 44\text{-}67 \%$) erzielt. Allerdings unterscheiden sich die beiden bifunktionellen Zeolithkatalysatoren in der Ausbeute an *iso*-Alkanen. An 0,2Pd/H-Beta (3,3 %) können sterisch anspruchsvollere Crackmechanismen ablaufen, sodass mehr *iso*-Butan und *iso*-Pentan als an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) gebildet werden.

Eine Erhöhung des Aluminiumgehalts und damit der Konzentration von Brønsted-Säurezentren lässt die Ausbeute der gewünschten Produkte bei der Umsetzung von Anthracen steigen. Ein direkter Vergleich der Zwölf- und Zehnringzeolithkatalysatoren 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) und 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) mit vergleichbarem Gerüstaluminiumgehalt und einer ähnlichen Kristallitgröße bei der Umsetzung von Anthracen zeigt, dass die Ausbeute der $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}$ mit zunehmenden sterischen

Zwängen zunimmt. Die Hauptprodukte in der Gasphase verschieben sich von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen zu Propan. Umgekehrt steigt die Ausbeute an Produkten in der Flüssigphase. Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch bei der Umsetzung von Gemischen aus verschiedenen mehrkernigen Aromaten an den beiden aluminiumreichen Zeolithkatalysatoren erzielen. Als Steamcracker-Einsatz eignet sich allerdings die Produktzusammensetzung aus der katalytischen Umsetzung am Zwölfringzeolithkatalysator 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) besser. Es werden hohen Ausbeuten an Wunschprodukten und C₄₋₅-*iso*-Alkanen ($Y_{C_{4-5}\text{-}iso\text{-Alkane}} = 35\text{-}42\%$) erzielt. *iso*-Alkane eignen sich aufgrund verstärkter Methanbildung nur bedingt als Steamcracker-Einsatz, sind aber dennoch besser als eine hohe Ausbeute an Produkten in der Flüssigphase. Denn diese sind ein undefiniertes Gemisch (C ≥ 6) von *n*-, *iso*- und Cycloalkanen sowie aus teilweise hydrierten Aromaten und Aromaten mit Alkylresten, welche als Steamcracker-Einsatz absolut ungeeignet sind. Neben verstärkter Methanbildung führen sie zur Bildung anderer Aromaten und Koks.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zur Umsetzung von mehrkernigen Aromaten und deren Gemischen zu einem synthetischen Steamcracker-Einsatz der aluminiumreiche Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) sehr gut geeignet ist. An diesem Katalysator dominiert der klassische Crackmechanismus, sodass die Bildung von *iso*-Alkanen begünstigt wird. Allerdings bietet der weitporige Zeolithkatalysator aufgrund seiner Porenabmessungen sperrigen Aromaten einen besseren Zugang zu dem Porensystem. Dies begünstigt die Umsetzung der mehrkernigen Aromaten und führt zu einer relativ geringen Ausbeute an C₆₊-Produkten.

2 Abstract

According to a study of the Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) in 2009, the production of conventional oil will reach a maximum in the period between 2020 and 2023 [1]. In order to avoid a possible decrease of oil production, non-conventional oil, particularly oil sands can be an alternative. Since the production costs of oil sands have been lowered due to technical improvements, they are now comparable to the ones of conventional oils [2]. However, bitumen is much denser than traditional crude oil, so it must be upgraded into synthetic crude oil. This happens either by mixing with lighter petroleum (either liquid or gas) or chemically. The synthetic crude oil is then separated in the refinery by atmospheric distillation. A further distillation unit (vacuum distillation) separates the residual bottoms after atmospheric distillation. During these processing steps of oil sands, typically the fractions, high atmospheric gas oil (HAGO) and high vacuum gas oil (HVGO) containing compounds such as multi-ring aromatics, are obtained. In times of the world-wide shortage of light high-quality crude oil, it would be advantageous to convert these heavy compounds into lighter more valuable products. Due to the continuing demand for olefins like ethene and propene, the multi-ring aromatics could be hydrocracked to produce *n*-alkanes (C₂₋₆) that can be used as a synthetic steamcracker feed. Therefore, the aim of this thesis is the production of a synthetic steamcracker feed via conversion of multi-ring aromatics from streams like high vacuum gas oil (HVGO) and high atmospheric gas oil (HAGO).

The most desired products are *n*-alkanes with two to six carbon atoms (C₂₋₆-*n*-alkanes). *iso*-Alkanes are less suitable as a steamcracker feed, because they produce less ethene and propene in the steamcracker, but more methane. The formation of partially hydrogenated aromatics, cycloalkanes, highly branched alkanes and methane should be avoided.

In principle, hydrocracking of aromatics on bifunctional zeolite catalysts starts with the hydrogenation on the metallic sites and results in cycloalkanes, which are then protonated to carbenium ions on the acidic sites. Usually, skeletal isomerization of the saturated six-membered ring into a five-membered ring occurs prior to ring opening, since a five-membered ring opens much faster than a six-membered ring [3]. With increasing temperature, ring opening becomes more and more important. Com-

pared to hydrocracking of aliphatic compounds, the temperatures required for cleavage of the naphthenic ring are relatively high. The reluctance of alicyclic carbenium ions to undergo endocyclic β -scission has been interpreted in terms of an unfavourable orbital orientation in carbenium ions in which the positively charged carbon atom forms a part of a naphthenic ring [4]. Due to the high temperatures required for ring opening via the classical mechanism, once it occurs, it tends to be accompanied by secondary and tertiary cracking reactions leading to cracked products with low carbon number. After β -scission, the smaller carbenium ions and alkenes are desorbed and hydrogenated on the metal sites. At high reaction temperatures (high activation energy), low conversions and low hydrocarbon concentration or in the presence of spatial constraints, another mechanism is favoured for secondary and tertiary cracking: the Haag-Dessau cracking via carbonium ions. Here, alkanes or cycloalkanes are directly protonated on the acidic site forming adsorbed non-classical carbonium ions in the transition state. The main products are short *n*-alkenes and *n*-alkanes, especially methane, ethane and hydrogen [5].

In the first part of this work, the catalytic conversion of the aromatics was carried out in a stainless-steel flow-type apparatus with a fixed-bed reactor. 1-Methylnaphthalene (1-M-Np) was chosen as a model compound for two-ring aromatics, because it is liquid at room temperature and, therefore, easy to handle. The catalytic experiments were performed at a total pressure of 6 MPa ($p_{1\text{-M-Np}} = 0.30$ kPa, $p_{\text{H}_2} = 5.99$ MPa, and $WHSV = 0.003$ h⁻¹) and a reaction temperature of 400 °C using a 0.2Pd/H-ZSM-5 (5.0 %) catalyst (zeolite ZSM-5 with an $n_{\text{Al}}/(n_{\text{Al}}+n_{\text{Si}})$ ratio of 5,0 % in its Brønsted acid form, loaded with 0.2 wt.-% palladium referenced to the mass of the dry catalyst). At this high reaction temperature, ring opening via the classical mechanism is accompanied by secondary and tertiary cracking reactions, leading to cracked products with low carbon numbers. In that way, high yields of C₂₋₆-*n*-alkanes, i.e. the desired synthetic steamcracker feed, amounting to 71 % can be achieved from 1-methylnaphthalene. The yield of the undesired product methane can be kept at 13 %, and no cycloalkanes or aromatics at all can be observed in the product. However, the major by-products are *iso*-alkanes with a yield of 16 %. It is worth mentioning that no deactivation was observed within 160 h time-on-stream during the conversion at 400 °C. Similarly high yields of C₂₋₆-*n*-alkanes (71 to 75 %) can be achieved over the 10-ring zeolite catalysts 0.2Pd/H-ZSM-11 (2.9 %), 0.2Pd/H-MCM-

22 (6.9 %) and 0.2Pd/H-ZSM-23 (2.0 %). *iso*-alkanes are formed with yields between 17 and 20 %. Due to the decreasing importance of the non-classical cracking, the large-pore zeolite catalyst 0.2Pd/-ZSM-12 (1.6 %) leads to a higher yield of the branched alkanes ($Y_{iso\text{-alkanes}} = 35 \%$).

In the stainless-steel flow-type apparatus, anthracene can be partially or completely hydrogenated without a catalyst (reactions conditions as above, $p_{\text{anthracene}} = 90 \text{ Pa}$). Due to condensation problems, the conversion of anthracene over the zeolite catalyst 0.2Pd/H-ZSM-5 (5.0 %) is not reproducible.

The second part of this thesis deals with the conversion of mono- and multi-ring aromatics and mixtures of these aromatics in a horizontal reactor system with a rotating drum. The model compound for three-ring aromatics was anthracene. With increasing hydrogen pressure and reaction temperature, the conversion of anthracene and the yield of the desired products increase. Due to the operating conditions of the Horizontal Reactor System, a reaction temperature of 400 °C and a hydrogen pressure of 5 MPa were chosen for most experiments.

Catalytic conversion of a broader variety of mono- and multi-ring aromatics, which all occur in high vacuum gas oil, was carried out on zeolite 0.2Pd/H-ZSM-5 (4.9 %). The yields of the products revealed a dependence on the nature of the reactants. The conversion is nearly 100 % with most reactants, but the conversion of pyrene is only 48 % due to hindered access to the zeolite pores. The bulkier the molecule is, the more is its access to the pores hindered, therefore, conversion takes place at the outer surface of the zeolite catalyst. Moreover, the yield of the products in the liquid and solid phase increase with the number of condensed benzene rings - with exception of phenanthrene. Furthermore, the product distribution and the yield of the desired products vary due to the different possibilities of the classical β -scission.

Increasing the palladium content of Pd/H-ZSM-5 (4.9 %) from 0.2 to 0.5 and 1.0 wt.-% does not result in any improvement of the catalytic activity in the conversion of anthracene. If, however, the palladium content is reduced to as little as 0.03 wt.-%, the anthracene conversion drops from 100 % to 42 %, i.e., the zeolite has not enough active metal sites.

With increasing aluminum content, i.e., increasing concentration of Brønsted acid sites in the zeolites 0.2Pd/H-ZSM-5 and 0.2Pd/H-Beta, the conversion of anthracene increase strongly. This is especially pronounced up to a medium aluminum content ($n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al}) = 4.0 \%$); a further increase has only a minor effect on the catalytic activity. The best results are achieved with zeolite catalysts with an aluminum content of 8.4 and 8.5 %, respectively.

The pore architecture of the zeolite catalyst has a very pronounced influence on the catalytic behavior. Four zeolite catalysts with increasing geometrical constraints inside the pores, i.e., decreasing pore width, in the order 0.2Pd/H-Beta (3.3 %), 0.2Pd/H-ZSM-12 (1.7%), 0.2Pd/H-MCM-22 (6.9 %) and 0.2Pd/H-ZSM-5 (4.9 %), are used in the conversion of anthracene. Although the zeolite catalysts had different aluminum contents and crystal sizes, the main influence was assumed to be the pore architecture. The best results in the conversion of anthracene were achieved with the three-dimensional zeolites 0.2Pd/H-ZSM-5 and 0.2Pd/H-Beta, so that they were chosen for further experiments. For a direct comparison, both zeolites were synthesized with high aluminum contents.

On 0.2Pd/H-ZSM-5 (8.4 %) and 0.2Pd/H-Beta (8.5 %), all reactants in the mixtures of mono- and multi-ring aromatics are completely converted. During all experiments, high yields of C_{2-6} - n -alkanes (more than 37 %) can be achieved on 0.2Pd/H-Beta (8.5 %), whereas the products in the liquid and solid phase (C_{6+}) are formed in low yields ($\leq 17 \%$). The *iso*-alkanes 2-methylpropane and 2-methylbutane are major products besides propane and *n*-butane. On 0.2Pd/H-ZSM-5 (8.4 %), much lower yields of *iso*-alkanes are obtained, and the main products are *n*-alkanes. Furthermore, the yield of the C_{6+} -products in the liquid phase is always higher.

In conclusion, multi-ring aromatics and their mixtures can be converted on aluminum-rich three-dimensional bifunctional zeolite catalysts (ZSM-5 and Beta). At relatively high temperatures (400 °C) and hydrogen partial pressures of at least 5 MPa, high yields of C_{2-6} - n -alkanes are reached. However, the product distribution depends on the zeolite catalyst. On 0.2Pd/H-ZSM-5 (8.4 %), the yield of the desired C_{2-6} - n -alkanes is high ($Y_{C_{2-6}-n-alkanes} = 32-43 \%$), but also the yield of the less desired *iso*-alkanes, *iso*-butane and *iso*-pentane ($Y_{iso-Bu+iso-Pn} = 21-26 \%$) and the undesired C_{6+} -

products ($Y_{C_6^+ \text{-products}} = 28\text{-}40\%$). *iso*-alkanes are less suitable as a steamcracker feed, because they produce more methane, but C_6^+ -products are even more undesired. They are a mixture of partially hydrogenated aromatics, cycloalkanes, highly branched alkanes, which lead in a steamcracker to the formation of other aromatics and coke. On the 12-ring bifunctional zeolite catalyst 0.2Pd/H-Beta (8.5 %), the formation of *iso*-alkanes is favoured due to the classical mechanism ($Y_{C_{2-6-n}\text{-alkanes}} = 37\text{-}54\%$, $Y_{\text{iso-Bu+iso-Pn}} = 35\text{-}42\%$). Mono-, two- and three-ring aromatics have good access to the pores, so that the yield of C_6^+ -products remains low ($Y_{C_6^+ \text{-products}} = 6\text{-}17\%$). Thus, the best catalyst so far for the conversion of mixtures of mono- and multi-ring aromatics similar to the ones occurring in high vacuum gas oil to a synthetic steamcracker feed seems to be zeolite 0.2Pd/H-Beta (8.5 %).

3 Einleitung und Aufgabenstellung

Nach einer Studie der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe im Jahr 2009 wird im Zeitraum zwischen 2020 und 2023 ein Maximum der Förderung an konventionellem Erdöl erreicht sein [1]. Um einen möglichen Rückgang der Erdölförderung zu vermeiden, kann nicht-konventionelles Erdöl, speziell Ölsande, eine Alternative bieten. Aufgrund von technischen Verbesserungen sind die Förderkosten für Ölsande identisch mit den Förderkosten (10 US \$ pro Barrel) von konventionellem Erdöl [2]. Allerdings fallen bei der Verarbeitung der Ölsande schwere Erdölfraktionen mit einem hohen Anteil an ein- und mehrkernigen Aromaten an. In Zeiten der weltweiten Verknappung von leichten, hochwertigen Rohölen geht der Trend dahin, diese schweren Produkte in leichtere, wertvollere Produkte umzuwandeln [6].

Die vollständige Konversion dieser Aromatengemische in begehrte Chemierohstoffe bietet technisch wie auch wirtschaftlich die sinnvollste Lösung. So könnte das Aromatengemisch zu einem synthetischen Steamcracker-Einsatz umgesetzt und dann im Steamcracker zu den Olefinen Ethen und Propen umgewandelt werden. Schließlich gehören Ethen und Propen zu den mengenmäßig wichtigsten Grundstoffen der organischen Chemie, die als Edukte für zahlreiche Petrochemikalien dienen [7]. Die Ethenproduktion betrug 2008 126 Mt a^{-1} [8] und es wird für 2009 ein Anstieg der weltweiten Ethennachfrage von 4,5 % prognostiziert [9]. Ebenso wird erwartet, dass der weltweite Bedarf an Propen jährlich um 5,3 % zunimmt, weshalb neue Quellen für Rohstoffe notwendig sind [9].

Den größten Absatzmarkt finden die Olefine in der Polymer- bzw. Kunststoffproduktion; Erzeugnisse aus Ethen und Propen finden weiterhin Einsatzmöglichkeiten in der Automobilindustrie, bei der Herstellung von Haushaltswaren, Hygieneartikeln, Verpackungen, bei der Textilherstellung und bei Elektronikprodukten. Zur Herstellung von Olefinen werden in der Regel länderabhängig verschiedene Rohstoffe verwendet [7]. Als Steamcracker-Einsatz werden in den USA beispielsweise ethan-, propan- und butanreiche Gasgemische LPG (Liquefied Petroleum Gas) bzw. LNG (Liquefied Natural Gas) mit einem Anteil an leichtem Naphtha verwendet. In Westeuropa und Japan fehlen die ethanreichen Erdgase, sodass hier hauptsächlich Naphtha als Olefin-Rohstoff dient. Aufgrund des steigenden Bedarfs an Ethen und Propen wird schon seit Längerem sowohl über eine Verbreiterung der Rohstoffbasis als auch die Ver-

besserung der Wirtschaftlichkeit nachgedacht. Dazu wurden neue Technologien entwickelt, wie z.B. das ACR-Verfahren (Advanced Cracking Reactor). Dabei handelt es sich um einen keramisch ausgekleideten Reaktor, worin unterschiedlichste, auch schwefelhaltige Einsatzprodukte mit Wasserdampf (bei bis zu 2000 °C und 0,35 MPa) gecrackt und hohe Ethen-Ausbeuten bis 38 Ma.-% ermöglicht werden [7].

Eine weitere Technologie wurde zur Verbreiterung der Rohstoffbasis verfolgt. Bereits vor dem Inkrafttreten der zweiten Stufe des europäischen Auto-Öl-Programms (Reduzierung des Aromatengehalts um 10 % in Ottokraftstoffen) im Jahre 2005 wurde mit einem Überangebot an BTX-Aromaten (Benzol, Toluol und Xylole) gerechnet. Durch Umsetzung der einkernigen Aromaten an bifunktionellen Zeolithkatalysatoren zu den Zielprodukten Ethan, Propan und *n*-Butan konnte ein akzeptabler Steamcracker-Einsatz geliefert werden [10, 11]. Ebenso wurde eine zweistufige Route verfolgt, d.h. die einkernigen Aromaten werden an Metallkatalysatoren hydriert und die gebildeten Cycloalkane an sauren Zeolithen gecrackt.

An dieser Stelle setzt nun die Aufgabenstellung diese Arbeit an: die ein- und mehrkernigen Aromaten und deren Gemische (in ähnlicher Zusammensetzung wie den Fraktionen High Atmospheric Gas Oil (HAGO) und High Vacuum Gas Oil (HVGO), die während der atmosphärischen Destillation bzw. Vakuumdestillation der Ölsande anfallen), sollen an bifunktionellen Zeolithkatalysatoren mit Wasserstoff zu einem synthetischen Steamcracker-Einsatz umgesetzt werden. Dazu soll im ersten Teil der Arbeit die Umsetzung von 1-Methylnaphthalin als Modellkohlenwasserstoff in einer Hochdruckströmungsapparatur untersucht werden. Da der industrielle Prozess in der Flüssigphase arbeiten soll, wird im zweiten Teil der Arbeit ein horizontaler Satzreaktor mit rotierender Innentrommel zur Umsetzung der ein- und mehrkernigen Aromaten und deren Gemische verwendet. Zudem sollen die katalytischen Eigenschaften von mittel- und weitporigen Zeolithen mit unterschiedlichen Porensystemen, Durchmessern der Porenöffnungen, Gerüstaluminium- und Edelmetallgehalten verglichen werden. Weiterhin gilt es in dieser Arbeit selektive Katalysatoren zu finden, die die Aromaten zu den gewünschten *n*-Alkanen, nicht jedoch zu Methan oder *iso*-Alkanen umsetzen.

4 Literaturübersicht

4.1 Ölsande

Ölsande stellen unter den Energierohstoffen ein riesiges Potenzial dar (Bild 4-1) [2]. Es handelt sich hierbei nicht um neue Ölfunde, sondern diese Ölsandvorkommen erfüllen nunmehr die Voraussetzungen der Definition sicher bestätigter Reserven. Weltweit wird die Menge an Erdöl, die an Ölsande gebunden ist, auf 400 Gt geschätzt. Das Öl aus dem Ölsandstein, den Ölsanden, wird Bitumen genannt. Es ist ein Gemisch schwerer Kohlenwasserstoffe, das jedes Sandkorn, noch getrennt durch eine dünne Wasserhaut, als feinen Film umgibt. Das Bitumen kann bis zu 18 % der Gesamtmasse ausmachen. Das Problem besteht darin, das äußerst zähe Bitumen vom Sand zu trennen und für die weitere Verarbeitung aufzubereiten. Die Gewinnung war Ende 1970 mit 20 US \$ pro Barrel nicht wirtschaftlich [2]. In den letzten Jahrzehnten sind durch technische Verbesserungen bei den Förder- und Gewinnungsmethoden die Förderkosten stark gesenkt worden. Die Förderkosten von Ölsanden sind inzwischen identisch mit denen der konventionellen Erdölförderung (Förderkosten 10 US \$ pro Barrel) [2], sodass die Ölsandreserven mittlerweile zu den konventionellen Erdölen gerechnet werden [2, 12]. Damit wird Kanada mit 24 Gt Reserven auf den 2. Platz der Rangliste der Länder mit Ölreserven zwischen Saudi-Arabien (36 Gt) und Iran (18 Gt) gesetzt [13]. Unter einer Fläche von über 140 000 km² liegt das Öl in drei Regionen der Provinz Alberta, nämlich Athabasca, Peace River und Cold Lake (Bild 4-2).

Das Bitumen wird nach zwei Verfahren gewonnen, zum einen im Tagebau oder nach dem In-situ-Verfahren. Nach der Förderung wird das Bitumen verdünnt und in Aufbereitungsanlagen zu handelsüblichem Leichtöl umgewandelt. Es wird ein sogenanntes „synthetisches Rohöl“ gewonnen, das eine Dichte zwischen 0,96 und 0,85 g cm⁻³ aufweist. Das Rohöl wird dann in Raffinerien weiterverarbeitet, indem es zuerst mittels atmosphärischer Destillation in die verschiedenen Fraktionen getrennt wird. Der atmosphärische Rückstand wird danach über Vakuumdestillation weiterverarbeitet. Aus den beiden Rektifikationen werden die schweren Fraktionen HAGO (High Atmospheric Gas Oil) und HVGO (High Vacuum Gas Oil) erhalten, welche einen hohen Anteil an ein- und mehrkernigen Aromaten aufweisen [14]. Die Verteilung der Aroma-

ten ist in Tabelle 4-1 angegeben. Weiterhin sind in den Gemischen Paraffine und Naphthene enthalten.

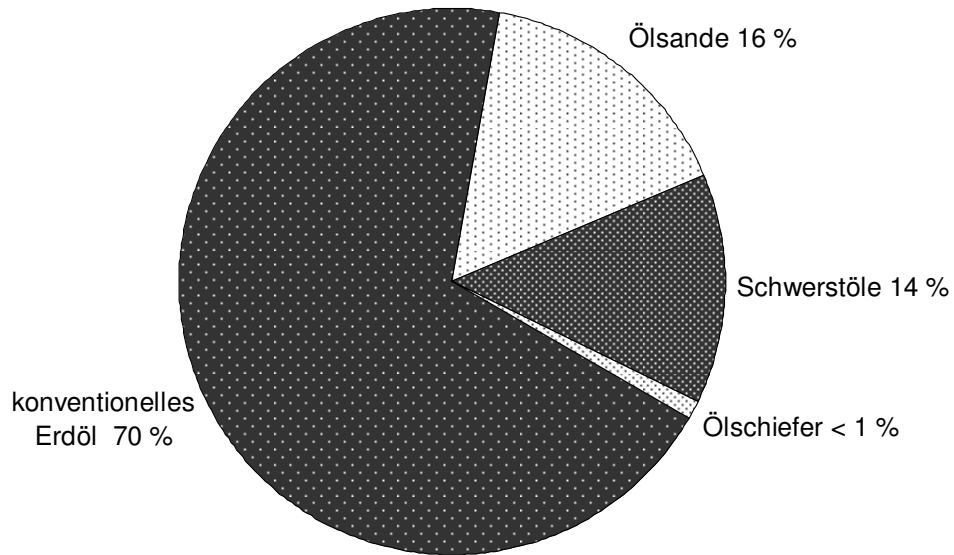


Bild 4-1: Verteilung der konventionellen und nicht-konventionellen Erdöreserven weltweit [2].

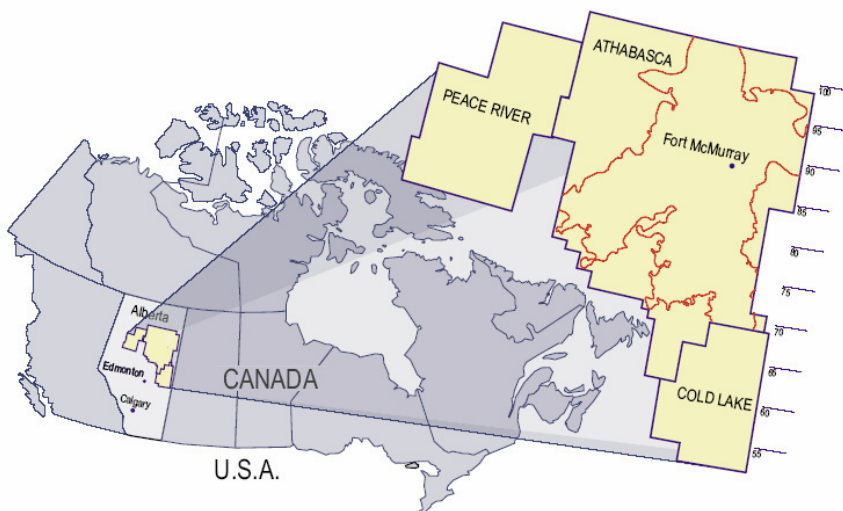


Bild 4-2: Drei Regionen der Provinz Alberta, in denen Ölsande vorkommen: Athabasca, Peace River und Cold Lake [2].

Da weltweit die leichten, hochwertigen Rohöle knapper werden, ist die kanadische Chemieindustrie bestrebt, solche schweren Produkte in leichtere, wertvollere Chemierohstoffe umzuwandeln [15]. Der Trend heißt: „from oil sands bitumen to petrochemical feedstocks“ [15].

Tabelle 4-1: Verteilung der ein- und mehrkernigen Aromaten in HAGO und HVGO aus Athabasca-Ölsanden [14].

Kohlenwasserstoffe	HAGO / Ma.-%	HVGO / Ma.-%
Einkernige Aromaten	15,9	20,8
Zweikernige Aromaten	10,7	14,3
Dreikernige Aromaten	1,7	5,9
Vierkernige Aromaten	-	3,8
Fünfkernige Aromaten	-	0,7
Thiophene	-	8,6
Nichtdefinierte Aromaten	-	1,7
Aromaten	28,3	55,8
Harze und Asphaltene	-	7,7
Paraffine und Naphthene	71,7	36,5

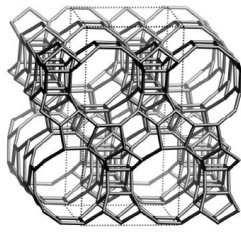
4.2 Zeolithe

Zeolithe sind natürliche oder künstlich hergestellte kristalline, anorganische Makromoleküle mit unterschiedlichen dreidimensionalen Gerüststrukturen. Sie wurden 1756 vom schwedischen Hobbymineralogen Baron Axel Fredrick Cronstedt entdeckt [16]. Er beobachtete, dass das Mineral beim Erhitzen zu brodeln und zu schäumen anfing, so als siedete es. Daher stammt der Name Zeolith (griechisch: zeo = ich sie-de; lithos = Stein), siedender Stein. Die primäre Baueinheit sind SiO_4^- - und AlO_4^- -Tetraeder (allgemein TO_4^- -Tetraeder). Die einzelnen Tetraeder sind über Sauerstoffbrücken verknüpft und bilden die sekundären Baueinheiten, die sich wiederum zu tertiären Baueinheiten zusammenlagern. Aus der Kombination von sekundären und tertiären Baueinheiten entsteht eine Kristallstruktur, die von Hohlräumen (Poren und Kanälen) durchsetzt ist. In diesen Hohlräumen befinden sich Wassermoleküle und Kationen, die zur Kompensation der negativen Gerüstladung notwendig sind. Die

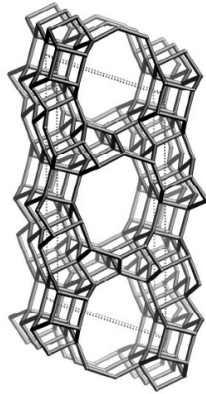
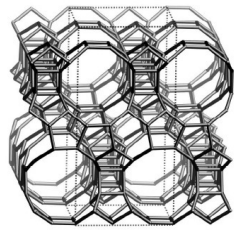
moderne Definition fasst den Begriff der Zeolithe weiter, indem sie die chemische Zusammensetzung unberücksichtigt lässt. Das Charakteristikum der Zeolithe ist demnach deren Struktur und die regelmäßig angeordneten Mikroporen. Als Synonyme findet man auch die Bezeichnungen mikroporöse Materialien und Molekularsiebe [17].

4.2.1 Struktur von Zeolithen

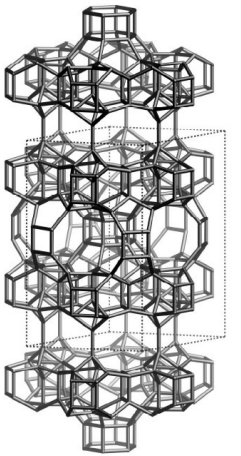
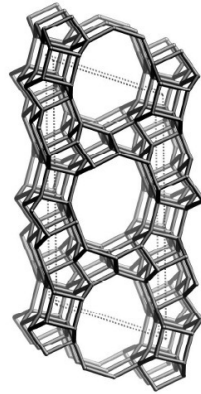
Die Strukturen und die Porensysteme der Zeolithe, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Bild 4-3 dargestellt. Schematisch sind die TO_4 -Tetraeder als Punkte und die T-O-T-Bindungen als Linien dargestellt. Entsprechend ihrer Porenweiten werden Zeolithe mit Kanälen aus 8, 10, 12 oder mehr Tetraederatomen als eng-, mittel-, weit- bzw. superweitporig bezeichnet. Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe und ihre Porenabmessungen sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Insgesamt gibt es derzeit 191 verschiedene Zeolithstrukturen, die von der Strukturkommission der International Zeolite Association (IZA) anerkannt sind [18, am 10. August 2009]. Dabei besitzt jede dieser Strukturen einen bestimmten Gerüsttyp, der unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Materials ist und mit einem aus drei Buchstaben bestehenden Code bezeichnet wird; beispielsweise hat Zeolith ZSM-5 den Code MFI und Beta den Code *BEA [18]. Als natürlich vorkommende Mineralien haben die Zeolithe ZSM-5 und Beta typische Mineralnamen wie Mutinait (MFI) und Tschernichit (*BEA). Allerdings erhalten synthetische Zeolithe meist Fantasienamen, die vom Unternehmen oder der Forschungseinrichtung abgeleitet werden (z.B. ZSM: **Z**eolite **S**ocony **M**obil und MCM: **M**obil **C**omposition of **M**atter) und eine fortlaufende Ordnungszahl (z.B. ZSM-5 und MCM-22).



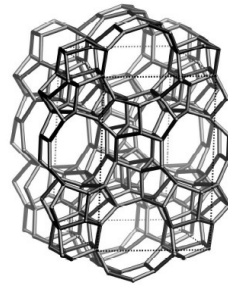
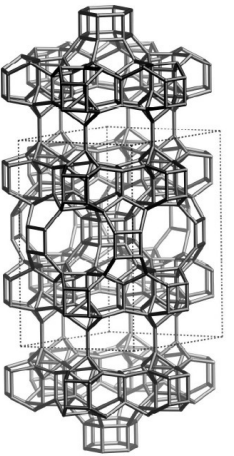
Beta



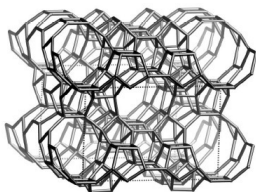
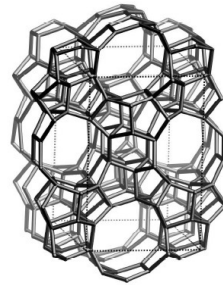
ZSM-12



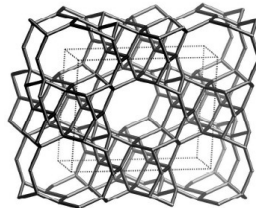
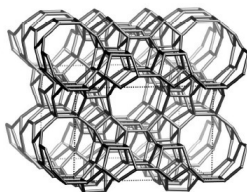
MCM-22



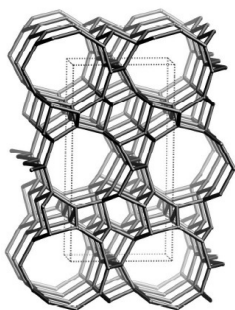
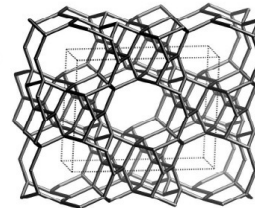
ZSM-5



ZSM-11



ZSM-22



ZSM-23

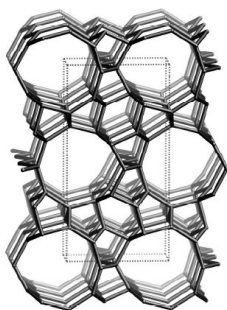


Bild 4-3: Gerüststrukturen der verwendeten Zeolithe nach IZA in Gitter-Darstellung [18].

Tabelle 4-2: Übersicht über die Porensysteme der verwendeten Zeolithe [18].

Zeolith	Porenstruktur (Abmessung / nm)	Porenabmessung / nm
Beta (*BEA)	12-Ring-Kanäle, 3d mit Hohlräumen (Ø 1,3)	0,74 x 0,74
ZSM-12 (MTW)	12-Ring-Kanäle, 1d	0,56 x 0,60
MCM-22 (MWW)	10-Ring-Kanäle, 2 x 2d mit Hohlräumen (1,8 x 0,7)	0,40 x 0,55 bzw. 0,41 x 0,51
ZSM-5 (MFI)	10-Ring-Kanäle, 3d (1 x linear, 1 x gewinkelt)	0,53 x 0,56 bzw. 0,51 x 0,55
ZSM-11 (MEL)	10-Ring-Kanäle, 3d (2 x linear)	0,53 x 0,54
ZSM-22 (TON)	10-Ring-Kanäle, 1d	0,46 x 0,57
ZSM-23 (MTT)	10-Ring-Kanäle, 1d	0,45 x 0,52

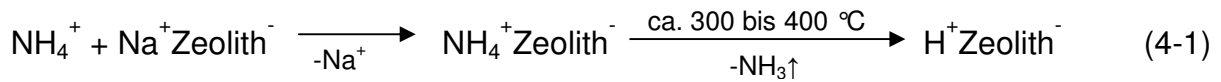
4.2.2 Verwendung von Zeolithen

Zeolithe werden aufgrund ihrer selektiven Adsorptionseigenschaften und ihres hydrophilen Charakters als Molekularsiebe, als Trockenmittel oder als Ionenaustauscher in Waschmitteln verwendet. Breite Anwendung finden Zeolithe auch in der Katalyse, hauptsächlich in der Raffinerietechnik (katalytisches Cracken, FCC/DCC mit den Zeolithen Y und/oder ZSM-5 und Hydrocracken mit bifunktionellen Formen von Zeolith Y) und Petrochemie (z.B. Mobil-Badger-Verfahren zur Herstellung von Ethylbenzol mit den Zeolithen ZSM-5 bzw. MCM-22, die Herstellung von Cumol mit Zeolith Beta sowie die Isomerisierung von Xylole und die Disproportionierung von Toluol jeweils mit Zeolith ZSM-5) [17, 19].

4.2.3 Herstellung von bifunktionellen Zeolithkatalysatoren

Zeolithe werden hauptsächlich durch Hydrothermalsynthese hergestellt. Dem Ausgangsgel wird meist ein organisches Templat beigefügt, welches strukturdirigierend wirkt. Das Templat kann nach der Kristallisation mittels Calcinierung aus dem Zeolithgerüst entfernt werden. Danach wird der Zeolith in die saure Form überführt, indem die Alkali- bzw. Erdalkalitionen z.B. durch einen wässrigen Ionenaustausch gegen Ammoniumionen ersetzt werden. Anschließend kann das hydrier-/dehydrieraktive Metall durch wässrigen Ionenaustausch, Imprägnierung oder reduktiven Festkörperionenaustausch in den Zeolith eingebracht werden. Durch die späte-

re thermische Behandlung wird das NH_4^+ -Ion zersetzt, und Ammoniak entweicht über die Gasphase (Gleichung (4-1)):



4.3 Cracken von Kohlenwasserstoffen

Wie in Bild 4-4 dargestellt ist, können Kohlenwasserstoffe prinzipiell nach unterschiedlichen Mechanismen gecrackt werden. Der Reaktionsablauf wird durch die Reaktionstemperatur, die spezifischen Katalysator-Eigenschaften und weitere Parameter bestimmt. Im Folgenden werden die vier prinzipiellen Crackmechanismen mit den jeweiligen charakteristischen Merkmalen und den Einsatzbereichen dargestellt [20].

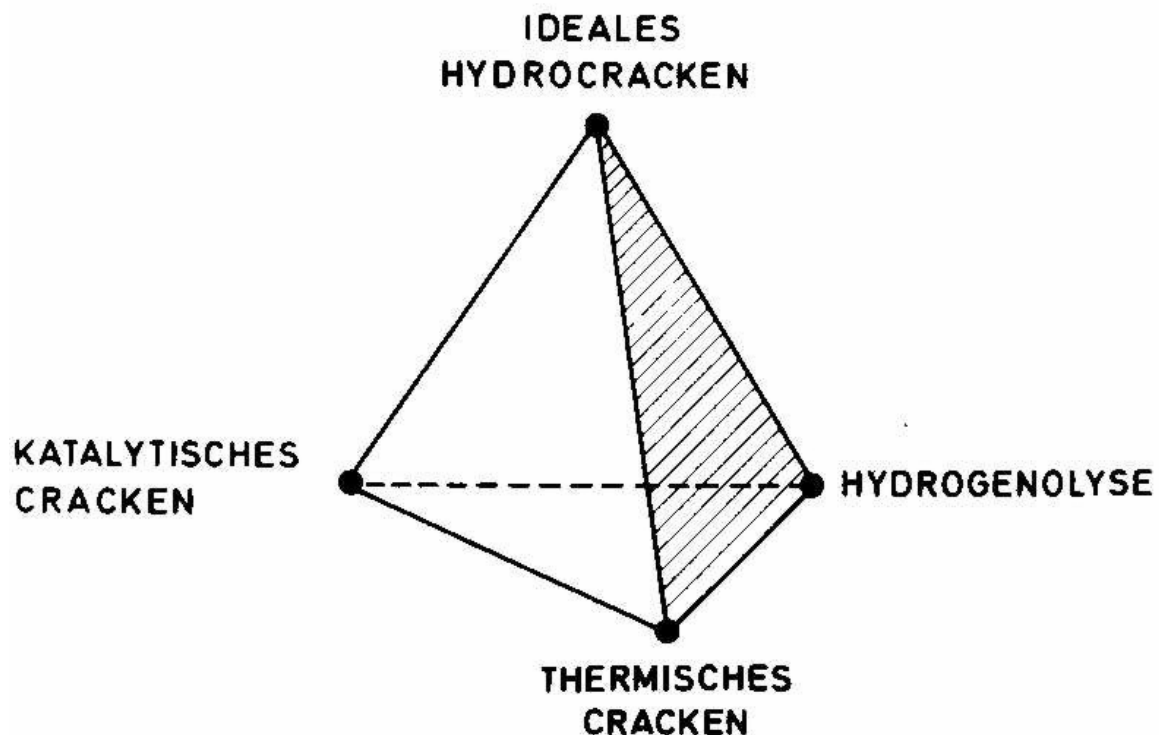


Bild 4-4: Die vier prinzipiellen Crackmechanismen [20].

4.3.1 Das thermische Cracken

Das thermische Cracken spielt eine wesentliche Rolle bei der Herstellung von Ethen und Propen. Es handelt sich dabei um eine radikalische Spaltung von Kohlenwas-

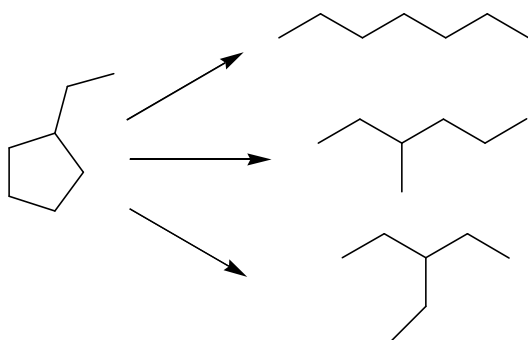
serstoffen ohne Katalysator, die bei Temperaturen von 400 bis 500 °C einsetzt. Die thermische Spaltung beginnt mit der Homolyse einer C-C-Bindung unter Ausbildung zweier freier Radikale. Beide Radikale können dann ein Wasserstoffatom von einem anderen Kohlenwasserstoff abstrahieren, wodurch sich die Kette fortpflanzt. Die gebildeten Radikale können aber auch einer β -Spaltung, Isomerisierung, Alkylierung, Cyclisierung und Dehydrierung unterliegen [20]. Zudem kann die Kondensation aromatischer Ringe erfolgen. Großtechnisch wird die Herstellung der Olefine in einem Steamcracker in Röhrenöfen durchgeführt. Die Olefinverteilung kann mit der Crackschärfe (Severity) beeinflusst werden, sodass man das Low Severity-Cracken (unter 800 °C mit 1 s Verweilzeit) und das High Severity-Cracken (bei fast 900 °C mit etwa 0,5 s Verweilzeit) unterscheidet. Die Bildung niederer Olefine wird durch hohe Cracktemperaturen, kurze Verweilzeiten und niedrige Partialdrücke begünstigt [7]. Beim Steamcracken werden aus cyclischen Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Aromaten und Polyaromaten gebildet, sodass keine Darstellung leichter *n*-Alkane aus Aromaten durch thermisches Cracken erfolgt [21]. Um die Dehydrierung zu verhindern, könnte bei höherem Wasserstoffpartialdruck gearbeitet werden. Allerdings würde dies aus thermodynamischen Gründen zu einer übermäßigen Methanbildung führen.

4.3.2 Die Hydrogenolyse

Die Hydrogenolyse stellt einen weiteren prinzipiellen Mechanismus des Crackens von Kohlenwasserstoffen dar. Dabei werden Alkane und Cycloalkane an Metallkatalysatoren hauptsächlich zu einfach oder mehrfach verzweigten *iso*-Alkanen umgesetzt. Die eingesetzten Cycloalkane können durch konventionelle Hydrierung aus den entsprechenden Aromaten gewonnen werden. Edelmetalle wie Rhodium, Iridium und Ruthenium eignen sich besonders gut für die Hydrogenolyse [22, 23]. Die Ringöffnung der Cycloalkane wird in großem Wasserstoffüberschuss bei 3 bis 5 MPa und 250 bis 550 °C durchgeführt, wobei die hydrogenolytische Ringöffnung von Alkylcyclopentanen erheblich schneller erfolgt als die Ringöffnung von Alkylcyclohexanen [24]. Von McVicker et al. [24] wurde gezeigt, dass die Ringöffnung von Alkylcyclopentanen z. B. an Iridium bereits bei niedriger Reaktionstemperatur von 250 °C erfolgt. Um die Ausbeute an Ringöffnungsprodukten von Alkylcyclohexanen zu verbessern, kann ein schwach saurer Cokatalysator verwendet werden, der die Isomerisierung von Alkylcyclohexanen zu ihren 5-Ringisomeren katalysiert [25, 26].

Daneben hat die Partikelgröße des eingesetzten Edelmetalls Einfluss auf die Ringöffnung. Gault [27] beobachtete bei geringem Platingehalt und hoher Dispersion eine nichtselektive Hydrogenolyse (Bild 4-5). Mechanistisch wird hier eine Adsorption des Cycloalkans parallel zur Platinoberfläche vermutet (Multiplet). Im Gegensatz dazu erfolgte die Hydrogenolyse von Alkylcyclopentanen bei hohem Platingehalt bzw. niedriger Dispersion und an iridium-, rhodium-, ruthenium- und osmiumhaltigen Katalysatoren selektiv zwischen zwei sekundären Kohlenstoffatomen. Dabei wird ein Mechanismus über Dicarbene angenommen [27]. Da in beiden Fällen bevorzugt *iso*-Alkane gebildet werden [25, 28], eignet sich die Hydrogenolyse nicht zur Herstellung eines Steamcracker-Einsatzes. Zudem führt eine Temperaturerhöhung, um die Ausbeute an C_{2-6} -*n*-Alkanen zu erhöhen, zur vermehrten Hydrogenolyse terminaler C-C-Bindungen, sodass hohe Methanausbeuten entstehen.

Nichtselektive Hydrogenolyse:



Selektive Hydrogenolyse:

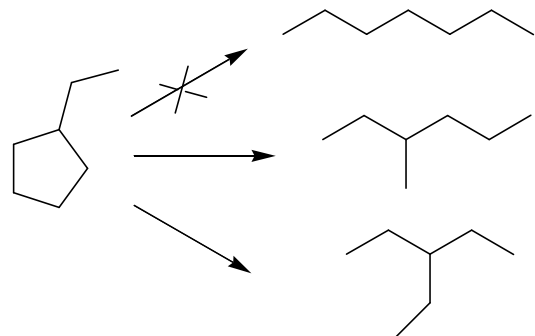


Bild 4-5: Nichtselektive und selektive Hydrogenolyse von Ethylcyclopentan [25].

4.3.3 Cracken an sauren Katalysatoren

Beim katalytischen Cracken werden saure Feststoff-Katalysatoren wie z.B. amorphe SiO_2/Al_2O_3 -Mischoxide oder auch Zeolithe verwendet [20]. Die Crackbedingungen liegen bei 460 bis 570 °C und 0,1 bis 0,3 MPa. Mit hohem Anteil entstehen ungesättigte Crackprodukte, und es bilden sich Koksablagerungen auf dem Katalysator, die periodisch mit Luft abgebrannt werden müssen. Bei der Regeneration heizt sich der Katalysator auf ca. 750 °C auf, wobei die Reaktionswärme der Spaltung zugeführt wird. Das katalytische Cracken (FCC, Fluid Catalytic Cracking) eignet sich insbeson-

dere zur Verarbeitung von Vakuumgasölen (VGO, Destillat der Vakuumdestillation). Dieses Verfahren besitzt mit einer Produktionskapazität von weltweit fast 703 Mt a^{-1} (01.01.2009) eine große industrielle Bedeutung [29]. In Bild 4-6 ist das Verfahren schematisch dargestellt. Die Anlage enthält einen Wirbelschicht- (Regenerator) und einen Flugstromreaktor (Riser). Das vorgewärmte Vakuumgasöl wird am unteren Ende des Riser-Reaktors mit dem heißen, regenerierten Katalysator aus dem Regenerator in Kontakt gebracht. Dadurch verdampft das Öl und steigt den Riser-Reaktor empor. Hier erfolgen die Reaktionen (Cracken, Isomerisierung, Cyclisierung, Dehydrierung und Kondensation aromatischer Ringe) innerhalb weniger Sekunden. Die Katalysatorpartikel werden während der Reaktion aufwärtstransportiert. Trotz der geringen Verweilzeit unterliegt der Katalysator einer starken Desaktivierung durch Verkokung (typischerweise zwischen 0,8 und 1,3 Ma.-% Koks). Unterstützt durch Wasserdampf wird der desaktivierte Katalysator im Stripper von den Produkten getrennt und gelangt dann in den Regenerator. Dort werden die Koksablagerungen verbrannt, der heiße, regenerierte Katalysator fließt wieder zum Fuß des Riser-Reaktors, womit sich der Katalysatorkreislauf schließt [30].

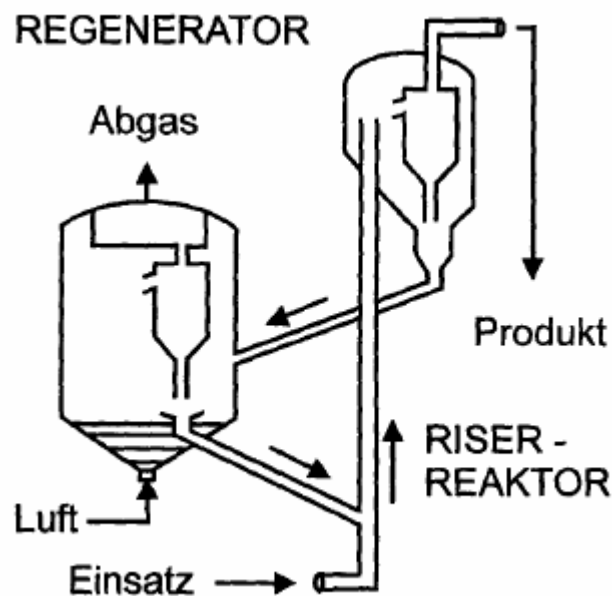


Bild 4-6: FCC-Anlage, bestehend aus Riser-Reaktor und Regenerator [30].

Als Aktivkomponente wird ein ultrastabilisierter weitporiger Zeolith H-USY (FAU) in einer amorphen Alumosilicatmatrix verwendet. Weiterhin enthalten industrielle FCC-Katalysatoren eine Vielzahl von Promotoren, wie z.B. geringe Mengen eines Edelmet-

talls zur Oxidation von Kohlenmonoxid bei der Katalysatorregenerierung und Erdalkalioxide zur Bindung von Vanadium aus dem Einsatzgemisch. Aufgrund der steigenden Nachfrage an Ethen und Propen wird den Katalysatoren des FCC-Verfahrens der Zeolith H-ZSM-5 (MFI) als Additiv zugesetzt (z.B. PetroFCC-Verfahren der UOP [31]). Der mittelporige Zeolith ZSM-5 bringt dabei formselektive Eigenschaften mit, sodass das Produktspektrum vom Hauptprodukt Ottokraftstoff hin zu den niederen Olefinen als gewünschten Nebenprodukten verschoben wird. Lineare und einfach verzweigte Alkane, die Benzinkomponenten mit der niedrigsten Oktanzahl, werden selektiv zu Olefinen im C₂- bis C₄-Bereich umgesetzt. Außerdem sind anspruchsvolle, bifunktionelle Hydridübertragungsreaktionen aufgrund des Porensystems von Zeolith ZSM-5 (MFI) erschwert, sodass die leichten Alkene nicht mit Cycloalkanen zu Alkanen und Aromaten umgesetzt werden können und die Koksbildung reduziert wird [32]. Das DCC-Verfahren (Deep Catalytic Cracking) setzt ganz auf H-ZSM-5 als Primärkatalysator [33, 34]. In der Prozessvariante DCC II werden auf Kosten der Ausbeuten an Benzin und Mitteldestillat mit bis zu 6 bzw. 25 Ma.-% sehr hohe Ausbeuten an Ethen und Propen erzielt (Tabelle 4-3). Das DCC I-Verfahren kann in einer konventionellen FCC-Anlage durch Verwendung eines neuen Katalysators durchgeführt werden, wohingegen die Verfahrensvariante DCC II speziell ausgelegte Neuanlagen erfordert [35].

Tabelle 4-3: Vergleich der Ausbeuten an Ethen und Propen bei verschiedenen Varianten des FCC-Verfahrens nach [35].

Verfahren	Y _{Propen} / Ma.-%	Y _{Ethen} / Ma.-%
FCC, Standardbedingungen	2-4	< 1
FCC, hohe Crackschärfe	3-5	n. a. ^a
FCC, hohe Crackschärfe, Zugabe von ZSM-5 als Additiv	5-10	n. a. ^a
DCC I	10-18	≈ 2
DCC II	15-25	≈ 6

a: In Zitat [35] nicht angegeben.

Das säurekatalysierte Cracken von Alkanen [5, 33, 36] und Cycloalkanen [34, 37 - 44] an Zeolithen wurde umfassend untersucht. Aufgrund der Bildung von polycyclischen Aromaten (Koks) wurde allerdings eine schnelle Desaktivierung der Katalysa-

toren beobachtet. Um die Desaktivierung zurückzudrängen, wurde die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe [45 - 53] in hydrierender Atmosphäre durchgeführt. Das Cracken von Cycloalkanen an sauren Katalysatoren in einem Überschuss an Wasserstoff wurde von Raichle et al. [10] intensiv untersucht. Methylcyclohexan konnte an einem sauren Zeolith H-ZSM-5 mit einem Aluminiumgehalt von 4,8 % mit hohen Ausbeuten zu C_{2+n} -Alkanen (das sind hauptsächlich Ethen, Propan und *n*-Butan, synthetischer Steamcracker-Einsatz) umgesetzt werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C konnten die Methanausbeuten zudem gering gehalten werden. Mit Wasserstoffpartialdrücken in einer Größenordnung von 4 bis 6 MPa konnte die Desaktivierung und Aromatenbildung verhindert werden. Allerdings wurden höhere Drücke vermieden, da sie die Bildung von *iso*-Alkanen zulasten der C_{2+n} -Alkane begünstigen.

Auch der Einfluss des Porensystems auf die katalytischen Eigenschaften wurde umfassend untersucht. Eine weitere Möglichkeit, die Koksbildung und die damit verbundene Desaktivierung zu vermeiden, ist die Verwendung von formselektiven Zeolithen. Bei der Umsetzung von Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan berichten Hernandez et al. [54] und Scofield et al. [40] von langsamerer Desaktivierung des mittelporigen Zeoliths H-ZSM-5 im Gegensatz zum weitporigen Zeolith H-Y. Dies wird auf die sterischen Zwänge im formselektiven Zeolith H-ZSM-5 zurückgeführt, sodass die Bildung von großen, sperrigen Koksmolekülen stark behindert ist. Zudem ist ein dreidimensionales Porensystem einem eindimensionalen Porensystem vorzuziehen. Die eindimensionalen Porensysteme werden leichter durch Koksmoleküle blockiert und desaktivieren deshalb schneller [40, 54, 55]. Auch die Produktzusammensetzung wird durch die Porenstruktur beeinflusst. Wie in Tabelle 4-4 für die Umsetzung von Methylcyclohexan an den Zeolithen H-Y, H-Beta und H-ZSM-5 angegeben, wird die Ausbeute an Crackprodukten (insbesondere Ethen, Propan und Propen) mit kleiner werdender Porenabmessung größer; je enger das Porensystem ist, desto weniger Isomere des Einsatzkohlenwasserstoffs werden gebildet. Auch nimmt der Anteil der unverzweigten Kohlenwasserstoffe deutlich zu. Dies weist auf eine starke Beteiligung des nichtklassischen Mechanismus hin und ist in Kapitel 4.4 ausführlicher erklärt.

Der Umsatz beim katalytischen Cracken hängt hauptsächlich von der Anzahl der Säurezentren mit einer hohen Säurestärke ab [55]. Nayak und Moffat [56] berichten

von einer Abnahme der Crackaktivität von Zeolith H-ZSM-5 mit abnehmendem Aluminiumgehalt bis $n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si}) = 0,1$ %.

Für die Umsetzung von Aromaten, v. a. mehrkernigen und deren Gemischen, zu leichten *n*-Alkanen eignet sich das katalytische Cracken jedoch nicht. Dupain et al. [57] beobachten bei der Umsetzung eines Gemischs aus verschiedenen Paraffinen sowie Naphthalin, Anthracen und Phenanthren, dass die Aromaten nicht gecrackt werden. Daneben werden aber neue Aromaten durch Dealkylierung und Wasserstofftransferreaktionen gebildet. Damit hat er die „Nichtcrackbarkeit“ von mehrkernigen Aromaten unter FCC-Bedingungen demonstriert. Aufgrund des stabilisierten π -Elektronensystems wirkt Benzol als schwache Lewis-Base. Im Gegensatz dazu fungieren Alkene als sehr starke Lewis-Basen und werden beim katalytischen Cracken schnell umgesetzt.

Tabelle 4-4: Umsetzung von Methylcyclohexan an H-Y, H-Beta und H-ZSM-5 ($n_{Si}/n_{Al} = 15$) bei 0,1 MPa und 450 °C in Stickstoff [41].

Katalysator	H-Y	H-Beta	H-ZSM-5
Produkte	auf $X = 0$ % extrapolierte Produktverteilung / Ma.-%		
Wasserstoff	0,0	0,2	0,3
Methan	0,0	0,3	0,8
Ethan	0,0	0,0	0,2
Ethen	0,6	1,7	10,2
Propan	2,2	4,6	11,0
Propen	7,1	9,7	27,6
Crackprodukte ^a	48,5	71,0	79,5
Isomere	33,5	18,0	1,5
Aromaten	18,0	11,0	19,0
$n_{C_3-Kw.} / n_{C_4-Kw.}$ ^b	0,8	0,8	2,6
n_{Alkene} / n_{Alkane}	0,7	0,7	3,5
$m_{iso-Kw.} / m_{n-Kw.}$ ^c	3,9	2,6	0,8

a: Alkane und Alkene mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff,

b: Stoffmengenverhältnis von Kohlenwasserstoffen mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen,

c: Massenbezogenes Verhältnis von verzweigten zu unverzweigten Kohlenwasserstoffen.

4.3.4 Cracken an bifunktionellen Katalysatoren

Bifunktionelle Katalysatoren enthalten auf einem sauren Träger (z.B. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Zeolithe) eine hydrier-/dehydrieraktive Komponente [20]. Der wichtigste chemische Prozess – das Hydrotreating, mit einer weltweiten Produktionskapazität über 1958 Mt a^{-1} [29] arbeitet mit bifunktionellen Katalysatoren. Für das Hydrotreating verschiedener Rohölfractionen (hydrierendes katalytisches Entschwefeln (HDS) sowie das hydrierende katalytische Entfernen von organischen Stickstoff- (HDN) und von Metallverbindungen (HDM)) wird ein Katalysator aus Kobalt- und Molybdänsulfid auf saurem Aluminiumoxid verwendet.

Im Gegensatz zum katalytischen Cracken werden an bifunktionellen Katalysatoren ungesättigte Kohlenwasserstoffe zunächst hydriert, isomerisiert und dann gespalten (Hydrocracken) (Bild 4-7). Auf dem Katalysator treten zudem praktisch keine Koksablagerungen auf, sodass lange Betriebszeiten ohne Regeneration des Katalysators möglich sind [58, 59]. Die Reaktionen werden in großem Wasserstoffüberschuss bei Reaktionstemperaturen zwischen 270 und 450 °C und Drücken zwischen 8 und 22 MPa durchgeführt [58]. Industriell werden neben VGO (Vacuum Gas Oil) und deasphaltierten, demetallierten Rückstandsölen auch aromatenreiche Schweröle (z.B. aus katalytischen Crackern) zu LPG, Benzin, Kerosin, Mitteldestillat und auch zu wasserstoffreichen Schwerölen umgesetzt. Am 01.01.2007 betrug die weltweite Produktionskapazität 251 Mt a^{-1} [29].

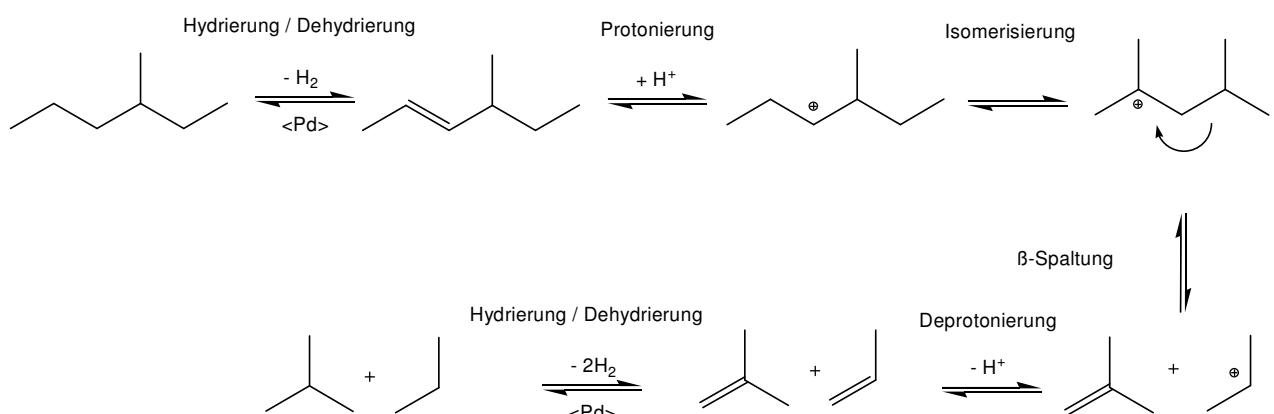


Bild 4-7: Reaktionsschema des klassischen bifunktionellen Crackens [60].

Bei einem Wasserstoffüberschuss bei Atmosphärendruck tritt auch an bifunktionellen Katalysatoren Desaktivierung durch Verkoken auf [61, 62]. Dennoch weist das Hydrocracken im Vergleich zum katalytischen Cracken viele Vorteile auf: Erstens werden beim Hydrocracken kaum Alkene und Aromaten, die Hauptprodukte des katalytischen Crackens, sowie Methan und Ethan beobachtet. Bei sehr niedrigem Wasserstoffpartialdruck jedoch können sich Aromaten bilden [61 - 63]. Des Weiteren findet im Gegensatz zum katalytischen Cracken kein Sekundärcracken statt. Deshalb erhält man beim idealen Hydrocracken eine symmetrische C-Zahl-Verteilung um die Hälfte der Kohlenstoffatome des Edukts ($Z/2$), wie in Bild 4-8 dargestellt. In Gegenwart der starken Hydrier-/Dehydrierkomponente stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Alkanen und Alkenen ein [58]. Die langkettigen n -Alkene sind dann einerseits in erheblicher Konzentration vorhanden, während andererseits die Konzentration der gecrackten, kurzkettigen Alkene durch die weitgehende Gleichgewichtseinstellung begrenzt wird. Bevor nun das Sekundärcracken einsetzt, werden die kurzkettigen Alkene an den sauren Zentren durch konkurrierende Adsorption/Desorption sehr effektiv von den langkettigen Alkenen verdrängt, da diese eine deutlich höhere Adsorptionswärme besitzen. Entsprechend lässt sich die hohe Selektivität zu Isomerisierungsprodukten an bifunktionellen Katalysatoren erklären [58, 64, 65].

Für die industrielle Anwendung sind weitere Vorteile des Hydrocrackens die Flexibilität bezüglich der Einsatzkohlenwasserstoffe und der Produktverteilung sowie die Tatsache eines umweltfreundlichen Prozesses [66]. Als Nachteil gegenüber dem katalytischen Cracken sind die höheren Investitions- und Betriebskosten zu nennen, die durch den hohen Betriebsdruck und den Wasserstoff-Verbrauch verursacht werden [6].

An bifunktionellen Katalysatoren ist das Crackverhalten von Alkanen und Cycloalkanen unterschiedlich: So wurde beispielsweise bei der Umsetzung von 2-Methylheptan an 0,27Pd/La-Y ($T_R = 300 \text{ °C}$, $p_{\text{ges.}} = 2 \text{ MPa}$) eine symmetrische C-Zahlverteilung um $Z = 4$ beobachtet, während sich aus Ethylcyclohexan unter identischen Reaktionsbedingungen mehr C_5 - bis C_7 -Kohlenwasserstoffe als C_1 - bis C_3 -Kohlenwasserstoffe bilden [67]. In der Literatur wird eine solche Form der Produktverteilung hauptsächlich an weitporigen Zeolithen beobachtet [60, 62, 68].

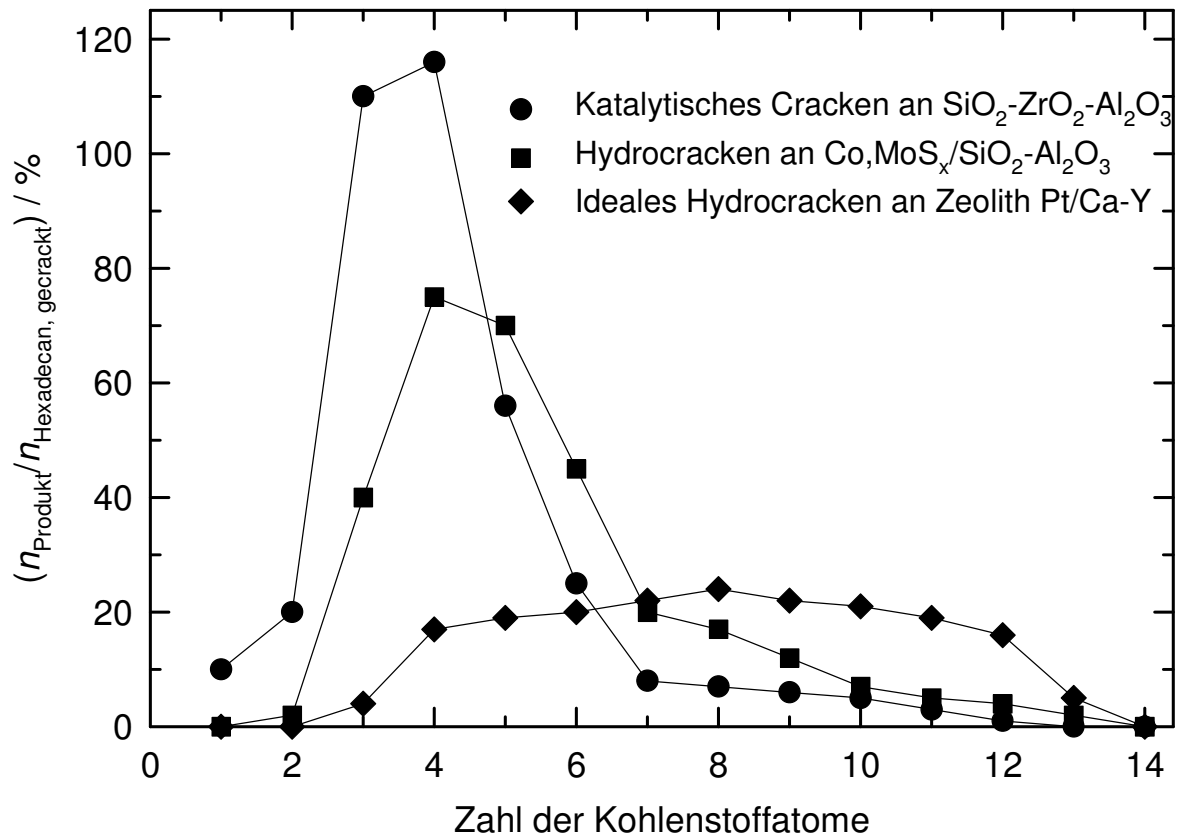


Bild 4-8: Stoffmengenverteilung der Crackprodukte beim Hydrocracken und katalytischen Cracken von n-Hexadecan jeweils bei Ausbeuten an Crackprodukten von ca. 50 % nach Weitkamp [58]. Reaktionstemperaturen: 500 °C für SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃, 400 °C für Co,MoS_x/SiO₂-Al₂O₃ und 235 °C für Zeolith Pt/Ca-Y.

Außerdem bilden sich bei der Umsetzung von 2-Methylheptan unter diesen Bedingungen Crackprodukte in einer Ausbeute von 25 %, wohingegen aus Ethylcyclohexan nur 5 % Ringöffnungsprodukte (primäre Crackprodukte) und weitere 3 % sekundäre Crackprodukte entstehen [60, 67]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Umsetzung von Methylcyclohexan an 0,65Pt/H-USY (4,8 %) bei 6 MPa [64] beobachtet, was auf eine große Hemmung endocyclischer C-C-Bindungen gegenüber einer klassischen β -Spaltung über Carbeniumionen hindeutet. Der Grund ist die ungünstige Orientierung des leeren p-Orbitals am positiv geladenen Kohlenstoffatom zur aufzuspaltenden Bindung, da in cyclischen Carbeniumionen die Orbitale senkrecht (Fünfringe) oder nahezu senkrecht (Sechsringe) zueinander stehen. Hingegen können in offenkettigen Carbeniumionen die jeweiligen Orbitale die günstige coplanare

Ausrichtung zueinander einnehmen, was zu maximaler Überlappung der Orbitale im Übergangszustand führt (Bild 4-9).

Wie schon bei den sauren Katalysatoren beobachtet, zeichnen sich auch die bifunktionellen Zeolithe durch ihre formselektiven Eigenschaften aus. Beim Hydrocracken von Aromaten oder Cycloalkanen an mittelporigen Zeolithen (z.B. Pd/H-ZSM-5) anstatt an weitporigen Zeolithen (z.B. Pd/H-Beta) entstehen mehr leichte Crackprodukte mit geringen Methan- und Ethanausbeuten [62, 69, 70]. Es werden kaum Disproportionierungsprodukte gebildet, sondern die schlankeren Verbindungen dominieren deutlich, und der Anteil der *n*-Alkane unter den Crackprodukten ist sehr viel größer [69, 70].

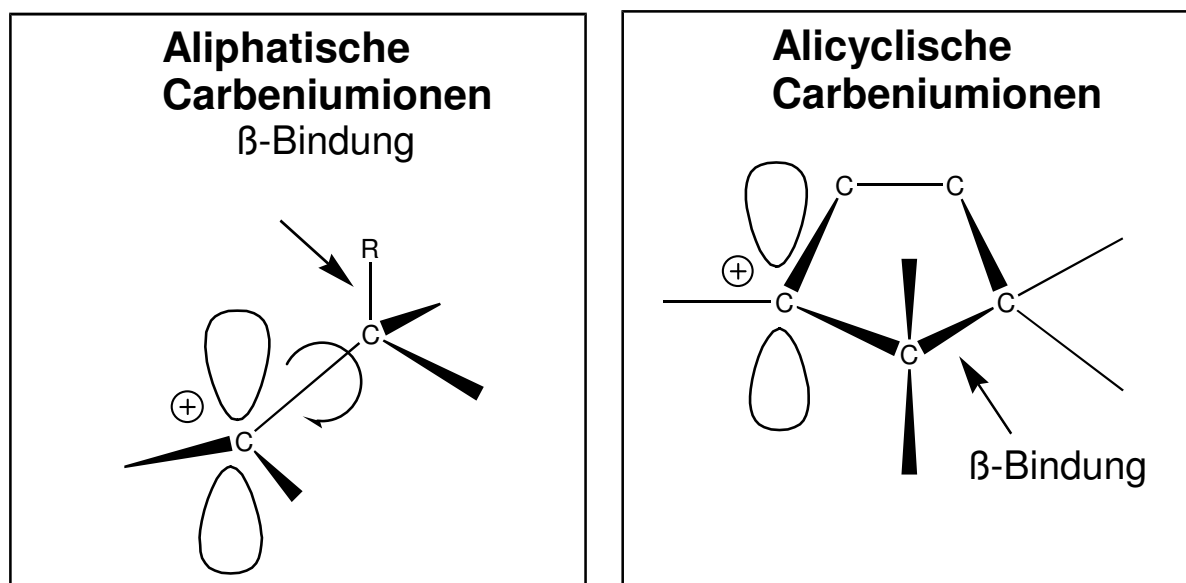


Bild 4-9: Rolle der Orbitalorientierung bei der klassischen β -Spaltung offenkettiger und cyclischer Carbeniumionen nach Brouwer und Hogeveen [4].

4.4 Crackmechanismen an sauren und bifunktionellen Katalysatoren

Bei Carbokationen wird zwischen klassischen Carbeniumionen (dreifach koordiniert) und nichtklassischen (fünffach koordinierten) Carboniumionen (mit $2e^-$ - $3z$ -Bindungen) unterschieden [71]. Das klassische Cracken kann - abhängig von der Art des Katalysators - nach zwei Varianten ablaufen, dem bifunktionellen, klassischen Cracken an bifunktionellen Katalysatoren und dem bimolekularen, klassischen Cracken an sauren Katalysatoren. Gemeinsam sind beiden Mechanismen die Isomerisierung und die

β -Spaltung klassischer Carbeniumionen. Bei der Bildung der Carbeniumionen und den möglichen Folgereaktionen unterscheiden sie sich grundlegend. Da in dieser Arbeit keine sauren Katalysatoren verwendet werden, wird auf das bimolekulare, klassische Cracken nur kurz eingegangen.

4.4.1 Klassisches bifunktionelles Cracken

Der bifunktionelle Mechanismus beginnt mit der Dehydrierung von Alkanen oder Cycloalkanen an den metallischen Zentren zu Alkenen bzw. Cycloalkenen. Wenn genügend metallische Zentren zur Verfügung stehen, wird eine rasche Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts angenommen. Die ungesättigten Verbindungen diffundieren danach zu den sauren Zentren, wo sie unter Bildung von klassischen Carbeniumionen protoniert werden. Vor einer β -Spaltung isomerisieren diese in der Regel zu stärker verzweigten Isomeren, da die Geschwindigkeit der β -Spaltung mit zunehmender Stabilität der beteiligten Carbeniumionen (Reihenfolge: primär < sekundär < tertiär) stark zunimmt. Während der β -Spaltung bildet sich zwischen dem Kohlenstoffatom mit der positiven Ladung und einem α -Atom eine π -Bindung aus. Die σ -Bindung zwischen dem α - und β -Atom bricht auf. Es entstehen bei einer solchen acyclischen oder exocyclischen bzw. endocyclischen (Ringöffnung) β -Spaltung kürzere Carbeniumionen und Olefine. Diese werden von den sauren Zentren desorbiert, sie diffundieren zu den metallischen Zentren und werden dort hydriert [60, 63, 64]. Alkane und Cycloalkane verhalten sich - abgesehen von der hohen Resistenz endocyclischer C-C-Bindungen gegenüber der klassischen β -Spaltung - völlig identisch. Beim klassischen Cracken sind *iso*-Alkane die Hauptprodukte, weil die Isomerisierung vorgelagert ist. Aufgrund der Instabilität von primären und Methylkationen bilden sich Methan und Ethan so gut wie gar nicht.

Weitkamp et al. [72] und Buchanan et al. [73] klassifizierten die β -Spaltung nach dem Grad der Verzweigung. In der Reihenfolge zunehmender Kationenstabilität sind die verschiedenen Typen in Bild 4-10 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von oben nach unten stark zu [72]. In der Regel erfolgt die β -Spaltung nach den Typen A oder B, wenn keine sterischen Zwänge vorliegen (z. B. an Pd/Ca-Y). In den engen Kanälen von mittelporigen Zeolithen wie ZSM-5 ist eine Bildung von α,α,γ -dreifachverzweigten Kohlenwasserstoffen (β -Spaltung nach dem Typ A) eher un-

wahrscheinlich, sodass die β -Spaltungen vom Typ B und C dominieren [72]. Die Zahl der mindestens erforderlichen Kohlenstoffatome (Z) ergibt jedoch eine weitere Einschränkung für die verschiedenen Typen der β -Spaltung. Für die einzelnen Typen ist diese Zahl (zwischen fünf und acht) hinter den Reaktionsgleichungen in Bild 4-10 angegeben. Damit ist z.B. die Bildung von n -Butan bei Verbindungen mit nur sieben Kohlenstoffatomen auf β -Spaltungen vom Typ C beschränkt, wohingegen die Verbindungen mit acht oder mehr Kohlenstoffatomen auch über die energetisch sehr viel günstigeren β -Spaltungen vom Typ B n -Butan bilden können.

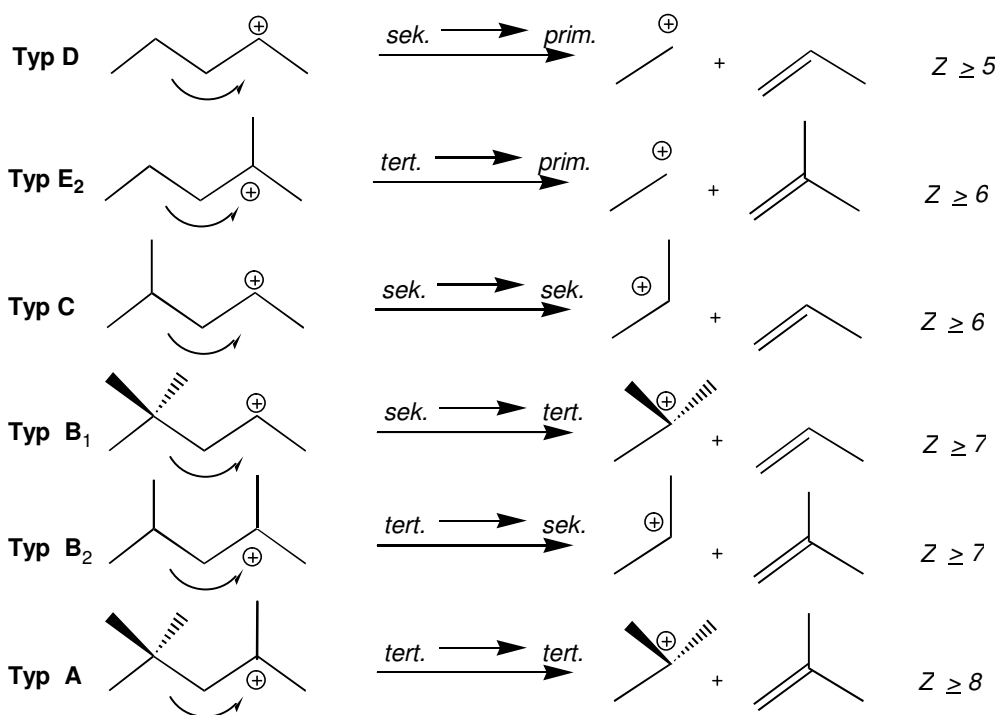


Bild 4-10: Typen der klassischen β -Spaltung mit von Typ D zu Typ A zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit [72, 73].

4.4.2 Bimolekulares Cracken

Beim bimolekularen, klassischen Cracken werden an den sauren Zentren eines monofunktionellen, sauren Katalysators durch intermolekularen Hydridtransfer Carbeniumionen gebildet. Da die Reaktion über einen sterisch anspruchsvollen Übergangszustand abläuft, ist der bimolekulare Crackmechanismus an weitporigen Zeolithkatalysatoren wie z.B. Beta bevorzugt [41, 43, 74].

4.5 Nichtklassisches Haag/Dessau-Cracken

Die mechanistischen Vorstellungen von Haag und Dessau basieren auf einem Vergleich der Umsetzung verschiedener Hexanisomere an Zeolith ZSM-5 (MFI). Neben Wasserstoff entstanden dabei Methan und Ethan, deren Bildung anhand des klassischen Mechanismus nicht erklärt werden konnte [74]. Die Reaktionsmöglichkeiten von 3-Methylhexan nach diesem nichtklassischen Mechanismus sind in Bild 4-11 zusammengestellt: Die Protonierung des *iso*-Alkans erfolgt aufgrund des positiven induktiven Effekts der Methylgruppe bevorzugt an einer der drei Bindungen des tertiären C-Atoms. Dadurch entsteht ein fünffach koordiniertes Carboniumion, in dem der an einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung beteiligte Wasserstoff eine positive Partialladung trägt. Das Carboniumion zerfällt dann in ein klassisches Carbeniumion und kurzkettige Alkane (z.B. Methan, Ethan und Propan) [5, 74]. Die entstandenen Carboniumionen und Carbeniumionen sind Übergangszustände und keine stabilen Zwischenprodukte. Wie in Bild 4-11 dargestellt, geht beim Einsatz von *iso*-Alkanen eine Verzweigung verloren, und *n*-Alkane werden als Hauptprodukte gebildet.

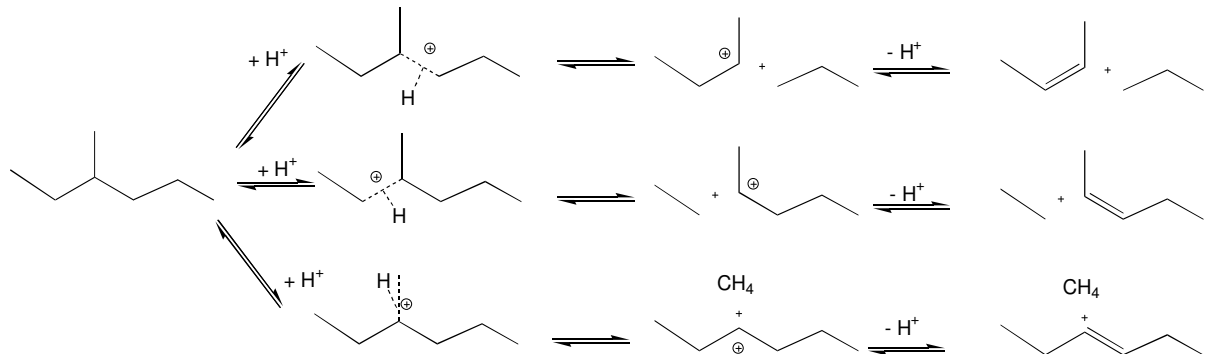


Bild 4-11: Verschiedene Reaktionsmöglichkeiten von 3-Methylhexan nach dem nichtklassischen Haag/Dessau-Mechanismus [74].

Als Parameter, die die Reaktion nach dem Haag/Dessau-Mechanismus begünstigen, sind zu nennen:

- hohe Temperaturen [5, 74, 75, 76]
- geringe Umsätze [5, 74, 75, 77]
- geringer Kohlenwasserstoffpartialdruck [5, 74, 75]
- sterische Zwänge [74]
- geringe Z-Zahl [74]

Laut Kotrel et al. [5] hindern die Porenabmessungen mittelporiger Zeolithe das Ab-
laufen bifunktionaler Crackreaktionen bereits erheblich, monomolekulares Cracken
hat hingegen eine hohe Bedeutung. Häufig laufen aber beide Crackmechanismen
gleichzeitig ab. Daher definieren Wielers et al. [78] das Cracking Mechanism Ratio
(*CMR*, Gleichung 4-2), um abschätzen zu können, welcher der beiden Crackmecha-
nismen dominiert. Bei $0 < CMR < 1$ liegt hauptsächlich der klassische Mechanismus
vor; bei $CMR > 1$ läuft bevorzugt der nichtklassische Crackmechanismus ab.

$$CMR = \frac{Y_{\text{Methan}} + Y_{\text{Ethan}} + Y_{\text{Ethen}}}{Y_{\text{iso-Butan}}} \quad (4-2)$$

4.6 Hydrocracken von Aromaten

Die EU-Richtlinie 98/70 limitiert die Emissionskomponenten Kohlenmonoxid, unver-
brannte Kohlenwasserstoffe sowie Stickoxide und beschreibt somit die Mindestanfor-
derungen an Otto- und Dieseldieselkraftstoff [79]. Seit 2005 gelten die Grenzwerte der
EURO IV-Norm. Hier wird unter anderem der Aromatengehalt im Endprodukt Kraft-
stoff begrenzt. Seit 2005 liegen der Benzol- und Aromatengehalt im Ottokraftstoff
unter 1 bzw. 35 Vol.-%. Im Dieseldieselkraftstoff sind die Anforderungen für Polyaromaten
unter 11 Gew.-%. Deshalb wird seit einigen Jahren über die Verwertung des Aroma-
tenüberschusses nachgedacht. Eine Möglichkeit ist das Hydrocracken der ein- und
mehrkernigen Aromaten [80 - 86]. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit
der Hydrierung und anschließenden Ringöffnung von ein- und zweikernigen Aroma-
ten – unter Beibehaltung der Kohlenstoffzahl [81, 87 - 89]. Die Reaktion wird in gro-
ßem Wasserstoffüberschuss bei 2,5 bis 5,5 MPa Gesamtdruck und 100 bis 500 °C
an bifunktionalen Zeolithkatalysatoren durchgeführt. Der Edelmetallgehalt kann bis
zu 1,0 Ma.-% betragen [87].

Der Einfluss der Porenabmessung von Zeolithkatalysatoren für das Hydrocracken
von ein- bis dreikernigen Aromaten ist in Tabelle 4-5 dargestellt [82]. Wenn die Po-
renabmessungen größer als das Modellmolekül sind, hat das Molekül freien Zugang
in das Porensystem. Bei ähnlicher Größenordnung diffundiert das Molekül zur Po-
renöffnung und verbleibt dort. Phenanthren hat nur Zugang in das Porensystem von
Zeolith Y, wo es dann hydriert und gespalten wird. Des Weiteren führt die Umsetzung

von Phenanthren mit steigender Reaktionszeit zur vermehrten Bildung von gasförmigen Produkten wie Propan, *n*- und *iso*-Butan [82].

Tabelle 4-5: Simulationen zum Zugang von Aromaten in Porensysteme verschiedener Zeolithkatalysatoren [82].

Aromat	Zeolithkatalysator		
	ZSM-5	Mordenit	Y
Benzol	b	a	a
Naphthalin	b	a	a
Phenanthren	c	a	a

a: Porenabmessung größer als Molekül,

b: Porenabmessung und Molekül ähnlich,

c: Porenabmessung kleiner als Molekül.

Die Darstellung von kurzkettigen *n*-Alkanen wie Ethan, Propan und *n*-Butan wurde auch bei der Umsetzung von einkernigen Aromaten von Raichle et al. [10, 90] verfolgt. Je nach eingesetztem Aromaten ändert sich die Produktzusammensetzung aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten zur β -Spaltung. Die Ausbeute der gewünschten Produkte lag zwischen 70 % (Toluol) und 90 % (Benzol und Ethylbenzol). Für die guten katalytischen Ergebnisse waren erforderlich:

ein hoher Wasserstoffüberschuss ($p_{\text{H}_2} / p_{\text{Aromat}} \approx 100$),

ein hoher Gesamtdruck (6 MPa),

eine relativ hohe Reaktionstemperatur (ca. 400 °C),

ein formselektiver Zeolithkatalysator mit geeigneter Porengeometrie (z.B. ZSM-5),

ein Edelmetallgehalt zwischen 0,2 und 1,0 Ma.-%.

5 Experimenteller Teil

5.1 Herstellung und Charakterisierung der Katalysatoren

5.1.1 Hydrothermalsynthese der Zeolithe

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Katalysatoren durch Hydrothermalsynthese in Edelstahlautoklaven ($V = 300 \text{ cm}^3$) rotierend in Elektroöfen mit 36 Umdrehungen pro Minute hergestellt. Nach der Kristallisation wurden die Autoklaven mit kaltem Wasser abgeschreckt, und der Zeolith wurde von der Mutterlauge abfiltriert. Danach wurde der Zeolith mit demineralisiertem Wasser gewaschen, bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend calciniert, um die organischen Template zu entfernen. Die Calcinierung wurde bei $540 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dazu wurde im Stickstoffstrom aufgeheizt und nach Erreichen der Calcinierungstemperatur auf einen Sauerstoffgehalt von 20 Vol.-% erhöht. Nur Zeolith Beta wurde aufgrund seiner Temperaturempfindlichkeit bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ calciniert. Der templatfrei hergestellte Zeolith ZSM-5 wurde nicht calciniert.

Zeolith Beta – Variante A für $n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al}) = 3,9 \%$ [91]

Einer Lösung von 1,15 g Natriumaluminat (54 Ma.-% Al_2O_3 , 41 Ma.-% Na_2O , 5 Ma.-% H_2O , Riedel-de Haën) in 30,0 g demineralisiertem Wasser wurden unter Rühren 38,0 g Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (40 Ma.-% in Wasser, Aldrich) zugeetzt. Danach wurden 73,0 g Kieselol (30 Ma.-% SiO_2 in Wasser, Typ VP-AC 4038, Bayer AG) langsam eingerührt. Das Gel wurde anschließend 20 Minuten zur vollständigen Homogenisierung gerührt. Die Kristallisation erfolgte unter statischen Bedingungen bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ in 7 Tagen.

Zeolith Beta – Variante B für $n_{Al}/(n_{Si}+n_{Al}) = 6,8 \%$ und $8,5 \%$ [91]

Eine Lösung von 2,3 bzw. 3,1 g Natriumaluminat (54 Ma.-% Al_2O_3 , 41 Ma.-% Na_2O , 5 Ma.-% H_2O , Riedel-de Haën) in 25,0 g demineralisiertem Wasser wurde unter Rühren mit 43,0 g Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (40 Ma.-% in Wasser, Aldrich) versetzt. Danach wurden 73,0 g Kieselol (30 Ma.-% SiO_2 in Wasser, Typ VP-AC 4038, Bayer AG) zugegeben, und es wurde 20 Minuten weitergerührt. Die Kristallisation erfolgte bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ in 7 Tagen unter statischen Bedingungen.

Zeolith MCM-22 [92]

Zunächst wurden 8,8 g Cab-osil M5 (Riedel-de Haën) in 20,0 g demineralisiertem Wasser suspendiert und 20 Minuten gerührt, um ein homogenes Gel zu erhalten. Daneben wurden zu einer Lösung von 0,53 g Natriumhydroxid (>99 Ma.-%, Merck) und 0,86 g Natriumaluminat (54 Ma.-% Al_2O_3 , 41 Ma.-% Na_2O , 5 Ma.-% H_2O , Riedel-de Haën) in 20,0 g demineralisiertem Wasser unter Rühren 0,1 g Schwefelsäure (98 Ma.-%) in 5,0 g demineralisiertem Wasser gegeben. Die erhaltene Lösung wurde zum Cab-osil M5 gegeben, und dann wurden 4,8 g Hexamethylenimin (97 %, Fluka) hinzugefügt. Zur vollständigen Homogenisierung wurde das Gel noch weitere 20 Minuten gerührt. Die Kristallisation erfolgte bei 150 °C in 9 Tagen. Aufgrund einer bräunlichen, organischen Phase wurde der Zeolith bei der Aufarbeitung zuerst mit Methanol, dann mit heißem und schließlich mit kaltem demineralisiertem Wasser gewaschen.

Zeolith ZSM-5 – Variante A für $n_{\text{Al}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{Al}}) = 0,05 \%$, $0,7 \%$ und $1,4 \%$ [93, 94]

Zunächst wurde eine siliciumhaltige Ausgangslösung aus 31,0 g Kieselsäure (Riedel-de Haën) in 31,0 g Ammoniaklösung (25 Ma.-% in Wasser, Fluka) mit 67,0 g demineralisiertem Wasser hergestellt. Bei der Synthese von Zeolith ZSM-5 (0,05 %) wurden weitere 10,0 g demineralisiertes Wasser zugegeben. Zur Herstellung der Zeolithe ZSM-5 (0,7 %) und ZSM-5 (1,4 %) wurden 1,0 g bzw. 2,0 g Aluminiumsulfat-Octadecahydrat (99 Ma.-%, Merck) in 10,0 g demineralisiertem Wasser gelöst und langsam der siliciumhaltigen Ausgangslösung zugetropft. Schließlich wurden jedem Synthesegel 59,0 g Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (20 Ma.-%, Rest Wasser, Fluka) unter Rühren zugegeben, und es wurde noch weitere 15 Minuten unter Rühren homogenisiert. Die Kristallisation erfolgte in 28 Stunden bei 180 °C.

Zeolith ZSM-5 – Variante B für $n_{\text{Al}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{Al}}) = 4,0 \%$ [95]

Für die templatfreie Synthese wurde eine Lösung von 203,8 g Kieselsol (30 Ma.-% SiO_2 in Wasser, Typ VP-AC 4038, Bayer AG) in 81,6 g demineralisiertem Wasser unter Rühren mit einer Lösung von 3,2 g Natriumaluminat (54 Ma.-% Al_2O_3 , 41 Ma.-% Na_2O , 5 Ma.-% H_2O , Riedel-de Haën) in 109,6 g demineralisiertem Wasser versetzt. Anschließend wurden 12,0 g Natriumhydroxid (>99 Ma.-%, Merck) in 400 g demineralisiertem Wasser gelöst, und zur vollständigen Homogenisierung wurde weitere 35 Minuten gerührt. Das Synthesegel wurde danach unter Rühren in einem

Rührkesselautoklaven ($V = 1 \text{ dm}^3$) auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach 5 Tagen wurde langsam abgekühlt.

Zeolith ZSM-5 – Variante C für $n_{\text{Al}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{Al}}) = 8,6 \%$ [96, 97]

Zur Lösung von 6,2 g Natriumchlorid (Fluka) und 7,2 g Aluminiumsulfat-Octadecahydrat (99 Ma.-%, Merck) in 41,0 g demineralisiertem Wasser wurden 8,0 g Tetrapropylammoniumbromid (98 Ma.-%, Acros Organics) in 30,0 g demineralisiertem Wasser gegeben. Dann wurden langsam 5,5 g Schwefelsäure (98 Ma.-%, Merck) dazugetropft. Schließlich wurden 59,0 g Natronwasserglas (25,5-28,5 Ma.-% SiO_2 , 7,5-8,5 Ma.-% Na_2O in Wasser, Merck) unter sehr starkem Rühren zugegeben. Das Gel wurde dann 30 Minuten gerührt, danach wurde der pH-Wert mit Natriumhydroxid (>99 Ma.-%, Merck) auf 9 – 10 eingestellt. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 5 Tagen bei $175 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zeolith ZSM-11 [96, 98]

Zunächst wurde eine homogene Lösung aus 0,6 g Natriumaluminat (54 Ma.-% Al_2O_3 , 41 Ma.-% Na_2O , 5 Ma.-% H_2O , Riedel-de Haën), 5,5 g Tetrabutylphosphoniumbromid (Fluka) und 1,2 g Natriumhydroxid (>99 Ma.-%, Merck) in 125,0 g demineralisiertem Wasser hergestellt. Dann wurde diese unter Rühren zu 44,0 g Kieselsol (30 Ma.-% SiO_2 in Wasser, Typ VP-AC 4038, Bayer AG) gegeben, und es wurde 15 Minuten zur vollständigen Homogenisierung weitergerührt. Die Kristallisation erfolgte innerhalb von 65 Stunden bei $155 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zeolith ZSM-12 [99]

Zunächst wurden 12,0 g Methyltriethylaluminiumbromid in 40,0 g demineralisiertem Wasser gelöst und mit 0,8 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat in 10,0 g demineralisiertem Wasser gemischt. Dazu wurden 32,6 g Natronwasserglas (25,5-28,5 Ma.-% SiO_2 , 7,5-8,5 Ma.-% Na_2O in Wasser, Merck) in 40,0 g demineralisiertem Wasser gegeben. Zuletzt wurde eine Lösung aus 3,0 g Schwefelsäure (98 Ma.-%, Merck) in 20,0 g demineralisiertem Wasser tropfenweise unter Rühren zugegeben. Die Kristallisation erfolgte unter statischen Bedingungen bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ in 4 Tagen.

Zeolith ZSM-22 [100]

Zuerst wurden 48,0 g Kieselsol (30 Ma.-% SiO₂ in Wasser, Typ VP-AC 4038, Bayer AG) mit 50,0 g demineralisiertem Wasser verdünnt. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung aus 1,45 g Aluminiumsulfat-Octadecahydrat (99 Ma.-%, Merck), 3,9 g Kaliumhydroxid und 8,5 g 1,6-Diaminohexan in 88,0 g demineralisiertem Wasser gegeben. Die Kristallisation erfolgte bei 160 °C in 5 Tagen.

Zeolith ZSM-23 [101]

Zuerst wurden 55,3 g Cab-osil M5 (Riedel-de Haën) in 500,0 g demineralisiertem Wasser gelöst. Dann wurde eine Lösung aus 15,0 g Natriumhydroxid (>99 Ma.-%, Merck) und 30,0 g Pyrrolidin (≥ 99,0 Ma.-%, Fluka) in 215,0 g demineralisiertem Wasser hergestellt und unter Rühren zur ersten Lösung gegeben. Zur Mischung wurden dann noch 6,1 g Aluminiumsulfat-Octadecahydrat (99 Ma.-%, Merck) in 83,0 g demineralisiertem Wasser unter Rühren gegeben. Durch vorsichtige Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure (98 Ma.-%, Merck) wurde der pH-Wert auf 12 eingestellt. Das Synthesegel wurde danach unter Rühren in einem Rührkesselautoklaven ($V = 1 \text{ dm}^3$) auf 180 °C erhitzt. Nach 3 Tagen wurde langsam abgekühlt.

5.1.2 Ionenaustausch

Ionenaustausch mit Ammoniumionen

Um die Zeolithe in die Brønsted-saure Form zu überführen, wurden diese nach der Synthese einem wässrigen Ammoniumionenaustausch unterzogen. Der calcinierte Zeolith wurde in 50-fachem Überschuss einer einmolaren wässrigen Lösung von Ammoniumnitrat suspendiert und 4 Stunden unter Rühren bei 80 °C erhitzt. Danach wurde der Zeolith abfiltriert, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Der Ammoniumionenaustausch wurde dann noch einmal wiederholt.

Ionenaustausch mit Palladiumionen

Zunächst wurde der saure Katalysator in demineralisiertem Wasser suspendiert (pro 1,0 g Zeolith 12,5 g Wasser). Für den Palladiumionenaustausch wurden 50,0 g einer wässrigen Lösung von Palladium(II)tetraamminchlorid-Monohydrat (99,9 %, Alfa Aesar) langsam zugetropft, dann wurde 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Der Katalysator wurde dann abfiltriert, gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Die Konzentration der

Palladium-Lösung wurde so berechnet, dass Katalysatoren mit 0,03, 0,1 Ma.-% sowie 0,2, 0,5 und 1,0 Ma.-% Palladium erhalten wurden (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Konzentration der Palladium-Lösung ($m_{\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2} / m_{\text{Kat.,tr.}}$) für verschiedene Palladiumgehalte an Zeolith ZSM-5 (4,0 %).

Katalysator	Erwünschter Palladiumgehalt	Konzentration der eingesetzten Palladiumlösung ($m_{\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2} / m_{\text{Kat.,tr.}}$)
0,03Pd/H-ZSM-5	0,03 Ma.-%	0,00074
0,1Pd/H-ZSM-5	0,1 Ma.-%	0,00248
0,2Pd/H-ZSM-5	0,2 Ma.-%	0,00495
0,5Pd/H-ZSM-5	0,5 Ma.-%	0,01238
1,0Pd/H-ZSM-5	1,0 Ma.-%	0,02475

5.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Kristallinität und Phasenreinheit der Zeolithe wurde nach der Hydrothermalsynthese und nach den Ionenaustauschschritten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Dazu wurden Beugungsdiagramme mit dem Diffraktometer D5000 der Firma Siemens aufgenommen, welches mit CuK_α -Strahlung bei $U = 40 \text{ kV}$ und $I = 30 \text{ mA}$ arbeitet. Die Proben wurden in einem Beugungswinkelbereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,04^\circ$ und einer Schrittdauer von 3 s gemessen. In folgendem Bild 5-1 sind ausgewählte Beugungsdiagramme für einige Gerüsttypen dargestellt. Alle Zeolithe wiesen hohe Kristallinität auf, welche auch nach der Modifizierung erhalten blieb.

5.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Größe und Gestalt der Zeolithkristalle wurde durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an einem CamScan 44 Elektronenmikroskop bei einer Anregungsspannung von $U = 5 \text{ kV}$ ermittelt. Die Proben wurden für die Untersuchung auf einen Träger aufgebracht und danach im Argonstrom mit Gold gesputtert (Schichtdicke bis zu 200 nm).

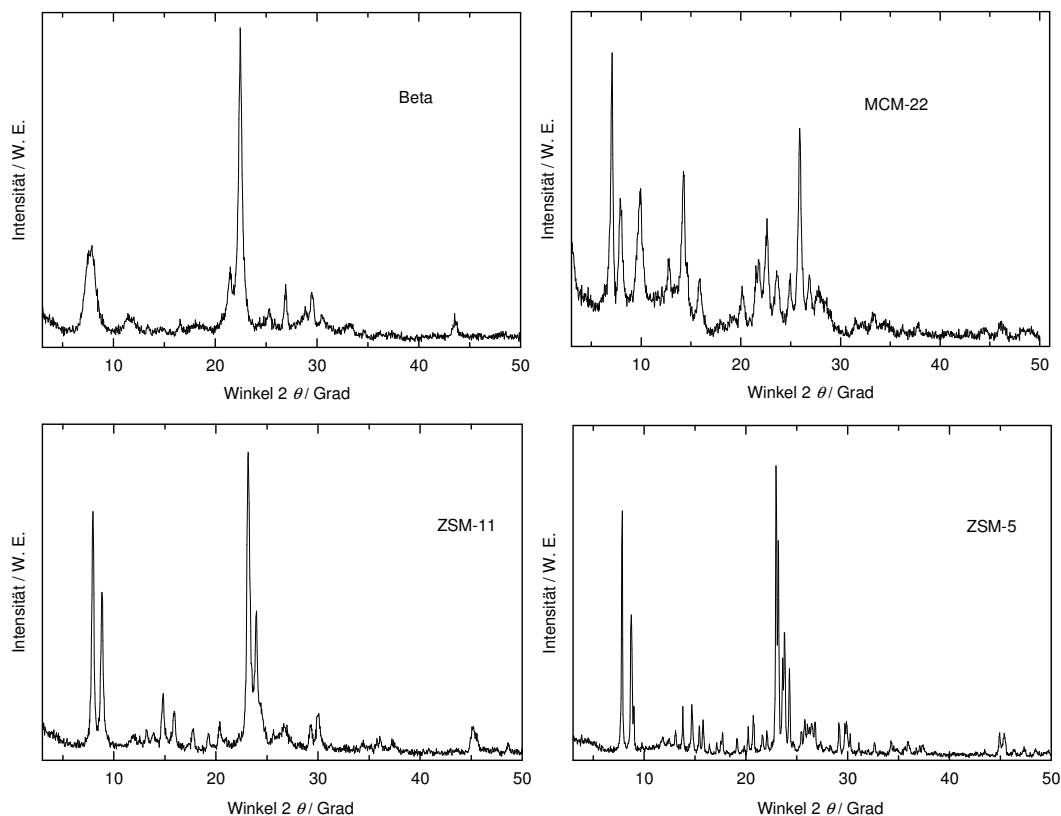


Bild 5-1: Röntgenpulverdiffraktogramme einiger Zeolithe nach der Calcinierung: Beta (BEA), MCM-22 (MWW), ZSM-11 (MEL) und ZSM-5 (MFI).

5.1.4 Chemische Analyse

Der Gehalt an Silicium, Aluminium und Palladium in den Katalysatoren wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES-ICP) mit einem Vista-MPX-Spektrometer (Varian) bestimmt. Für die Analyse wurden jeweils 100,0 mg des zu untersuchenden Katalysators zuerst in ca. 3,0 cm³ Flusssäure (10 %, VWR) gelöst. Nach einer Stunde wurden 5,0 cm³ Salzsäure (32 %, VWR) und 2 cm³ Salpetersäure (65 %, Merck) hinzugefügt, die Lösung wurde mit bidestilliertem Wasser auf 250,0 cm³ aufgefüllt und analysiert.

Um eventuelle Verkokung der verwendeten Katalysatoren festzustellen, wurden Verbrennungsanalysen mit einem Elementaranalysator des Typs Elementar Vario EL durchgeführt.

5.1.5 Thermogravimetrie

Die prozentuale Trockenmasse der Katalysatoren wurde durch Thermogravimetrie/Differentialthermoanalyse mit dem Gerät TG-DTA 92 der Firma Setaram bestimmt. Dazu wurden die Zeolithkatalysatoren in einem Stickstoffstrom von 20 °C auf 600 °C mit 20 K min^{-1} aufgeheizt. Auf diesen Analysen basieren die den Katalysatorbezeichnungen vorangestellten Zahlen, die jeweils den prozentualen Palladiumgehalt bezogen auf die Trockenmasse des Katalysators wiedergeben.

5.1.6 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Einige Proben wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht, um qualitativ und quantitativ oktaedrisch koordiniertes Aluminium zu bestimmen. Zuerst wurden die Proben zwei Tage über einer gesättigten Calciumnitrat-Lösung vollständig hydratisiert. Zur Aufnahme von ^{27}Al -Spektren wurde mit Sendefrequenzen von 104,3 MHz gearbeitet. Die Probe rotierte während der Messung mit 8 kHz um eine Achse, die gegen das Magnetfeld um den „magischen“ Winkel von $54,7^\circ$ geneigt war. Dabei reduzierte sich die chemische Verschiebung auf ihren isotropen Anteil, und die polaren und die quadrupolaren Wechselwirkungen verschwanden ganz. Weiterhin wurden ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen durchgeführt, um Informationen über die Brønsted-Säurezentren zu erhalten. Die Proben wurden zuerst 12 Stunden bei 400 °C dehydratisiert. Sowohl ^{27}Al -Spektren als auch ^1H -MAS-Spektren wurden mit dem Spektrometer MSL-400 der Firma Bruker aufgenommen.

5.2 Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente in der Hochdruckströmungsapparatur

5.2.1 Aufbau der Hochdruckströmungsapparatur

Für katalytische Umsetzungen von 1-Methylnaphthalin in der Gasphase stand die in Bild 5-2 als Fließbild dargestellte Hochdruckströmungsapparatur zur Verfügung. Wesentliche Bestandteile dieser Anlage waren der Massendurchflussregler (Brooks), der Einkomponentensättiger, der Festbettreaktor ($T_{\text{max.}} = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{max.}} = 11,5 \text{ MPa}$) und die Analytikeinheit inklusive Gaschromatograph. Der Aufbau von Sättiger und Reak-

tor war identisch (Bild 5-3). In beiden befand sich ein mit Deckflansch verschweißtes Innenrohr ($D_a = 12$ mm, $D_i = 8$ mm), worin im Reaktor eine Schüttung des pelletisierten Katalysators zwischen Metallfritte und Glaswolle eingebettet war. Der Einkomponentensättiger war mit 1-Methylnaphthalin und Chromosorb (Macherey und Nagel) befüllt, die sich ebenfalls zwischen einer Metallfritte und Glaswolle befanden. Das eintretende Reaktionsgas umströmte so zunächst das Innenrohr, erwärmte sich dabei auf Reaktions- bzw. Sättigertemperatur und durchströmte dann die Schüttung von oben nach unten. Alle von Edukten bzw. Produkten durchströmten Rohrleitungen sowie Ventilblöcke wurden auf 150 °C geheizt, um Kondensation zu vermeiden.

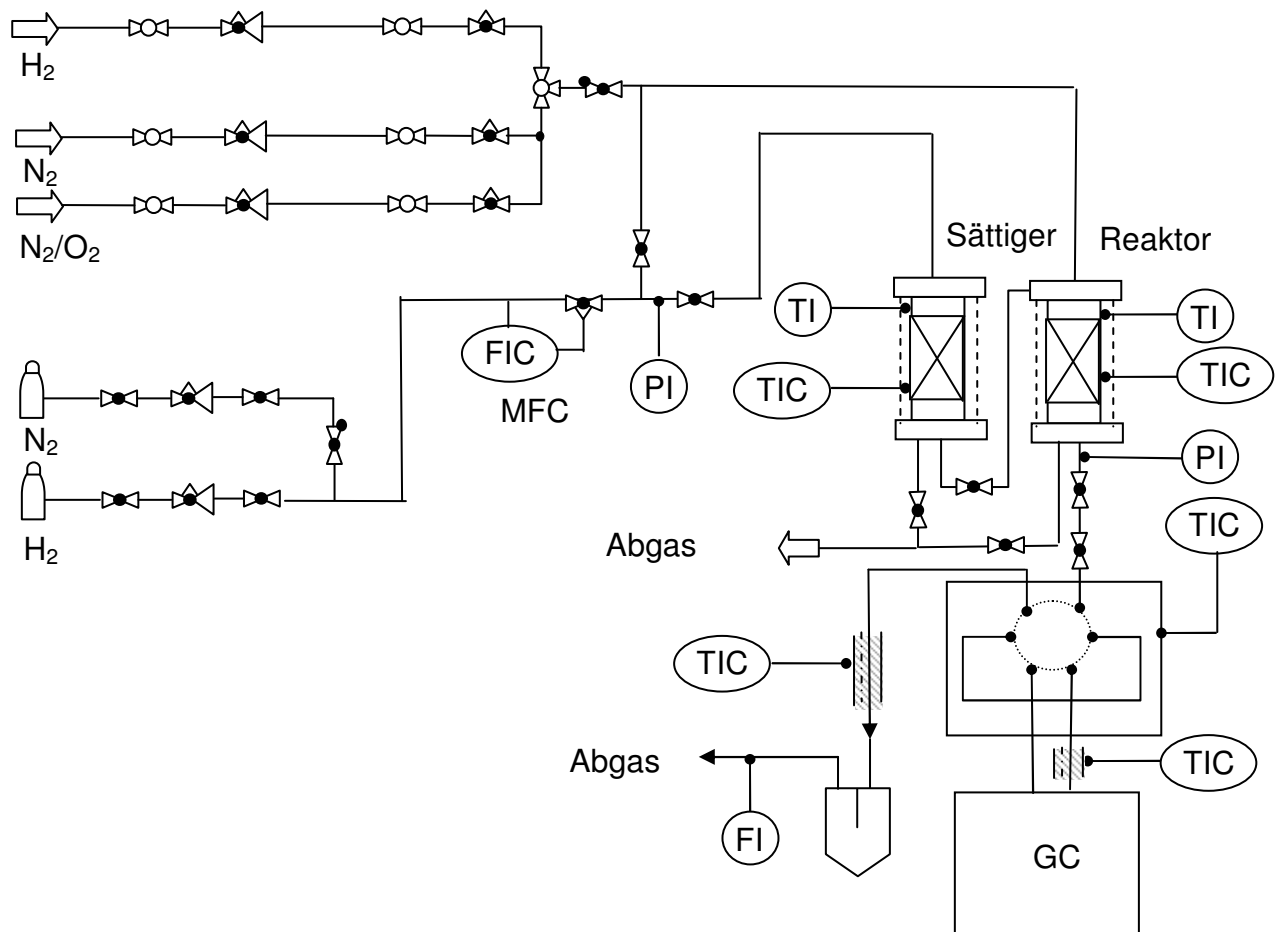


Bild 5-2: Fließbild der Hochdruckströmungsapparatur.

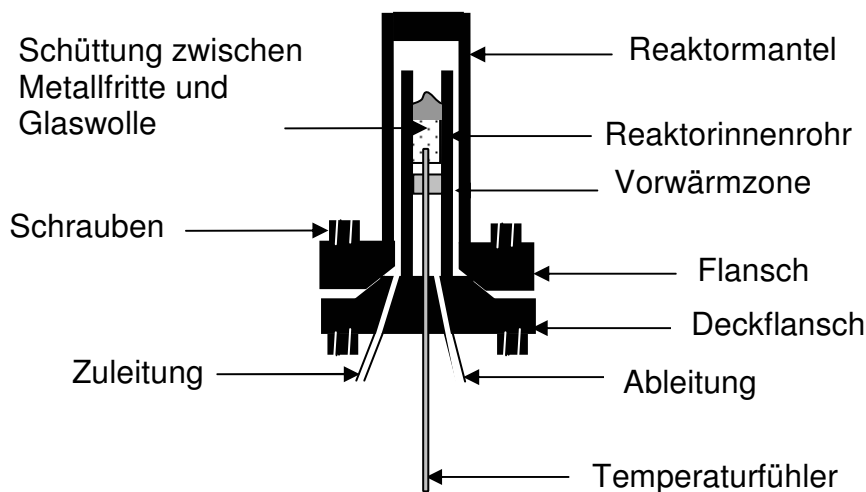


Bild 5-3: Skizze des Festbettreaktors bzw. Einkomponentensättigers.

5.2.2 Analytik

Die Zusammensetzung des Produktgasstroms wurde mittels eines Gaschromatographen (GC) HP 5890 Series II (Hewlett Packard) bestimmt. Der GC und das 6/2-Wegeventil S wurden über einen Integrator HP 3396A (Hewlett Packard) durch BASIC-Programme gesteuert. Die genauen Chromatographiebedingungen sind in den folgenden Tabellen 5-2 und 5-3 aufgelistet.

Die Zuordnung der Retentionszeiten erfolgte durch Koinjektion von Vergleichssubstanzen, mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) sowie dem Vergleich mit Chromatogrammen, die vom Säulenhersteller bereitgestellt wurden [102]. Die für die Auswertung notwendigen FID-Faktoren der jeweiligen Substanzen wurden aus der Literatur [103] entnommen. In Tabelle 11-1 und 11-2 im Anhang sind die Retentionszeiten der detektierten Verbindungen zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Chromatographiebedingungen bei den Messungen an der Hochdruckströmungsapparatur.

Säule	PONA
Säulenabmessung ($L \times D_i \times D_{\text{Film}}$)	50 m x 0,2 mm x 0,5 μm
Trägergas	Wasserstoff
Säulenstrom bei 35 °C	1,2 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Splitverhältnis	1 : 20
Injektortemperatur	300 °C
Detektortemperatur	300 °C
Temperaturprogramm	15 min bei 35 °C, in 3,1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 100 °C, in 15 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 270 °C, 5 min bei 270 °C

Tabelle 5-3: Chromatographiebedingungen bei den Voruntersuchungen mit Anthracen an der Hochdruckströmungsapparatur.

Säule	PONA
Säulenabmessung ($L \times D_i \times D_{\text{Film}}$)	50 m x 0,2 mm x 0,5 μm
Trägergas	Wasserstoff
Säulenstrom bei 35 °C	1,2 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Splitverhältnis	1 : 20
Injektortemperatur	300 °C
Detektortemperatur	350 °C
Temperaturprogramm	1 min bei 35 °C, in 15 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 270 °C, 10 min bei 270 °C

5.2.3 Durchführung der katalytischen Experimente

Vor den katalytischen Experimenten wurde das Zeolithpulver mit 120 MPa gepresst, zermahlen und gesiebt. Für die katalytischen Messungen wurden 500 mg der Kornfraktion $0,20 \text{ mm} < d_{\text{Kat.}} < 0,32 \text{ mm}$ verwendet. Der Katalysator wurde dann in den Reaktor eingebaut. Nach dem Befüllen des Sättigers mit Chromosorb und 1-Methylnaphthalin wurde der Sättiger auf 80 °C geheizt. Damit wurde ein Partialdruck von 1-Methylnaphthalin ($p_{1\text{-M-Np}}$) von 0,3 kPa erreicht [104]. Anschließend wur-

de die Apparatur mit 6 MPa Stickstoff auf Dichtheit geprüft. Die Aktivierung des Katalysators erfolgte dann bei Atmosphärendruck und 300 °C in synthetischer Luft (16 h, 150 cm³ min⁻¹), Stickstoff (1 h, 150 cm³ min⁻¹) und Wasserstoff (4 h, 240 cm³ min⁻¹). Anschließend wurde der Reaktor im Stickstoffstrom von 100 cm³ min⁻¹ auf Reaktionstemperatur gebracht.

Reaktor und Sättiger wurden nun getrennt voneinander mit Wasserstoff befüllt. Am Reaktorausgang wurde mittels Seifenblasenströmungsmesser ein Standardvolumenstrom eingestellt. Um die Reaktion zu starten, wurden gleichzeitig die Wasserstoffzufuhr zum Sättiger und das Ventil zwischen Reaktor und Sättiger geöffnet. Der Wasserstoff gelangte in den Sättiger, reicherte sich mit 1-Methylnaphthalin an und durchströmte dann im Reaktor den aktivierten Katalysator. Der Produktstrom wurde über das 6/2-Wegeventil in den Gaschromatographen eingeschleust und analysiert. In regelmäßigen Abständen von ca. einer Stunde wiederholte sich die Einschleusung und Analyse des Produktstroms.

Üblicherweise erfolgten die Experimente bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C, einem Wasserstoffdruck von 6 MPa und einer Raumgeschwindigkeit 0,03 h⁻¹. Die Raumgeschwindigkeit wurde nach Gleichung (5-1) berechnet. Der Stoffmengenstrom von 1-Methylnaphthalin am Reaktoreingang \dot{n}_{1-M-Np} ergab sich nach der aus dem idealen Gasgesetz für Wasserstoff und dem Daltonschen Gesetz resultierenden Gleichung (5-2).

$$WHSV = \frac{\dot{n}_{1-M-Np} \cdot M_{1-M-Np}}{m_{\text{Kat.,tr.}}} \quad (5-1)$$

$$\dot{n}_{1-M-Np} = \frac{p_{1-M-Np}}{p_{\text{ges.}} - p_{1-M-Np}} \cdot \frac{p^0 \cdot \dot{V}_{\text{H}_2,\text{ein}}^0}{R \cdot T^0} \quad (5-2)$$

5.2.4 Auswertung der katalytischen Experimente

Die Umsetzung von 1-Methylnaphthalin wurde wie folgt ausgewertet: Die bei der gaschromatographischen Analyse erhaltenen Peakflächen A_j verhalten sich zur Masse

m_j der Produkte j proportional. Die Massen der Produkte j können mithilfe einer gerätespezifischen Konstante k , der Molmasse M_j sowie der Anzahl der Kohlenstoffatome $Z_{C,j}$ berechnet werden (Gleichung (5-3)). Ist dieser Quotient auf einen Standard normiert, dann heißt er theoretischer FID-Faktor f_j .

$$m_j = k \cdot \frac{M_j \cdot Z_{C,Standard}}{M_{Standard} \cdot Z_{C,j}} \cdot A_j = k \cdot f_j \cdot A_j \quad (5-3)$$

Der Stoffmengenstrom \dot{n}_j einer Verbindung wird dann mit folgender Gleichung (5-4) erhalten:

$$\dot{n}_j = \frac{C}{\Delta t} \cdot \frac{f_j \cdot A_j}{M_j} \quad (5-4)$$

Ein geeigneter innerer Standard fehlte, deshalb erfolgte die Normierung der Gesamtmenge aller Produkte auf 100 %, und der Vorfaktor $C/\Delta t$ konnte eliminiert werden. Damit wurde die Zahl der Kohlenstoffatome über den gesamten Reaktionsraum bilanziert, d. h. die Zahl der pro Zeiteinheit in den Reaktionsraum eintretenden Kohlenstoffatome ist gleich der Zahl der den Reaktionsraum in dieser Zeiteinheit verlassenden Kohlenstoffatome (Gleichung (5-5)).

$$\sum_i^{\text{Edukte}} N_A \cdot \dot{n}_{i,\text{ein}} \cdot Z_i = \sum_j^{\text{Verbindungen}} N_A \cdot \dot{n}_{j,\text{aus}} \cdot Z_j \quad (5-5)$$

Allerdings impliziert diese Gleichung die Annahme, dass keine Akkumulation, also Verkokung des Katalysators, auftritt. Mithilfe der Reaktionsgleichung (5-6) ergibt sich für den Stoffmengenstrom von 1-Methylnaphthalin die Gleichung (5-7):



$$\dot{n}_{1-M-Np} = \sum_j^{\text{Verbindungen}} \frac{Z_j}{Z_{1-M-Np}} \cdot \dot{n}_{j,\text{aus}} \quad (5-7)$$

Nun wird Gleichung (5-4) in Gleichung (5-7) und diese dann in die Definitionsgleichung für den Umsatz im Fließbetrieb (Gleichung (5-8)) eingesetzt, sodass man die Gleichung (5-9) zur Berechnung des Umsatzes von 1-Methylnaphthalin erhält.

$$X_{1-M-Np} = \frac{\dot{n}_{1-M-Np,ein} - \dot{n}_{1-M-Np,aus}}{\dot{n}_{1-M-Np,ein}} \quad (5-8)$$

$$X_{1-M-Np} = \frac{\sum_i^{\text{Produkte}} \frac{Z_i}{Z_{1-M-Np}} \cdot \frac{f_i A_i}{M_i}}{\sum_j^{\text{Verbindungen}} \frac{Z_j}{Z_{1-M-Np}} \cdot \frac{f_j A_j}{M_j}} \quad (5-9)$$

Zur Berechnung der jeweiligen Produktausbeuten Y_P wird Gleichung (5-10) in die Definitionsgleichung der Ausbeute (5-11) eingesetzt. Die Selektivitäten S_P zu den verschiedenen Produkten berechnen sich nach Gleichung (5-12) definitionsgemäß aus dem Quotienten von Ausbeute und Umsatz.

$$Y_P = \frac{\dot{n}_{P,aus} - \dot{n}_{P,ein}}{\dot{n}_{1-M-Np,ein}} \cdot \frac{|v_{1-M-Np}|}{v_P} \quad (5-10)$$

$$Y_P = \frac{\frac{Z_P}{Z_{1-M-Np}} \cdot \frac{f_P \cdot A_P}{M_P}}{\sum_j^{\text{Verbindungen}} \frac{Z_j}{Z_{1-M-Np}} \cdot \frac{f_j \cdot A_j}{M_j}} \quad (5-11)$$

$$S_P = \frac{\dot{n}_{P,aus} - \dot{n}_{P,ein}}{\dot{n}_{1-M-Np,ein} - \dot{n}_{1-M-Np,aus}} \cdot \frac{|v_{1-M-Np}|}{v_P} = \frac{Y_P}{X_{1-M-Np}} \quad (5-12)$$

Aufgrund der großen Produktvielfalt wurden bei der Darstellung der Produktzusammensetzung Produktgruppen gebildet. Die Ausbeuten und Selektivitäten berechnen sich als Summe der Ausbeuten bzw. Selektivitäten der einzelnen Produkte. Die Einteilung der Produkte erfolgte nach der Aufgabenstellung dieser Arbeit, nämlich nach Eignung als Einsatzstoff für den Steamcracker:

Methan:	ungeeignet als Einsatzstoff, da im Steamcracker inert;
C ₂ - bis C ₆ - <i>n</i> -Alkane:	gewünschter Einsatz für Steamcracker;
<i>iso</i> -Alkane:	bedingt geeignet als Steamcracker-Einsatz, da verstärkte Methanbildung.

5.3 Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente im horizontalen Satzreaktor mit Innentrommel

5.3.1 Versuchsanlage

Die katalytischen Experimente in der Flüssigphase wurden in einem horizontalen Satzreaktor mit Innentrommel durchgeführt (Bild 5-4). Der Reaktor wurde im Zusammenhang mit dieser Arbeit von der Firma Parr Instrument (Deutschland) GmbH entwickelt. Die Auslegung erfolgte für ein Reaktorvolumen von 450 cm³, eine Maximaltemperatur von 500 °C und einen maximalen Gesamtdruck von 13 MPa. Der Reaktor selbst wurde horizontal mittels zwei Halbschalen-Ringen über 6 Druckschrauben befestigt. Im Inneren befand sich eine Trommel mit einem gelochten Deckel (Bild 5-5). Über die Löcher im Deckel wurde während der Umsetzung der Gasaustausch gewährleistet (Bild 5-6).

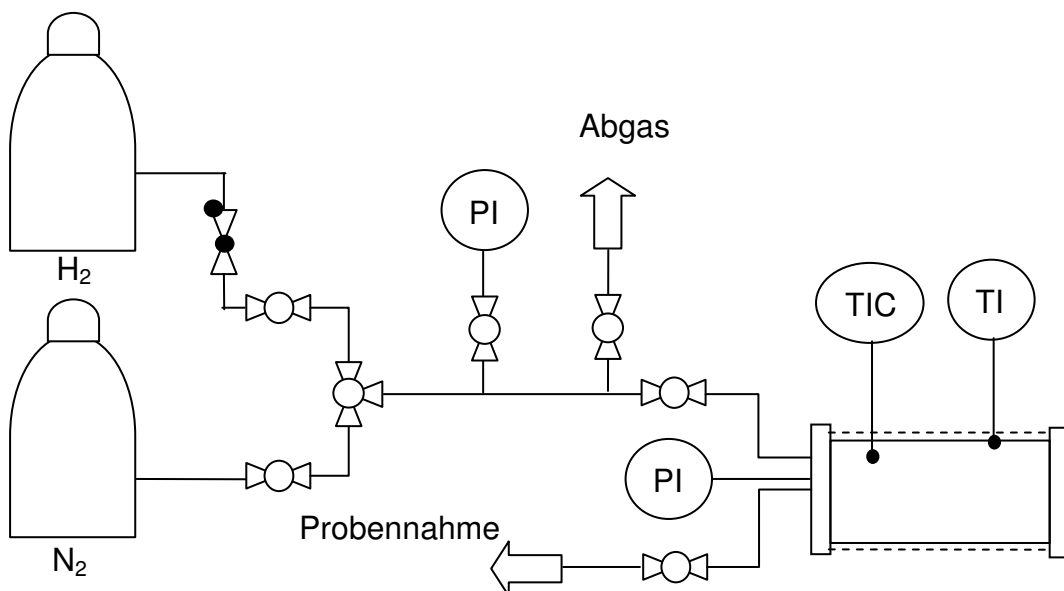


Bild 5-4: Fließbild des horizontalen Satzreaktors.

5.3.2 Analytik

Die Edukte sowie die gasförmigen, flüssigen und festen Produkte im Satzreaktor wurden durch temperaturprogrammierte Gaschromatographie (Agilent, 6890N mit Flammenionisationsdetektor und Softwarepaket Chemstation Rev. A.0803) analysiert. Die Zuordnung der Retentionszeiten erfolgte analog Kapitel 5.2.2 durch Koinjektion von Vergleichssubstanzen oder mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Auch wurde auf Vergleichschromatogramme des Säulenherstellers zurückgegriffen [102]. Die für die Auswertung notwendigen FID-Faktoren der jeweiligen Substanzen wurden aus der Literatur [103] entnommen. In Tabelle 11-3 im Anhang sind die Retentionszeiten der detektierten Verbindungen zusammengefasst. Die genauen Bedingungen der gaschromatographischen Analyse sind in Tabelle 5-4 angegeben.

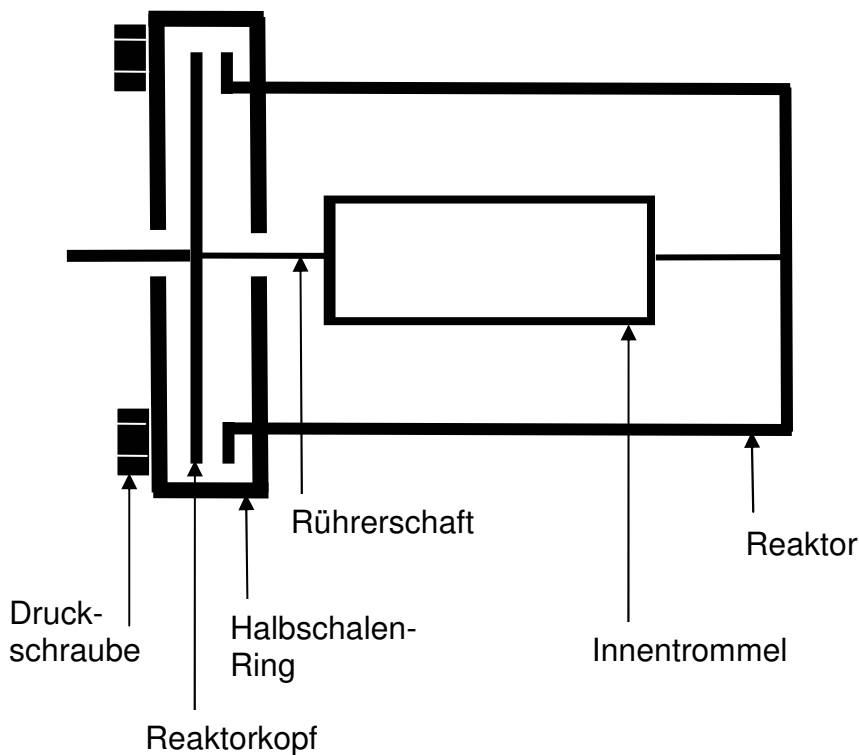


Bild 5-5: Skizze des Reaktors mit Innentrommel.

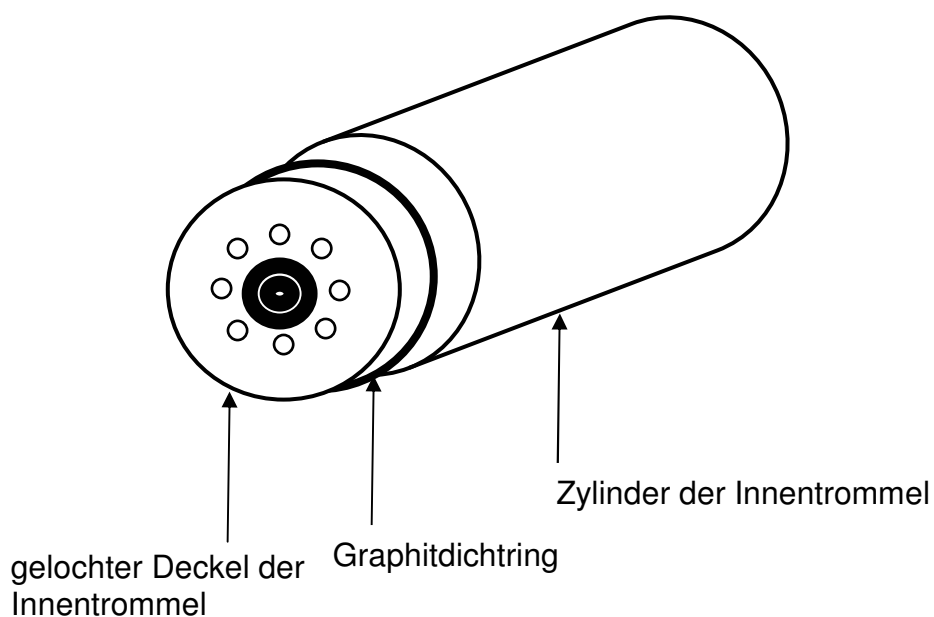


Bild 5-6: Schema der Innentrommel.

Tabelle 5-4: Bedingungen der gaschromatographischen Analyse der Edukte und Produkte aus dem horizontalen Satzreaktor.

Säule	PONA
Säulenabmessung ($L \times D_i \times D_{\text{Film}}$)	50 m x 0,2 mm x 0,5 μm
Trägergas	Wasserstoff
Säulenstrom bei -50 °C	13 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
Splitverhältnis	1 : 5
Injektortemperatur	300 °C
Detektortemperatur	350 °C
Temperaturprogramm	2 min bei -50 °C, in 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 240 °C, 18 min bei 240 °C

5.3.3 Durchführung der katalytischen Experimente

Vor der Reaktion wurde der Zeolithkatalysator (Kornfraktion $0,20 \text{ mm} < d_{\text{Kat.}} < 0,32 \text{ mm}$) in einer Strömungsapparatur vorbehandelt. Die Aktivierung erfolgte bei Atmosphärendruck in Luft (16 h, $150 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$), Stickstoff (1 h, $150 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$) und Wasserstoff (4 h, $240 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$). Danach wurden das Edukt und der extern aktivierte Katalysator zügig in die Innentrommel gefüllt. Bevor die Innentrommel verschlossen

wurde, wurde ein Graphitring zwischen Deckel und Zylinder gelegt. Die Trommel wurde dann am Rührerschaft befestigt, der Reaktor darübersetzt, die beiden Halbschalen-Ringe wurden angelegt und die Druckschrauben angezogen. Unter Rühren (15 min^{-1}) wurde der Reaktor fünfmal mit 2 MPa Stickstoff gespült. Nach jedem Befüllen wurde 1 Minute gewartet und dann das Gas langsam entlassen. Nach dem Spülen wurde der Reaktor mit 5 MPa Wasserstoff befüllt, mit 6 K min^{-1} auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, und dann wurde die Reaktion gestartet. Nach 3 Stunden wurde die Heizung ausgeschaltet, und der Reaktor kühlte über Nacht ab.

Die Gasphase wurde in eine evakuierte Gasflasche ($V = 1 \text{ dm}^3$) entspannt und mithilfe des Kapillargaschromatographen analysiert. Um die flüssigen und festen Produkte zu entnehmen, wurde der Reaktor geöffnet, der Inhalt in 20 cm^3 Aceton aufgenommen und 1 cm^3 *n*-Dodecan als externer Standard hinzugefügt. Nur die Löslichkeit von Tetracen stellte ein Problem dar, da die Löslichkeit von Tetracen in fast allen organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur vernachlässigbar gering ist. Zudem „verschmiert“ der Tetracen-Peak bei der GC-Analyse oder geht bei geringen Mengen im Untergrundrauschen unter.

Da Tetracen eine deutliche Orangefärbung aufweist, ist es optisch gut erkennbar. Nach den katalytischen Experimenten war kein Rückstand in orange sichtbar, sodass eine vollständige Umsetzung von Tetracen erfolgte ($X_{\text{Tetracen}} = 100 \%$).

5.3.4 Auswertung der katalytischen Experimente

Die katalytischen Experimente zum Hydrocracken der ein- und mehrkernigen Aromaten im horizontalen Satzreaktor wurden wie folgt ausgewertet: Die bei der gaschromatographischen Analyse erhaltenen Peakflächen A_j verhalten sich zur Stoffmenge n_j der Produkte j proportional. Die Stoffmengen (Gleichung (5-13)) der Produkte j können mittels einer gerätespezifischen Konstante k , der Molmasse M_j und der Anzahl der Kohlenstoffatome $Z_{C,j}$ bestimmt werden.

$$n_j = \frac{f_j \cdot A_j \cdot m_{\text{Standard}} \cdot Z_{C,\text{Standard}}}{f_{\text{Standard}} \cdot A_{\text{Standard}} \cdot M_j \cdot Z_{C,j}} \cdot k \quad (5-13)$$

Zunächst wurde eine Blindreaktion ohne Katalysator durchgeführt, um den Verlust an Edukt zu bestimmen, der durch das Verteilen des Edukts im Reaktorraum und das Wiederaufnehmen der Feststoffe aus dem Reaktor entsteht. Für 1-Methylnaphthalin betrug dieser Blindumsatz $X_{B,1-M-Np} = 9,4 \%$, für Anthracen $X_{B,Anthracen} = 10,0 \%$, für Phenanthren $X_{B,Phenanthren} = 10,9 \%$ und für Toluol $X_{B,Toluol} = 10,0 \%$. Für die vierkernigen Aromaten Pyren und Tetracen wurde aufgrund der sehr geringen Einsatzmengen sowie Löslichkeitsproblemen von Tetracen ein theoretischer Blindumsatz von $12,0 \%$ angenommen. Danach wird bei allen weiteren Experimenten der entsprechende Blindumsatz berücksichtigt und von der anfänglich eingesetzten Stoffmenge eines Edukts eine Blindstoffmenge $n_{B,i}$ bestimmt (Gleichung (5-14)).

$$n_{B,i} = n_{i,ein} \cdot (1 - X_{B,i})$$

Der Umsatz X_i eines Edukts wurde dann nach folgender Gleichung ermittelt:

$$X_i = \frac{n_{B,i} - n_{i,aus}}{n_{B,i}} \quad (5-15)$$

Für die Ausbeute eines festen oder flüssigen Produkts j gelöst in Aceton kann die nachstehende Gleichung angewandt werden:

$$Y_{j,Flüssigphase} = \frac{n_{j,Flüssigphase}}{n_{Bj}} \quad (5-16)$$

In der stoffmengenbezogenen Auswertung mit Gewichtung der Kohlenstoffatome kann die Summe der Ausbeuten $\sum Y_{j,Gasphase}$ in der Gasphase aus der Differenz des Umsatzes X_i und der Summe der Ausbeuten $\sum Y_{j,Flüssigphase}$ in der Fest- und Flüssigphase ermittelt werden. Daneben wird der Stoffmengenanteil N_j eines Produkts j in der Gasphase nach unten stehender Formel bestimmt und mit der Summe der Ausbeuten $\sum Y_{j,Gasphase}$ multipliziert. Mithilfe dieser Gleichung kann die Ausbeute jedes einzelnen Produkts in der Gasphase ermittelt werden.

$$N_j = \frac{\frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}}}{\sum_j \frac{A_j}{M_j} \cdot \frac{Z_{C,j}}{Z_{C,i}}} \quad (5-17)$$

$$Y_{j,\text{Gasphase}} = N_j \cdot \sum Y_{j,\text{Gasphase}} \quad (5-18)$$

Für die Auswertung der Gemische wurde zunächst der Umsatz für jedes einzelne Edukt (siehe Gleichung (5-15)) ermittelt. Danach wurde die Quersumme der Umsätze (5-19) gebildet und dieser Wert als „Gesamtumsatz“ definiert.

$$X_{\text{ges.}} = \frac{\sum X_i}{\text{Anzahl eingesetzter Aromaten}} \quad (5-19)$$

Die Ausbeute der entstandenen Produkte in der Flüssigphase wurde entsprechend Gleichung (5-16) berechnet. Dabei resultiert die Stoffmenge $n_{i,\text{ein}}$ aus der Summe der Stoffmengen aller eingesetzten Edukte, da alle als Ausgangsverbindung angenommen werden. Aufgrund der komplexen Reaktionspfade (z.B. Bild 8-3) war nicht nachzuvollziehen, aus welchem Edukt die Produkte entstanden sind. Ein weiteres Problem ist, dass Toluol sowohl als restliches Edukt im Reaktionsgemisch übrig geblieben als auch während der Reaktion entstanden sein kann. Für die Auswertung wurde allerdings aufgrund der Forschungsergebnisse (Tabelle 8-2) angenommen, dass Toluol vollständig umgesetzt wird und das detektierte Toluol während der Umsetzung entstanden ist.

Danach wird wie bereits beschrieben der Stoffmengenanteil N_j eines Produkts j in der Gasphase bestimmt, mit der Summe der Ausbeuten $\sum Y_{j,\text{Gasphase}}$ multipliziert und daraus die Ausbeute jedes einzelnen Produkts in der Gasphase ermittelt.

Die Darstellung der Produktzusammensetzung erfolgte, wie in Kapitel 5.2.4 erwähnt, indem die Produkte zu Produktgruppen zusammengefasst wurden. Die Ausbeuten und Selektivitäten berechnen sich als Summe der Ausbeuten bzw. Selektivitäten der einzelnen Produkte. Die Einteilung der Produkte erfolgte nach der Aufgabenstellung dieser Arbeit, nämlich nach Eignung als Einsatzstoff für den Steamcracker:

Gasphase:	Produkte, die nach der Umsetzung gasförmig vorliegen (kann aufgrund des Dampfdrucks der Verbindungen auch Kohlenwasserstoffe mit $C \geq 6$ enthalten),
Flüssigphase:	Produkte, die nach der Umsetzung flüssig oder fest sind und in Aceton gelöst werden,
Methan:	ungeeignet als Einsatzstoff, da im Steamcracker inert,
C ₂ - bis C ₆ - <i>n</i> -Alkane:	gewünschter Einsatz für Steamcracker,
C ₄ - bis C ₆ - <i>iso</i> -Alkane:	bedingt geeignet als Steamcracker-Einsatz, da verstärkte Methanbildung,
C ₆ + Produkte:	ungeeigneter Einsatz für Steamcracker, da Gemisch aus <i>n</i> -, <i>iso</i> - und Cycloalkanen sowie aus teilweise hydrierten Aromaten und Aromaten mit Alkylresten (Bildung von anderen Aromaten und Koks).

6 Voruntersuchungen

6.1 Reproduzierbarkeit der Messungen in der Hochdruckströmungsapparatur

Die katalytischen Experimente in der Hochdruckströmungsapparatur wurden mehrmals wiederholt, um die Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Bild 6-1 zeigt die Reproduzierbarkeit über eine Laufzeit von ca. 15 Stunden. 1-Methylnaphthalin wurde an 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) bei $T_R = 400\text{ °C}$, $p_{\text{ges.}} = 6\text{ MPa}$ und einer $WHSV$ von $0,003\text{ h}^{-1}$ umgesetzt. Dem Diagramm lässt sich entnehmen, dass sich die Abweichungen im Bereich von wenigen Prozentpunkten bewegen. Die Ausbeute der gewünschten n -Alkane (Ethan, Propan und n -Butan) lag zwischen 69 und 73 %. Bei den durchgeführten Experimenten werden aufgrund der Reaktionsstabilität in Zukunft Mittelwerte über die gesamte Laufzeit angegeben.

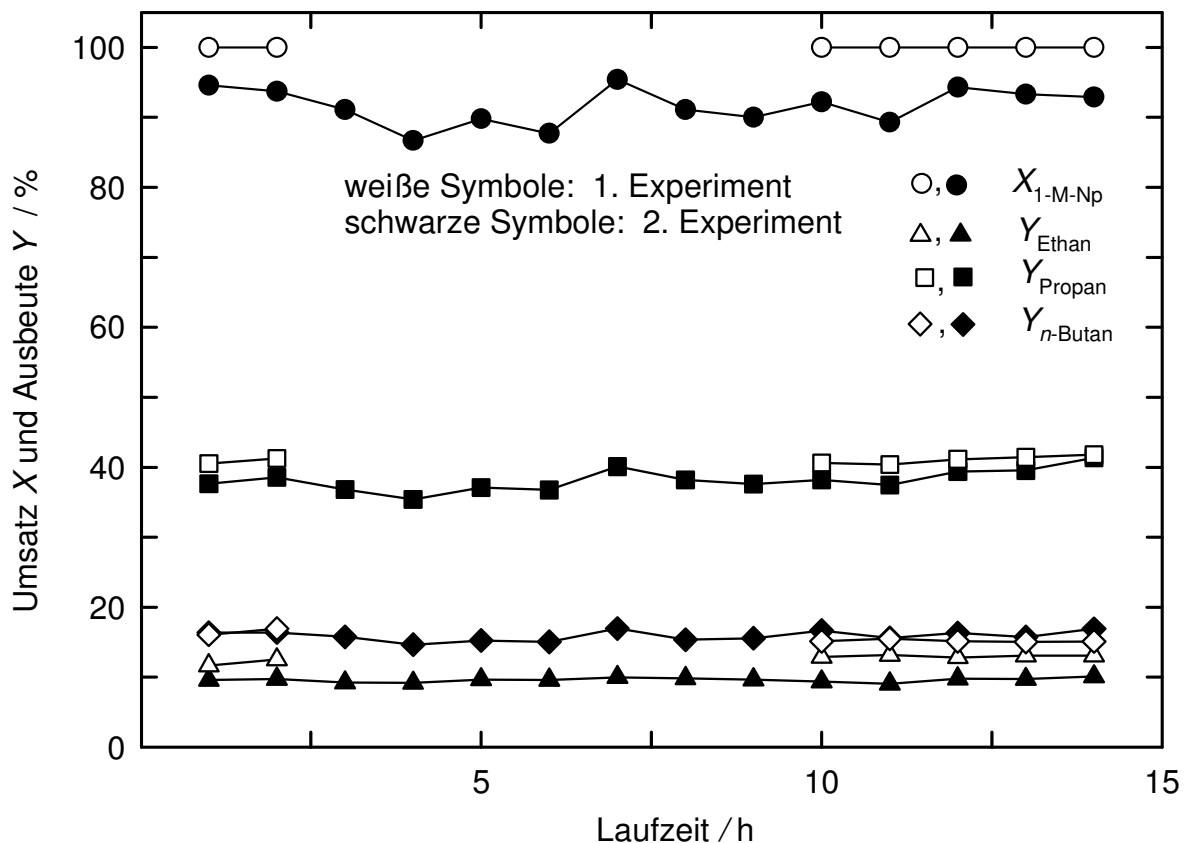


Bild 6-1: Reproduzierbarkeit der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) bei $T_R = 400\text{ °C}$, $p_{\text{ges.}} = 6\text{ MPa}$, $WHSV = 0,003\text{ h}^{-1}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5\text{ g}$.

6.2 Reproduzierbarkeit der Messungen im horizontalen Satzreaktor

Die Reproduzierbarkeit der im horizontalen Satzreaktor durchgeführten katalytischen Messungen wurde ebenfalls sichergestellt. Dazu wurde die Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{H_2} = 5 \text{ MPa}$ und $U = 15 \text{ min}^{-1}$ mehrmals durchgeführt. Der Umsatz betrug zwischen 88,9 und 93,0 %. In Bild 6-2 sind die erhaltenen Ausbeuten dargestellt, welche nur wenig variieren.

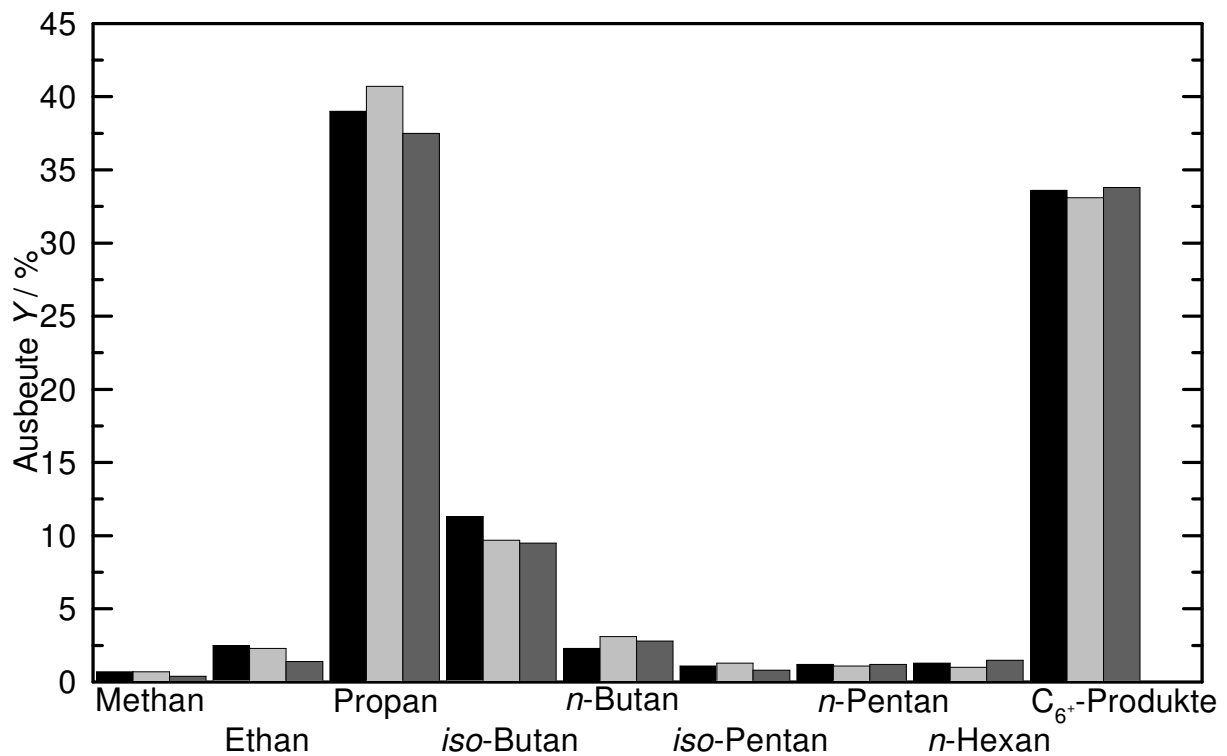


Bild 6-2: Reproduzierbarkeit der Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{H_2} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_R = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

7 Umsetzung von Aromaten in der Hochdruckströmungsapparatur

7.1 Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an dem bifunktionellen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-11

7.1.1 Einfluss der Reaktionstemperatur und Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Erzeugung eines synthetischen Steamcracker-Einsatzes aus mehrkernigen Aromaten erfolgte zuerst in der Hochdruckströmungsapparatur. Als Modellkohlenwasserstoff wurde 1-Methylnaphthalin gewählt, da zweikernige Aromaten in HVGO und HAGO mit hoher Konzentration vorkommen. Zudem ist 1-Methylnaphthalin bei Raumtemperatur flüssig, sodass sich der Sättiger unkomplizierter befüllen und die Kondensation in der Hochdruckströmungsapparatur besser vermeiden lässt. Die Umsetzung wurde am formselektiven Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) in einem großem Wasserstoffüberschuss ($p_{\text{H}_2} = 5,99 \text{ MPa}$) durchgeführt, um die Bildung von höheren mehrkernigen Aromaten zu verhindern und dadurch einer Desaktivierung vorzubeugen. In Bild 7-1 ist die hydrierende Umsetzung über einen Temperaturbereich von 350 bis 400 °C bei fast vollständigem Umsatz dargestellt. Die Produktzusammensetzung und Ausbeute der Produkte ändern sich mit dem Temperaturverlauf.

Das durch zweimalige Ringhydrierung gebildete cis- und/oder trans-1-Methyldecalin isomerisiert zu verschiedenen Alkylbicyclononanen und Alkylbicyclooctanen, die ihrerseits eine Ringöffnung eingehen [88]. Die Reaktionstemperatur, welche für die Ringöffnung endocyclischer C-C-Bindungen notwendig ist, ist relativ hoch (Kapitel 4.3.4). Deshalb nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur die Bedeutung der Ringöffnung stärker zu, und der Umsatz steigt. Außerdem wird die kationische Ringöffnung bei hohen Temperaturen von sekundären und tertiären Crackreaktionen (Bild 7-2) begleitet, sodass sich Ethan, Propan und *n*-Butan (gewünschte C_{2-6} -*n*-Alkane) mit hoher Ausbeute bilden. Damit nimmt die Ausbeute der C_{2-6} -*n*-Alkane mit steigender Temperatur stark zu und erreicht bei 400 °C einen Wert von 70 %.

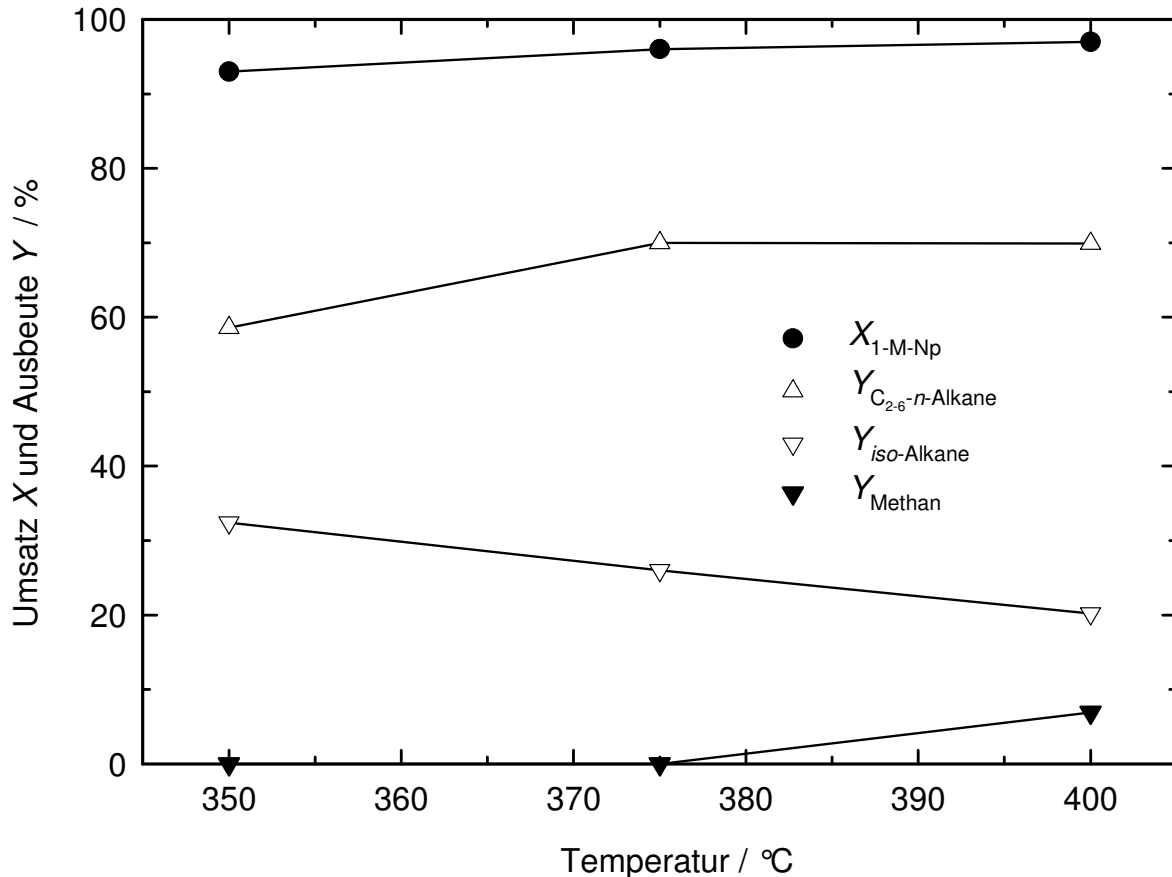


Bild 7-1: Temperaturabhängigkeit von Umsatz und Ausbeuten bei der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) bei $p_{ges.} = 6$ MPa, $WHSV = 0,003$ h⁻¹ und $m_{Kat.} = 0,5$ g.

Da klassisches Cracken zu Ethan und Methan die Bildung von extrem instabilen primären Carbeniumionen oder von Methylkationen erfordern würde, erfolgen solche tertiären Crackreaktionen sehr wahrscheinlich über nichtklassische Carbeniumionen (Haag/Dessau-Cracken, vgl. Kapitel 4.4.2). Dagegen können das primäre Cracken (Ringöffnung) und das sekundäre Cracken sowohl nach dem klassischen, bifunktionalen als auch nach dem nichtklassischen Haag/Dessau-Mechanismus ablaufen. Weiterhin werden bei niedriger Reaktionstemperatur langkettige, mehrfach verzweigte Alkane gebildet, deren Ausbeute mit steigender Temperatur abnimmt. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Raichle [10] überein. Er beobachtete, dass die Ausbeute der *iso*-Alkane aufgrund zunehmender Ringöffnung bei tiefen Temperaturen zunimmt, bei 320 °C ein Maximum durchläuft und bei weiter steigender Temperatur mit zunehmender Bedeutung sekundärer und tertiärer Crackreaktionen wieder abnimmt. Bei der Umsetzung von Toluol an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,8 %) bei 400 °C und 6 MPa waren mit 24 % die *iso*-Alkane die wichtigsten Nebenprodukte. Ein weiteres

Nebenprodukt ist Methan, dessen Ausbeute mit steigender Temperatur - bedingt durch sekundäre und tertiäre Crackreaktionen - zunimmt. Allerdings bleibt die Ausbeute an Methan unter 7%. Somit kann durch die Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an 0,2/Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) ein synthetischer Steamcracker-Einsatz erhalten werden.

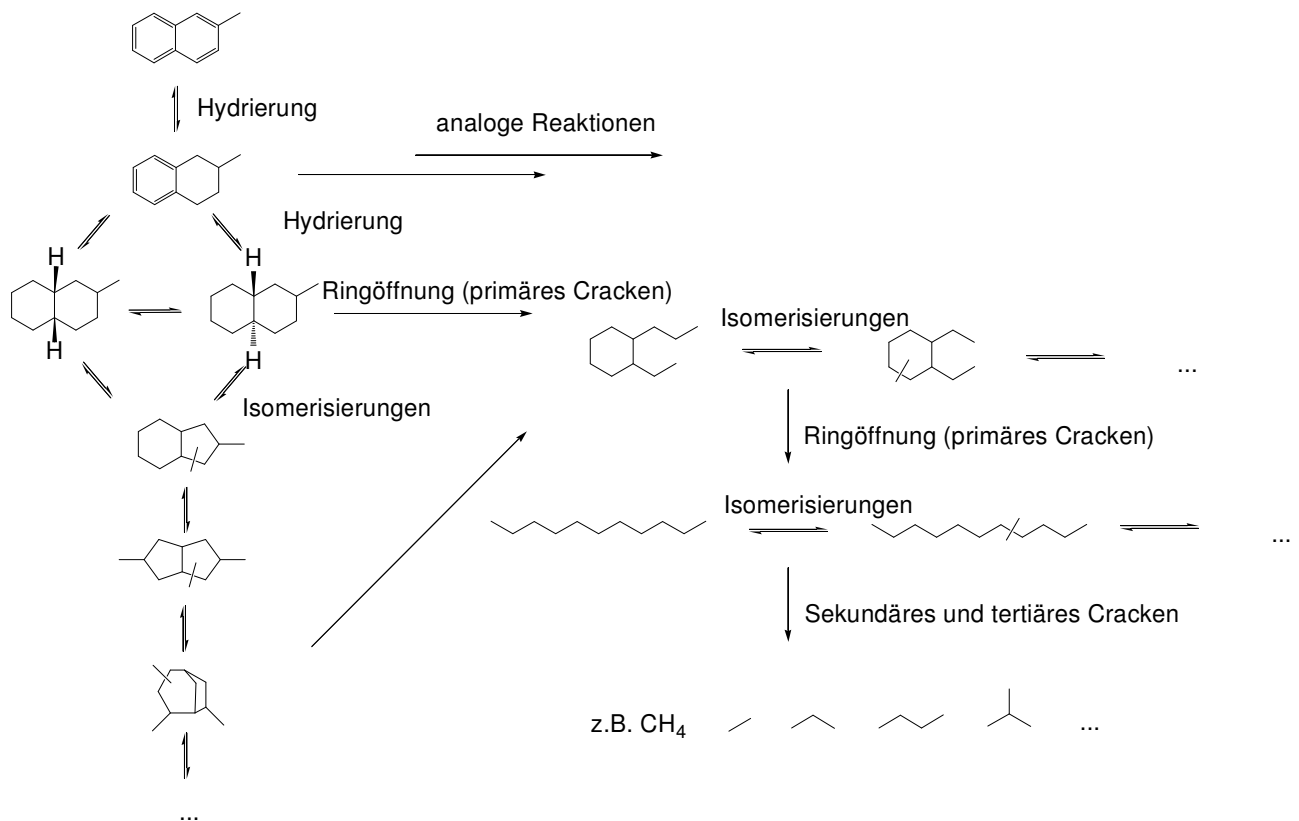


Bild 7-2: Reaktionsschema der hydrierenden Umsetzung von 1-Methylnaphthalin [88, 105].

Für eine kinetische Betrachtung wird angenommen, dass die Adsorption von 1-Methylnaphthalin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Da Wasserstoff im Überschuss vorliegt, geht man von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung aus. Für die Auslegung im idealen Strömungsrohr gilt folgende Gleichung:

$$r = -kc = u \frac{dc}{dx} \quad (7-1)$$

Nach Umformung von Gleichung (7-1) erhält man:

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c} = -\frac{k}{u} \int_0^l dx \quad (7-2)$$

Die Integration der obigen Gleichung ergibt:

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -k \frac{l}{u} = -k\tau \quad (7-3)$$

Für den Umsatz gilt somit folgender Ausdruck:

$$X = 1 - e^{-k\tau} \quad (7-4)$$

Außerdem erhält man nach Umformung der Gleichung 7-4 nach der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k den Ausdruck (7-5):

$$k = \frac{-\ln(1-X)}{\tau} \quad (7-5)$$

Dabei ist die hydrodynamische Verweilzeit τ definiert als Quotient aus dem Schüttvolumen und der Strömungsgeschwindigkeit:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (7-6)$$

Bei einem Schüttvolumen V_R von $0,25 \text{ cm}^3$ und einer Strömungsgeschwindigkeit von $1,66 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ beträgt $\tau = 0,15 \text{ min}$. Aus Gleichung 7-5 lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ermitteln; sie sind in Tabelle 7-1 aufgetragen.

Tabelle 7-1: Geschwindigkeitskonstanten k bei Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) bei $p_{\text{ges.}} = 6 \text{ MPa}$ und verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Reaktionstemperatur $T_R / ^\circ\text{C}$	Umsatz $X / \%$	k / s^{-1}	$\ln(k / \text{s}^{-1})$
350	93	0,295	-1,22
375	96	0,358	-1,03
400	97	0,390	-0,94

Um grafisch die Aktivierungsenergie E_a zu bestimmen, wird $\ln k$ gegen T_R^{-1} aus nachstehender Gleichung aufgetragen:

$$\ln \frac{k}{A} = -\frac{E_a}{RT_R} \quad (7-7)$$

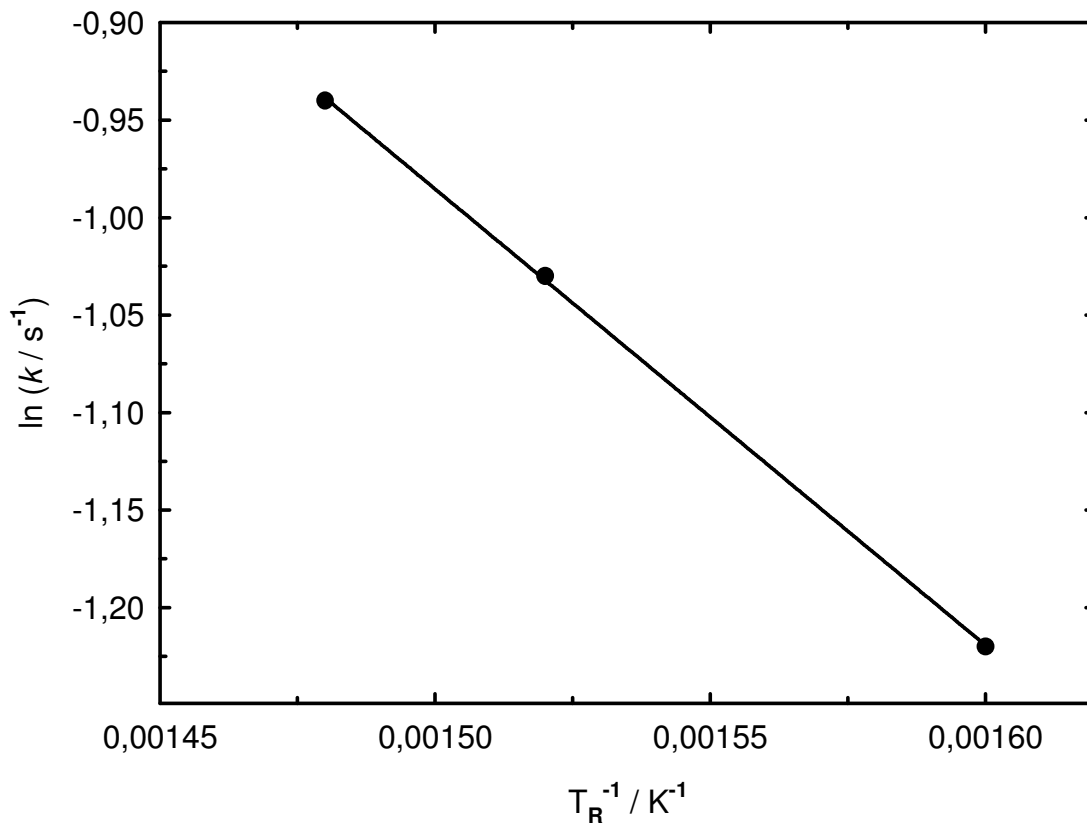


Bild 7-3: Arrhenius-Diagramm für die Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %).

Die Steigung des Arrhenius-Diagramms (Bild 7-3) liefert $-E_a/R = -2339,3$ K. Der Achsenabschnitt bei $T_R^{-1} = 0$ ergibt $\ln(A / s^{-1})$ mit 2,5236. Daraus werden der präexponentielle Faktor A mit $12,5 s^{-1}$ und die Aktivierungsenergie E_a für die Umsetzung von 1-Methylnaphthalin mit $19,4 kJ mol^{-1}$ berechnet. In der Literatur werden Aktivierungsenergien zwischen 25 und $29 kJ mol^{-1}$ für Crackreaktionen von Alkylbenzolen angegeben ($T_R = 350$ bis 450 °C) [106, 107], sodass der ermittelte Wert den Erwartungen entspricht.

7.1.2 Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks

Mit sinkendem Gesamtdruck (dieser setzt sich aus dem jeweiligen Wasserstoffpartialdruck $p_{H_2} \approx p_{ges.}$ und dem konstant gehaltenen Partialdruck von 1-Methylnaphthalin $p_{1-M-Np} = 0,3$ kPa zusammen) nehmen der Umsatz und die Ausbeute an den gewünschten C_{2-6-n} -Alkanen zu (Bild 7-4). Als weitere Nebenprodukte bei geringem Wasserstoffpartialdruck werden langkettige *iso*-Alkane (Kohlenstoffzahl > 6) beobachtet. Dagegen steigt die Ausbeute an kurzkettigen *iso*-Alkanen (Kohlenstoffzahl zwischen 4 und 6) mit zunehmendem Gesamtdruck an. Der Umsatz ist über den gesamten Druckbereich fast vollständig und ändert sich nur leicht bei sinkendem Wasserstoffpartialdruck. Als Ursache für den leicht sinkenden Umsatz werden die Blockade der sauren Zentren durch die Adsorption von Wasserstoff und die damit einhergehende geringere Reaktionsgeschwindigkeit vermutet [50]. Analog wurde bei der Umsetzung von Methylcyclohexan am Zeolith H-ZSM-5 (4,8 %) beobachtet, dass mit steigendem Gesamtdruck von 4 auf 10 MPa die Selektivität zu *iso*-Alkanen stark zunimmt, während die Selektivität zu den C_{2-6-n} -Alkanen deutlich abnimmt [108]. Allerdings ist der hohe Wasserstoffpartialdruck ein Kompromiss zwischen hohen Ausbeuten an C_{2-6-n} -Alkanen und niedriger Ausbeute an langkettigen *iso*-Alkanen. Außerdem lässt sich durch einen hohen Wasserstoffpartialdruck die Koksbildung am Zeolith zurückdrängen.

Den stärksten Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Produktverteilung beobachtete man bei der Selektivität zu den C_{2-6-n} -Alkanen (Tabelle 7-2). Tendenziell sinkt mit steigendem Wasserstoffpartialdruck die Selektivität zu Propan und Ethan. *n*-Butan zeigt einen gegensätzlichen Verlauf. Insgesamt nimmt die Selektivität zu den

C₂₋₆-*n*-Alkanen mit steigendem Gesamtdruck ab, was auf eine sinkende Crackaktivität bei höheren Wasserstoffpartialdrücken zurückzuführen ist.

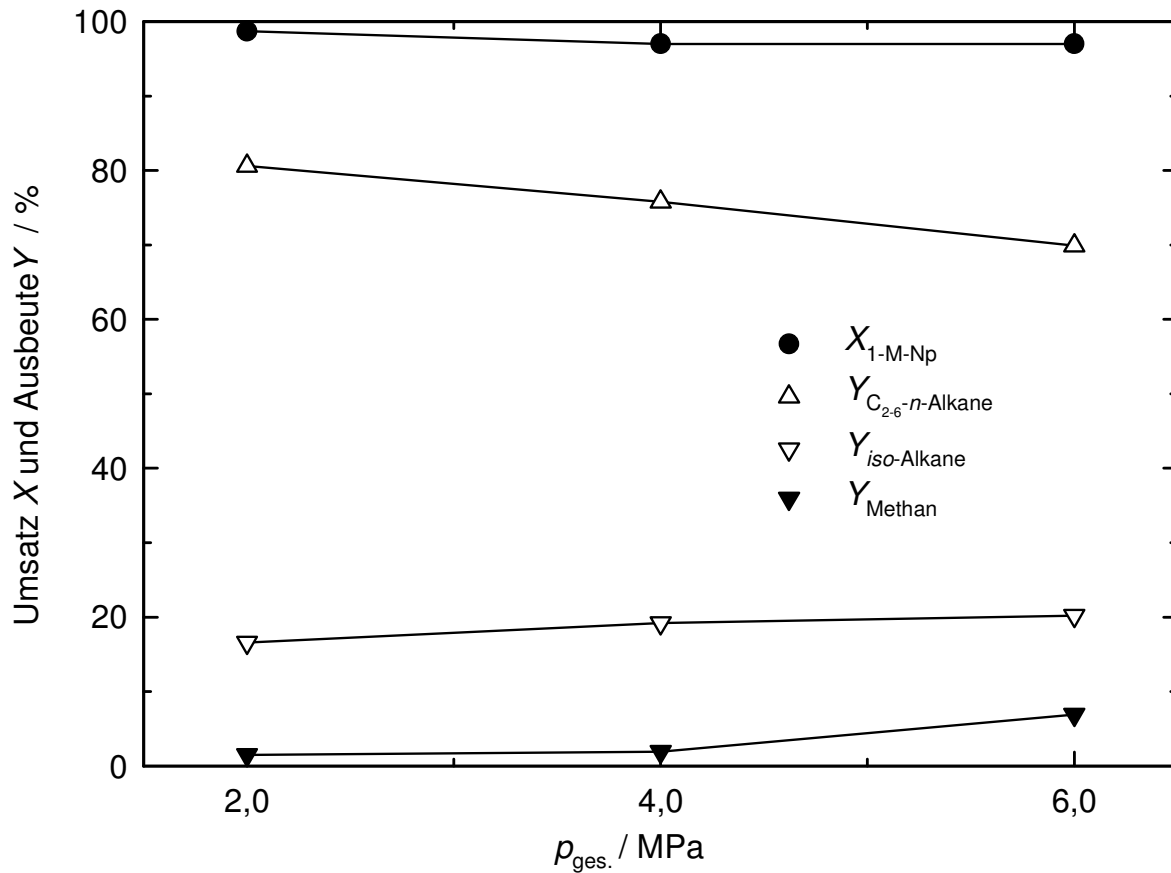


Bild 7-4: Abhängigkeit von Umsatz und Ausbeuten bei der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin bei verschiedenen Gesamtdrücken an 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $WHSV = 0,003 \text{ h}^{-1}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Tabelle 7-2: Selektivitäten zu leichten Alkanen während der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) bei 400 °C und einer $WHSV$ von $0,003 \text{ h}^{-1}$ bei verschiedenen Gesamtdrücken.

$p_{\text{ges.}} / \text{MPa}$	2	4	6
S_{Ethan}	14	14	11
S_{Propan}	50	46	40
$S_{n\text{-Butan}}$	15	15	19
$S_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}}$	80	76	70

7.1.3 Einfluss der Raumgeschwindigkeit (*WHSV*)

Für industrielle Prozesse sind deutlich höhere Raumgeschwindigkeiten notwendig. In der Hochdruckströmungsapparatur waren aufgrund des geringen Partialdrucks von 1-Methylnaphthalin Raumgeschwindigkeiten höher als $0,01 \text{ h}^{-1}$ wegen der Gefahr der Kondensation des Kohlenwasserstoffs in der Apparatur nicht zu erreichen. Die Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und 2 MPa wurde daher bei Raumgeschwindigkeiten zwischen $0,003$ und $0,01 \text{ h}^{-1}$ durchgeführt. Der Einfluss des *WHSV* ist klar [109]: nicht nur der Umsatz steigt leicht mit zunehmender Raumgeschwindigkeit, sondern auch die Ausbeute der gewünschten Produkte erhöht sich um 5 %. Wie in Bild 7-5 dargestellt ist, führt die *WHSV*-Erhöhung jedoch zu einer geringeren Ausbeute an Methan. Mit zunehmender Raumgeschwindigkeit steigt die Belastung des Katalysators, sodass Folgereaktionen zurückgedrängt werden. Damit treten weniger tertiäre Crackreaktionen nach dem nicht-klassischen Mechanismus auf, und Methan wird in geringerer Ausbeute gebildet. In der Summe ist das für die Qualität des synthetischen Steamcracker-Einsatzes von Vorteil [110].

7.2 Variation des Porensystems des Katalysators

7.2.1 Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an den verschiedenen Zeolithkatalysatoren

Die Porengeometrie eines Zeoliths ist eine seiner wichtigsten Eigenschaften bezüglich seines katalytischen Verhaltens. Deshalb wurden verschiedene mittelporige Zeolithe (ZSM-11, ZSM-5 und ZSM-23) im katalytischen Experiment getestet. Dazu zählte auch Zeolith MCM-22, dessen Porensystem neben Kanälen auch relativ voluminöse Hohlräume beinhaltet. Des Weiteren wurde mit Zeolith ZSM-12 noch ein weitporiger Zeolith verwendet. Tabelle 7-3 zeigt, dass sich der Aluminiumgehalt der verschiedenen bifunktionellen Zeolithkatalysatoren zwischen 1,6 und 6,9 % bewegt, wobei in diesem Bereich ein geringer Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften erwartet wird [69].

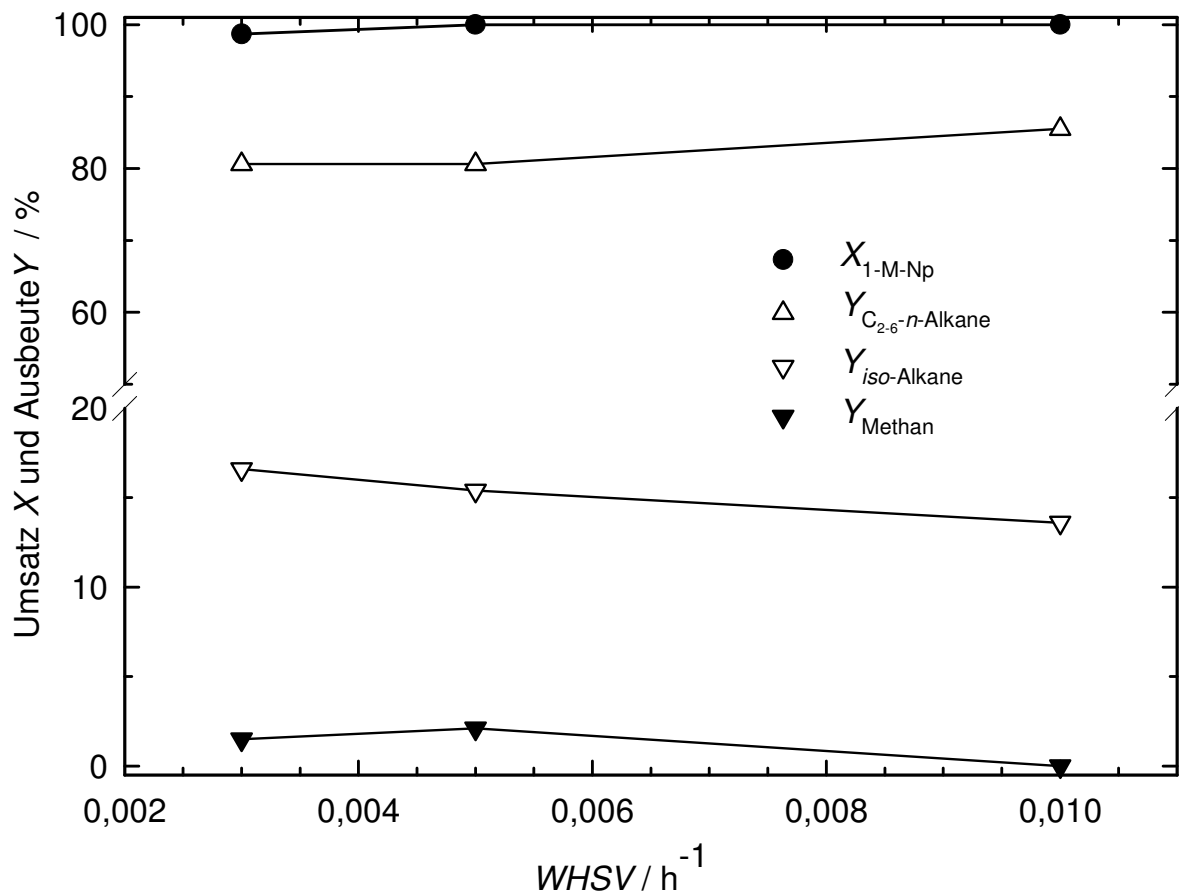


Bild 7-5: Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an 0,2Pd/H-ZSM-11 (2,9 %) bei $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges.}} = 2 \text{ MPa}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die maximale Kristallgröße der verwendeten Katalysatoren bestimmt. Sie variiert zwischen $1 \times 1 \times 1$ und $10 \times 4 \times 3 \text{ } \mu\text{m}^3$ (Tabelle 7-3). Bei den Zeolithen ZSM-11 (2,9 %), MCM-22 (6,9 %) und ZSM-23 (2,0 %) waren jedoch die Kristallite zu großen Agglomeraten zusammengewachsen (Bild 7-6). Der Aluminiumgehalt in den Zeolithkatalysatoren wurde durch Elementaranalyse bestimmt. Mittels ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie konnte in den Katalysatoren kein oktaedrisch koordiniertes Extragerüstaluminium detektiert werden, sodass der Aluminiumgehalt des Zeolithgerüsts nicht wesentlich von dem der Elementaranalyse abweichen sollte.

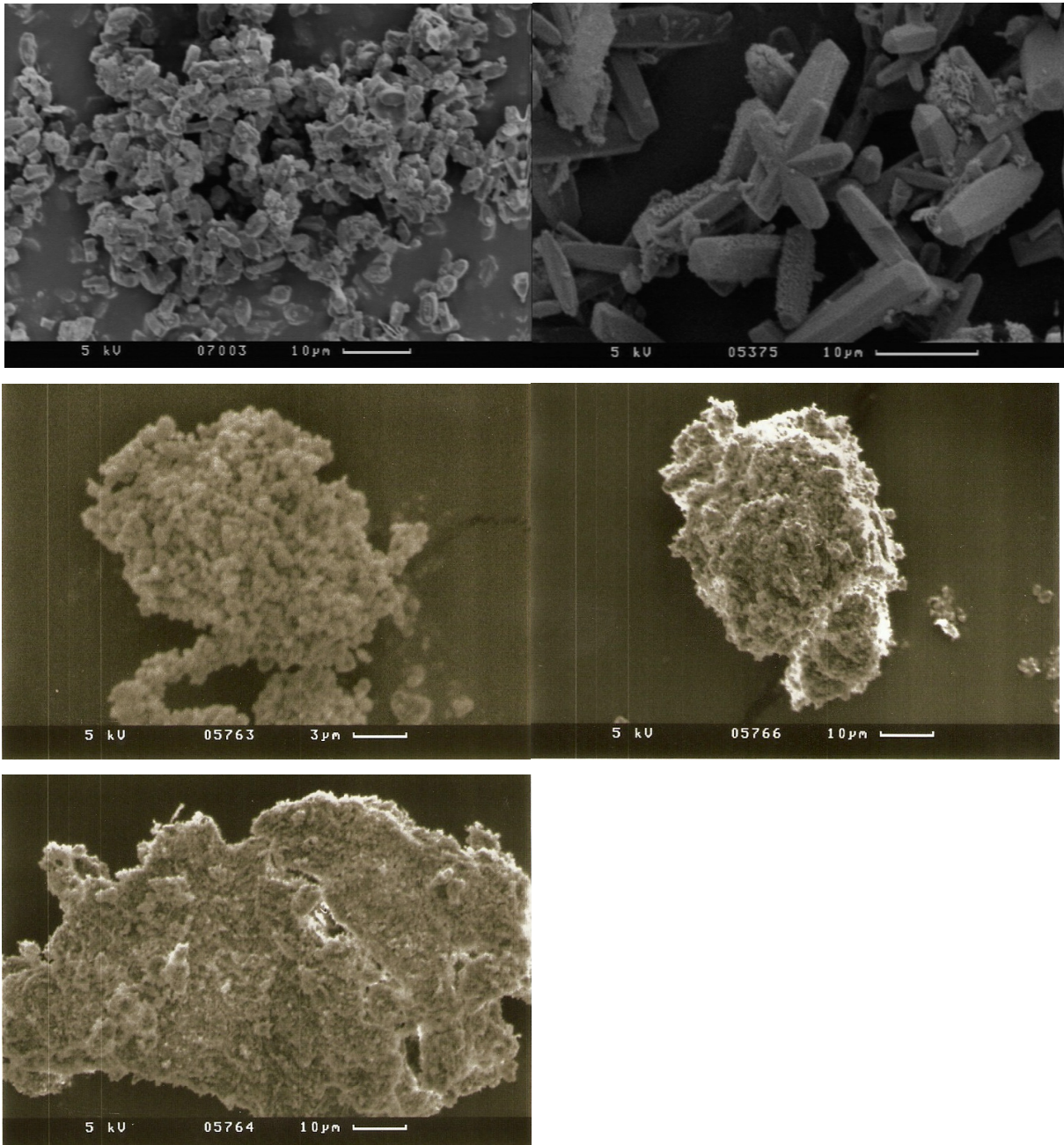


Bild 7-6: REM-Aufnahmen der Zeolithe (von oben links nach rechts) ZSM-5 (5,0 %) ZSM-12 (1,6 %) ZSM-11 (2,9 %), MCM-22 (6,9 %), ZSM-23 (2,0 %)

Der Umsatz von 1-Methylnaphthalin an den Zeolithkatalysatoren bei 400 °C, 6 MPa und einer $WHSV$ von $0,003 \text{ h}^{-1}$ ist fast vollständig. Einen starken Einfluss besitzen die Porenabmessungen auf die Zusammensetzung der Crackprodukte und damit auf die Ausbeute und Selektivität der gewünschten C_{2-6} - n -Alkane (Tabelle 7-3).

Tabelle 7-3: Umsatz, Ausbeuten und zu Selektivität C_{2-6} - n -Alkanen während der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin an verschiedenen bifunktionellen Zeolithkatalysatoren bei einer Laufzeit von 480 min, $T_R = 400$ °C, $p_{ges.} = 6$ MPa und einer $WHSV$ von $0,003$ h⁻¹.

Katalysator	0,2Pd/H- ZSM-12	0,2Pd/H- ZSM-11	0,2Pd/H- MCM-22	0,2Pd/H- ZSM-5	0,2Pd/H- ZSM-23
Porenabmessung / nm	0,56 x 0,60	0,53 x 0,54	0,40 x 0,55 bzw. 0,41 x 0,51	0,53 x 0,56 bzw. 0,51 x 0,55	0,45 x 0,52
Größe der Zeo- lithkristalle // μm^3	10 x 4 x 3	1 x 1 x 1 ^{a)}	1 x 1 x 1 ^{a)}	3 x 2 x 1	1 x 1 x 1 ^{a)}
Chemische Zusammensetzung					
$n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si})$ / %	1,6	2,9	6,9	5,0	2,0
n_{Si}/n_{Al}	60	34	14	19	48
X_{1-M-Np} / %	96	97	96	100	100
Y_{Methan} / %	4	6	5	13	5
Y_{Ethan} / %	5	11	35	18	33
Y_{Propan} / %	33	39	32	40	31
$Y_{iso-Butan}$ / %	23	12	12	14	12
$Y_{n-Butan}$ / %	15	18	6	11	10
$Y_{iso-Pentan}$ / %	8	6	2	2	2
$Y_{n-Pentan}$ / %	5	3	2	2	1
$Y_{n-Hexan}$ / %	0	0	0	0	0
$Y_{C_{2-6}-n-Alkane}$ / %	58	71	74	71	75
$Y_{iso-Alkane}$ / %	35	18	17	16	20
$S_{C_{2-6}-n-Alkane}$ / %	60	73	77	71	75
$S_{iso-Alkane}$ / %	36	19	18	16	20
CMR	0,4	1,4	3,3	2,3	3,1

a: Stark verwachsene Kristallite, die miteinander Agglomerate bilden.

Mit zunehmenden sterischen Zwängen nimmt die Selektivität zu den C_{2-6} - n -Alkanen drastisch zu. Ursache ist die wachsende Beteiligung des nichtklassischen Haag/Dessau-Mechanismus gegenüber dem klassischen Crackmechanismus, der sterisch anspruchsvollere Übergangszustände hat. Wiedergegeben wird dies durch

das Crackmechanismusverhältnis („Cracking Mechanism Ratio“ *CMR*), das ein Maß für die relative Beteiligung des nichtklassischen gegenüber dem klassischen Cracken an verschiedenen Zeolithkatalysatoren darstellt. Dieses ist am weitporigen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-12 mit 0,4 am niedrigsten. Dies bedeutet, dass hier die Beteiligung des nichtklassischen Crackmechanismus sehr gering ist. Ein Hauptprodukt des klassischen Crackens ist *iso*-Butan, das mit einer Ausbeute von 23 % an 0,2Pd/H-ZSM-12 gebildet wird.

Reaktionen, die über sterisch anspruchsvolle Übergangszustände ablaufen, werden durch die sterischen Zwänge in den enger werdenden Poren zurückgedrängt. Deshalb sinkt die Selektivität zu den *iso*-Alkanen in den mittelporigen Zeolithen auf Werte zwischen 16 und 20 %. Die Selektivität zu den C_{2-6} -*n*-Alkanen steigt auf über 70 % an. Die bifunktionellen Zeolithe 0,2Pd/H-ZSM-23 und 0,2Pd/H-MCM-22 weisen ähnliche Porenöffnungen auf, sodass ähnliche Produktzusammensetzungen erhalten werden. An den ebenfalls mittelporigen Zeolithen 0,2Pd/H-ZSM-11 und 0,2Pd/H-ZSM-5 mit dreidimensionalem Porensystem und ähnlichen Porenabmessungen werden die C_{2-6} -*n*-Alkane ebenfalls in ähnlicher Größenordnung gebildet. Jedoch unterscheiden sich die *CMR*-Werte an beiden Zeolithkatalysatoren trotz der nahezu identischen Porengröße. Aufgrund der kristallografischen Porenabmessungen und des Aluminiumgehalts allein lässt sich dieses Verhalten nicht ableiten. Ursache dafür könnten die etwas geräumigeren Kreuzungspunkte der Kanäle von Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-11 sein, sodass hier sterisch anspruchsvolle klassische Crackmechanismen ablaufen können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Summe der Selektivitäten zu C_{2-6} -*n*-Alkanen an Katalysatoren mit sehr engen Porenöffnungen sowie ein- oder zweidimensionalen Porensystemen (0,2Pd/H-MCM-22 und 0,2Pd/H-ZSM-23) größer ist als an Katalysatoren mit vergleichsweise weiten Porenöffnungen aber dreidimensionalem Porensystem (0,2Pd/H-ZSM-11 und 0,2Pd/H-ZSM-5).

In Bild 7-7 ist die Selektivität zu C_{2-6} -*n*-Alkanen gegen den modifizierte Zwangsindex (CI^*) aufgetragen. Der modifizierte Zwangsindex CI^* ist definiert als Quotient der Ausbeuten von 2-Methylnonan und 5-Methylnonan bei der Isomerisierung von *n*-Decan am bifunktionellen Zeolith (bei $Y_{iso-Decan} = 5$ %) [113] und ist ein Maß für die

sterischen Zwänge in den Porensystemen der jeweiligen Zeolithen. Die für die Auftragung notwendigen CI^* -Werte wurden aus der Literatur entnommen [111, 112].

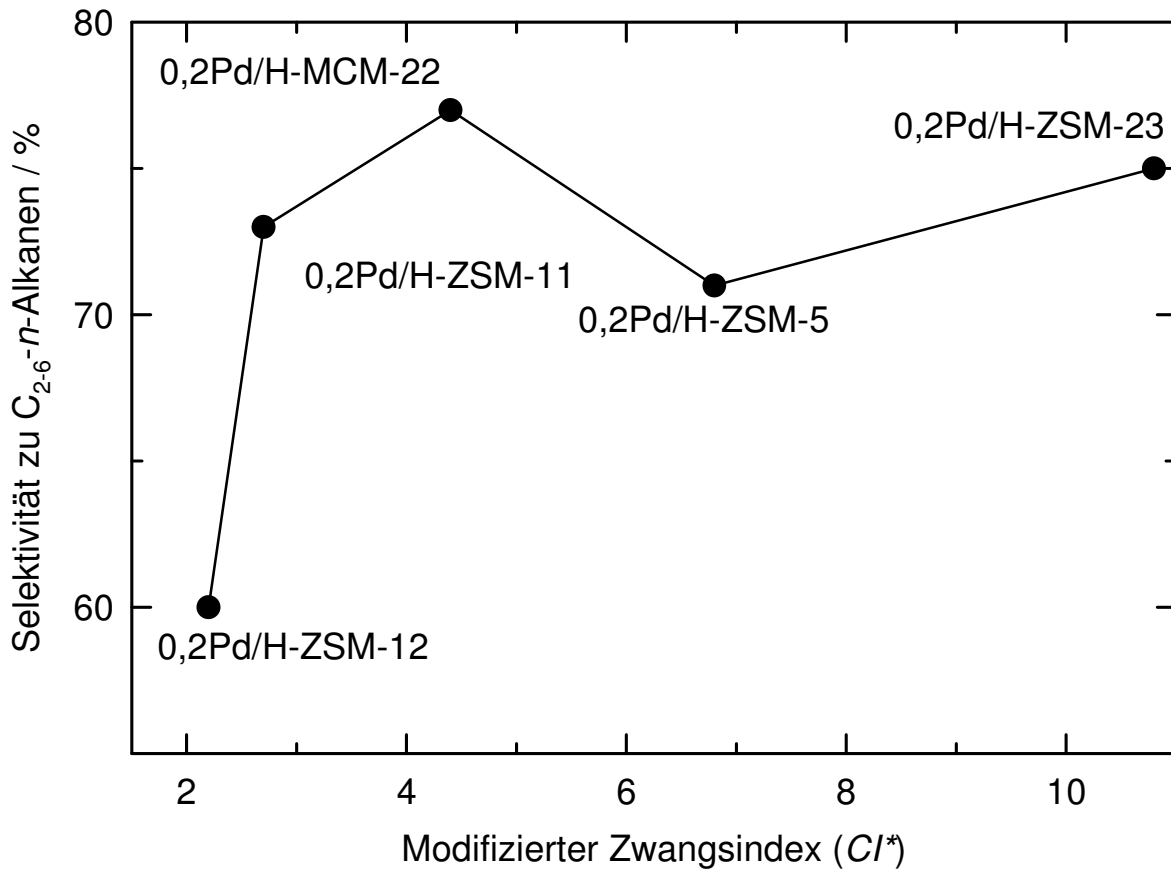


Bild 7-7: Korrelation der Selektivität zu C_{2-6-n} -Alkanen während der Umsetzung von 1-Methylnaphthalin ($T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{ges.}} = 6 \text{ MPa}$, $WHSV = 0,003 \text{ h}^{-1}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$) mit dem modifizierten Zwangsindex (CI^* , [111, 112]) der verschiedenen Zeolithkatalysatoren.

Mithilfe obiger Auftragung lässt sich die Zunahme der Selektivität zu den C_{2-6-n} -Alkanen mit zunehmenden sterischen Zwängen gut erkennen. Zunächst nimmt die Selektivität beim Wechsel von einem weitporigen auf einen mittelporigen bifunktionellen Zeolith deutlich zu. Bei den mittelporigen Zeolithkatalysatoren schwankt $S_{C_{2-6-n}\text{-Alkane}}$ zwischen 71 und 77 %. Damit liegt die Abweichung der Selektivitäten im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 5 \%$) und $S_{C_{2-6-n}\text{-Alkane}}$ ist somit an allen mittelporigen Zeolithkatalysatoren konstant.

7.2.2 Laufzeitverhalten an 0,2Pd/H-ZSM-5

Für die industrielle Anwendung sind nicht nur ein vollständiger Umsatz und die hohe Ausbeute an C_{2-6} - n -Alkanen wichtig. Auch die Stabilität von Umsatz und Ausbeute über eine möglichst lange Laufzeit ist ein wichtiges Kriterium. Deshalb ist es von großer Bedeutung, dass 1-Methylnaphthalin an 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) über eine Laufzeit von 160 Stunden vollständig umgesetzt wird und stabile Ausbeuten liefert (Bild 7-8). Die Ausbeute des gewünschten n -Alkans Ethan konnte sogar von 17 auf 21 % gesteigert werden. Dagegen sank die Ausbeute an n -Butan leicht von 12 auf 10 % ab. Nach der Umsetzung wies der Katalysator eine leichte Graufärbung auf. Jedoch wurden Koksablagerungen mittels CHN-Analyse im Porensystem nach 160 Stunden Laufzeit nicht gefunden.

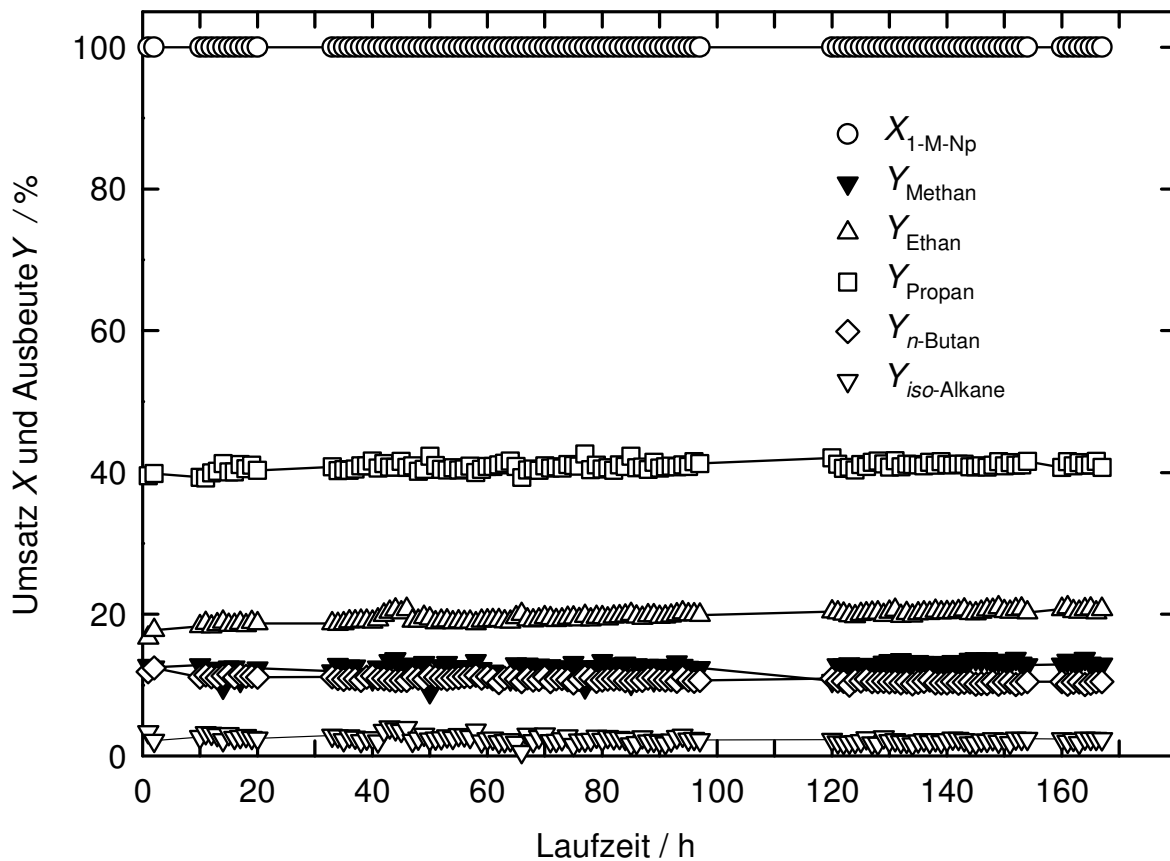


Bild 7-8: Laufzeitverhalten bei der Umsetzung von 1-M-Np an 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) bei $T_R = 400$ °C, $p_{ges.} = 6$ MPa, $WHSV = 0,003$ h⁻¹ und $m_{Kat.} = 0,5$ g.

7.3 Umsetzung von Anthracen an dem bifunktionellen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-5

Für die katalytische Umsetzung von dreikernigen Aromaten wurde Anthracen als Modellkohlenwasserstoff gewählt. Die Sättigertemperatur wurde bei 80 °C belassen; damit wurde ein Partialdruck ($p_{\text{Anthracen}}$) von 90 Pa erreicht. Weiterhin wurden die Heizleitungen auf 200 °C geheizt, um die Kondensation des Hochsieders Anthracen zu vermeiden (Schmelz- und Siedetemperatur 216 bzw. 340 °C [104]). Um zu überprüfen, ob die Kondensation von Anthracen auch tatsächlich nicht auftritt, wurden Vorversuche ohne Katalysator durchgeführt. Dazu wurde Anthracen im Stickstoffstrom direkt nach dem Sättiger analysiert, dann durch den mit Sand befüllten Reaktor (Korngröße wie die der Zeolithkatalysatoren, um den Druckverlust über dem Katalysator zu berücksichtigen) geleitet; anschließend wurde wieder auf den Sättiger umgeschaltet (Bild 7-9). Die Peakflächen sind über 8 Stunden konstant und weisen nur Schwankungen im Bereich der Messgenauigkeit auf.

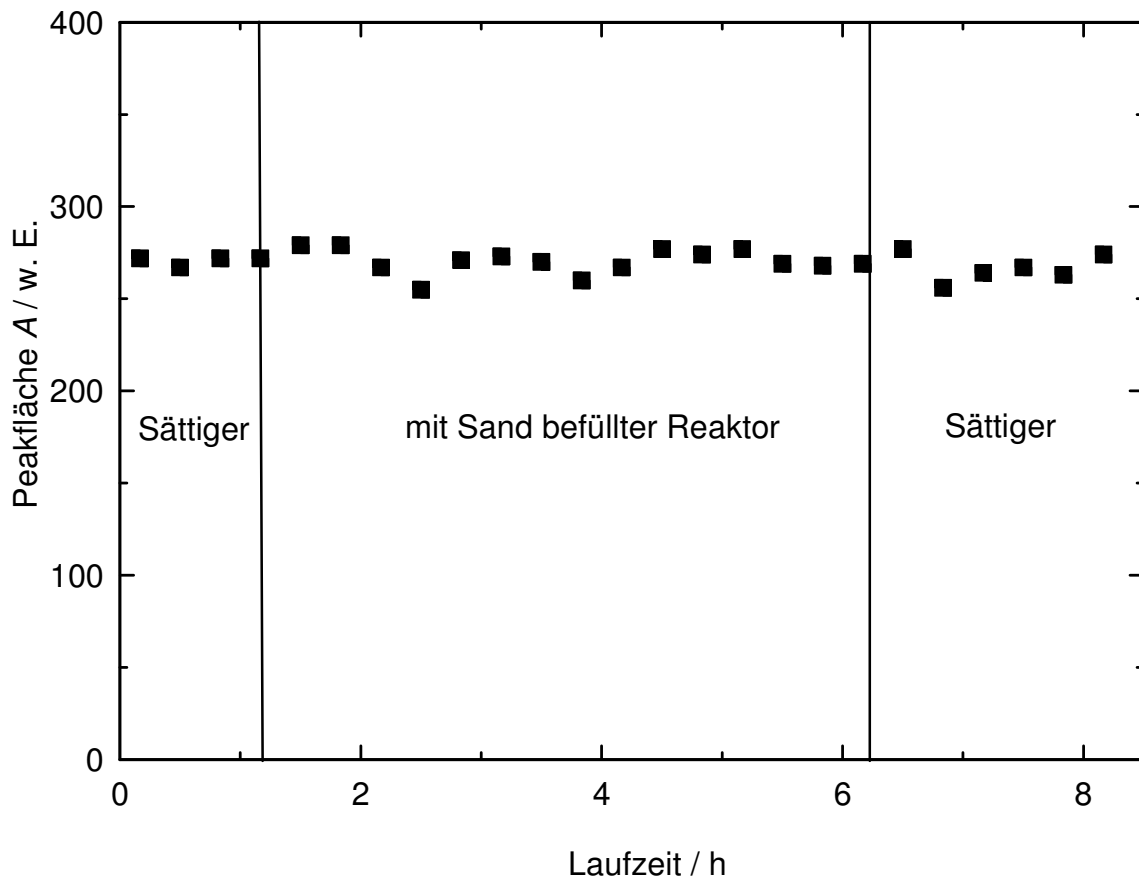


Bild 7-9: Auftragung der Peakflächen von Anthracen in der Hochdruckströmungsapparatur nach dem Sättiger bzw. mit Sand befüllten Reaktor im Stickstoffstrom.

Danach wurde von Stickstoff auf Wasserstoff als Trägergas und wieder zurück gewechselt. Die Peaks, die während der Sättigungsmessung mit Wasserstoff und beim Umschalten auf Stickstoff detektiert wurden, sind in Bild 7-10 dargestellt. Zunächst sind bei der Messung mit Wasserstoff neben Anthracenpeaks weitere Produktpeaks analysiert worden. Nach GC-MS-Analysen konnten diese Produkte den teilweise hydrierten Anthracenderivaten Di- (zwei verschiedene), Tetra- und Octahydroanthracen zugeordnet werden. Damit tritt bereits ohne Verwendung eines Katalysators eine Umsetzung von Anthracen auf. Eine mögliche Erklärung ist die Hydrierung von Anthracen am molybdänreichen Edelstahl 316SS, aus dem die Leitungen und Ventile bestehen [114]. Nach dem Umschalten von Wasserstoff wieder zurück auf Stickstoff verschwinden diese Peaks, und nur ein Peak (Anthracen) wird detektiert.

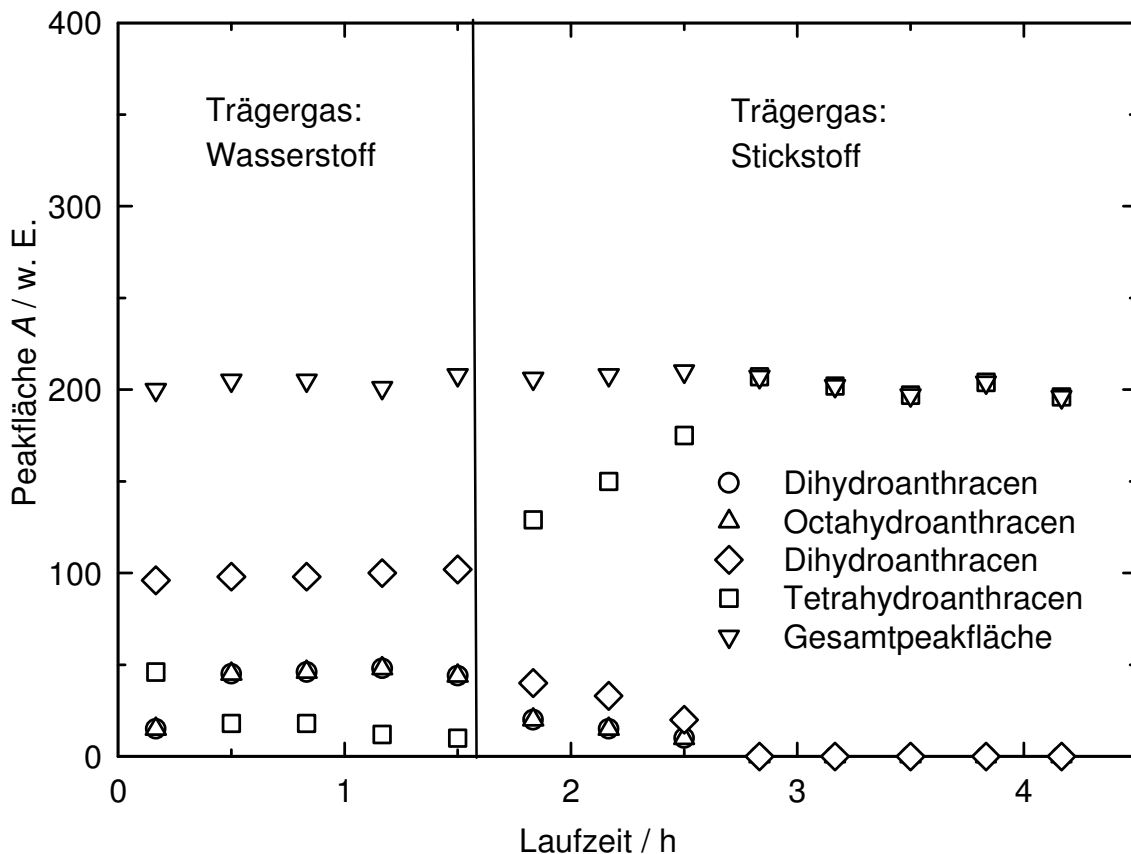


Bild 7-10: Auftragung der Peakflächen von Anthracen bzw. dessen teilhydrierten Produkten, erst im Wasserstoff- und dann im Stickstoffstrom.

Im ersten katalytischen Experiment wird Anthracen am bifunktionellen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) vollständig umgesetzt. Wie in Bild 7-11 dargestellt, wird

der mit Anthracen gesättigte Wasserstoffstrom durch den Reaktor geleitet. Die Eduktpeaks aus der Sättigungsmessung sind vollständig verschwunden und die Summe der detektierten neuen Peaks ergibt die Summe der Peaks während der Sättigungsmessung. Nachdem wieder auf Sättigungsmessung umgeschaltet wird, erscheinen die vier Peaks, die durch die Hydrierung von Anthracen ohne Katalysator gebildet werden. Wird danach das Gasgemisch auf den katalysatorbefüllten Reaktor geleitet, setzt sich das Hydrocracken fort.

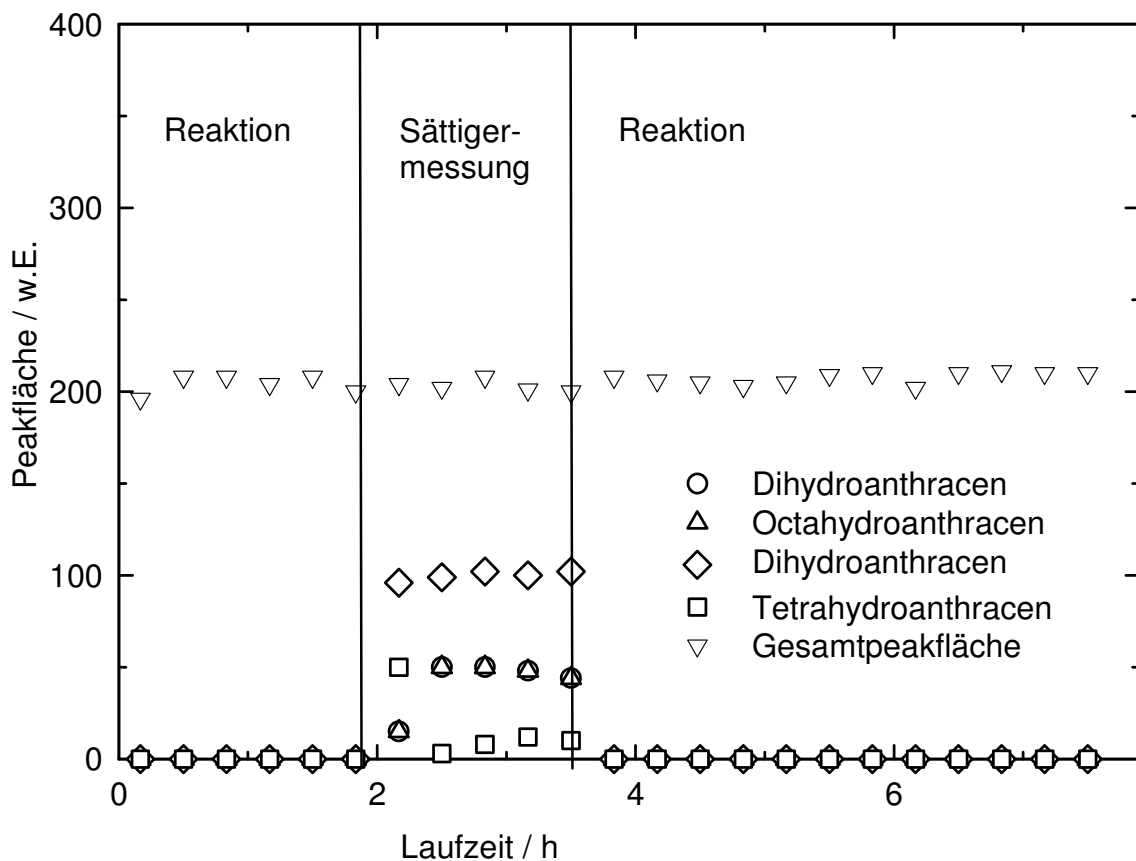


Bild 7-11: Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) in der Hochdruckströmungsapparatur bei $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges.}} = 2 \text{ MPa}$, $p_{\text{Anthracen}} = 90 \text{ Pa}$, $WHSV = 0,003 \text{ h}^{-1}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wird das katalytische Experiment wiederholt. In Bild 7-12 sind Umsatz und Produktverteilung aufgezeigt. Erst nach 600 min wird ein Umsatz von 80 % am frisch aktivierten Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) erreicht. Hauptprodukte sind die C_{1-4} -Verbindungen, welche in Diagramm 7-13 detaillierter dargestellt sind. Im Produktstrom sind außerdem noch die teilweise

oder vollständig hydrierten Verbindungen aus dem Eduktstrom sowie höhere Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten.

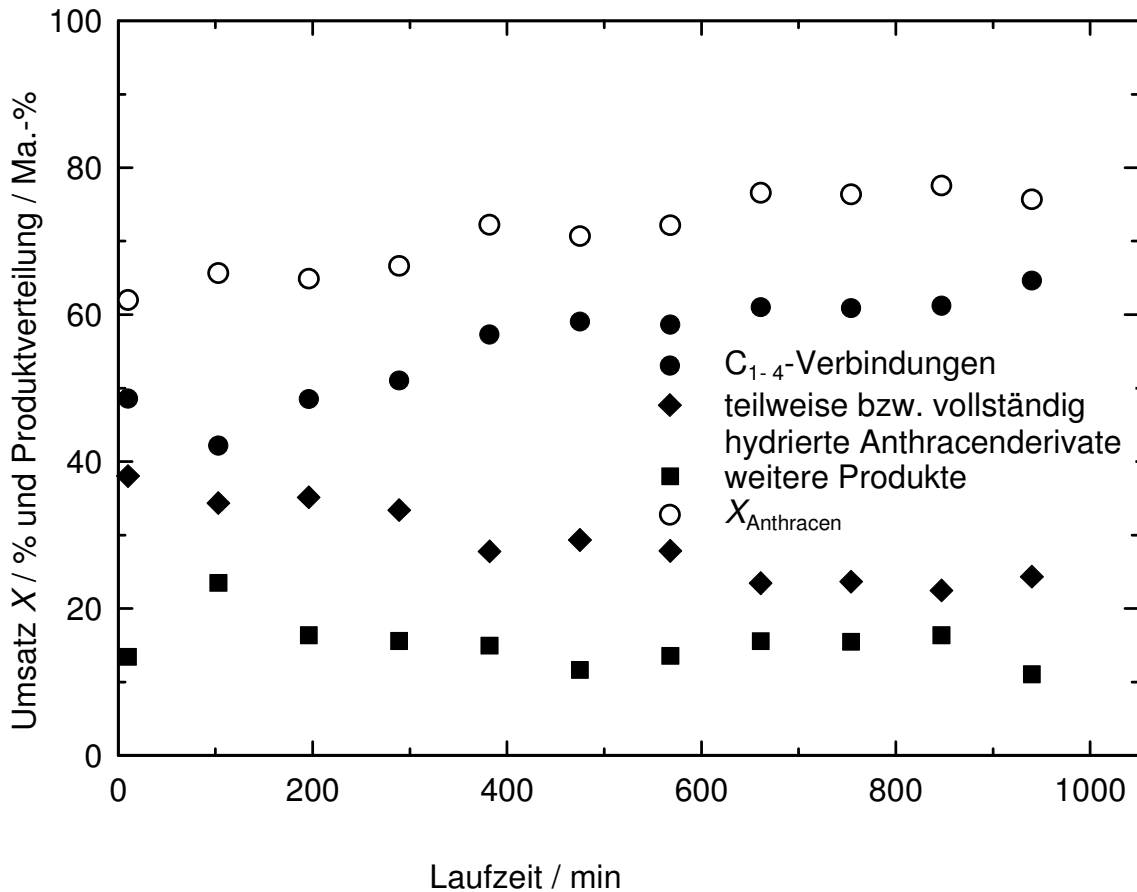


Bild 7-12: Auftragung von Anthracen und dessen Produkten aus dem Reproduktionsversuch der Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) in der Hochdruckströmungsapparatur bei $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges.}} = 2 \text{ MPa}$, $p_{\text{Anthracen}} = 90 \text{ Pa}$, $WHSV = 0,003 \text{ h}^{-1}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Der geringe Umsatz im zweiten Experiment ist aufgrund von Kondensationsproblemen in der Hochdruckapparatur aufgetreten. Außerdem ist der Partialdruck von Anthracen sehr niedrig, sodass die gebildeten Produkte mit großer Fehlerrate detektiert werden. Eine Erhöhung des Partialdrucks und damit der Sättigertemperatur würde zu größeren Kondensationsproblemen in der Hochdruckströmungsapparatur führen. Deshalb wurden die Experimente mit drei- und vierkernigen Aromaten nicht mehr in dieser Anlage durchgeführt.

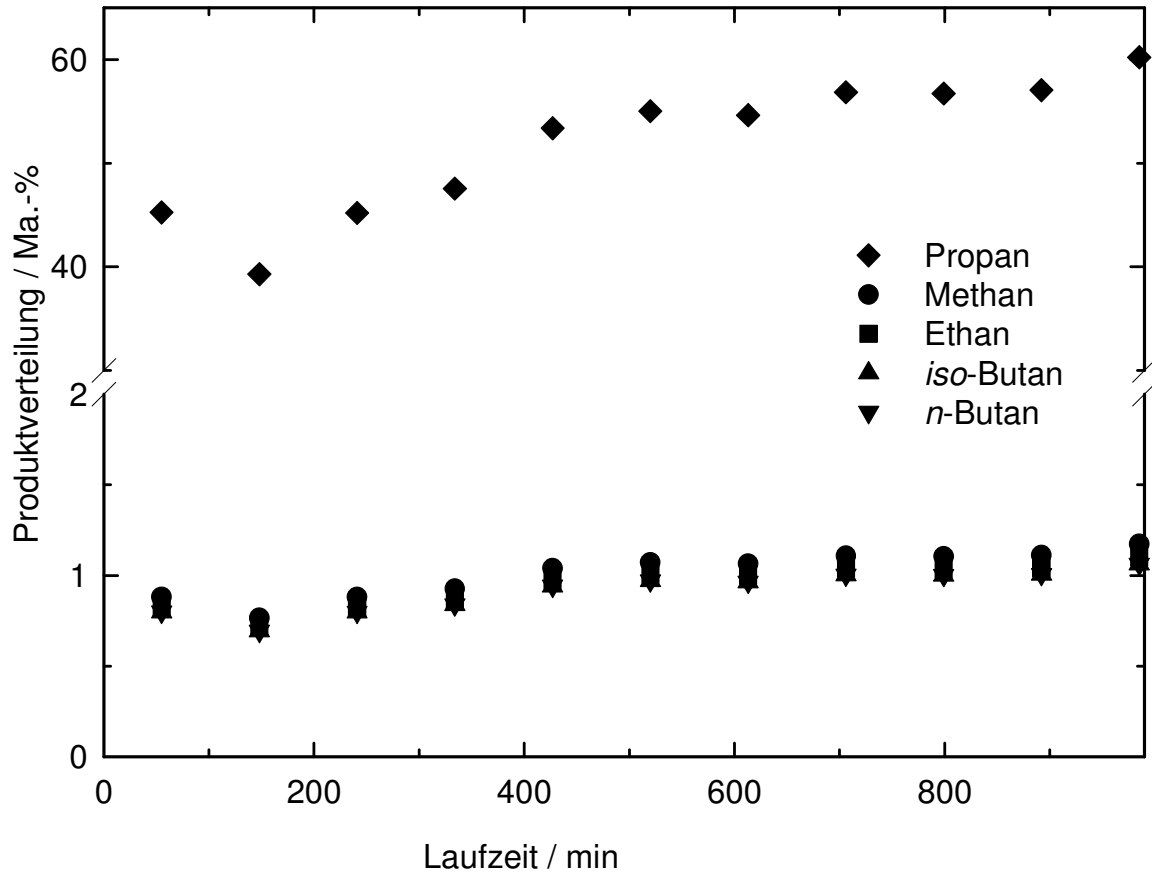


Bild 7-13: Auftragung der gebildeten C₁₋₄-Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem Reproduktionsversuch der Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 (5,0 %) in der Hochdruckströmungsapparatur bei $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{ges.}} = 2 \text{ MPa}$, $p_{\text{Anthracen}} = 90 \text{ Pa}$, $WHSV = 0,003 \text{ h}^{-1}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

8 Umsetzung von Aromaten im horizontalen Satzreaktor

8.1 Umsetzung von Anthracen am bifunktionellen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-5

8.1.1 Einfluss des Wasserstoffdrucks

Die industrielle Umsetzung von mehrkernigen Aromaten soll in der Flüssigphase erfolgen, sodass ein neues Reaktorsystem eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um einen Satzreaktor mit rotierender Innentrommel.

Anthracen wurde in diesem Reaktor am bifunktionellen Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C und verschiedenen Wasserstoffdrücken umgesetzt (Bild 8-1). Der Gesamtdruck während der Reaktion $p_{\text{H}_2,\text{R}}$ berechnet sich mit der Gleichung [115] (8-1).

$$p_{\text{H}_2,\text{R}} = \frac{T_{\text{R}}}{T_{\text{ein}}} \cdot p_{\text{H}_2,\text{ein}} \quad (8-1)$$

Damit erhält man beispielsweise bei einem anfänglichen Wasserstoffdruck $p_{\text{H}_2,\text{ein}}$ (bei Raumtemperatur) von 5,0 MPa während der Reaktion ($T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$) einen Gesamtdruck von 11,5 MPa. Bei einer Reaktionszeit von 3 Stunden beträgt der Umsatz bei 0,5 MPa Wasserstoffdruck nur 25 %. Mit zunehmendem Druck steigt der Umsatz stark an und ist bei einem Wasserstoffdruck von 5 MPa fast vollständig. Vermutlich reagiert elementarer Wasserstoff mit adsorbierten Carbeniumionen, hydriert diese zu gesättigten Verbindungen, und die Desorption wird beschleunigt. Wenn nun die Desorption dieser organischen Spezies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, beschleunigt ein steigender Wasserstoffpartialdruck die Reaktion und führt zu höheren Umsätzen [45, 47, 48]. Bei niedrigem Druck sind dann die aktiven Zentren mit organischen Spezies belegt, und der Umsatz geht zurück.

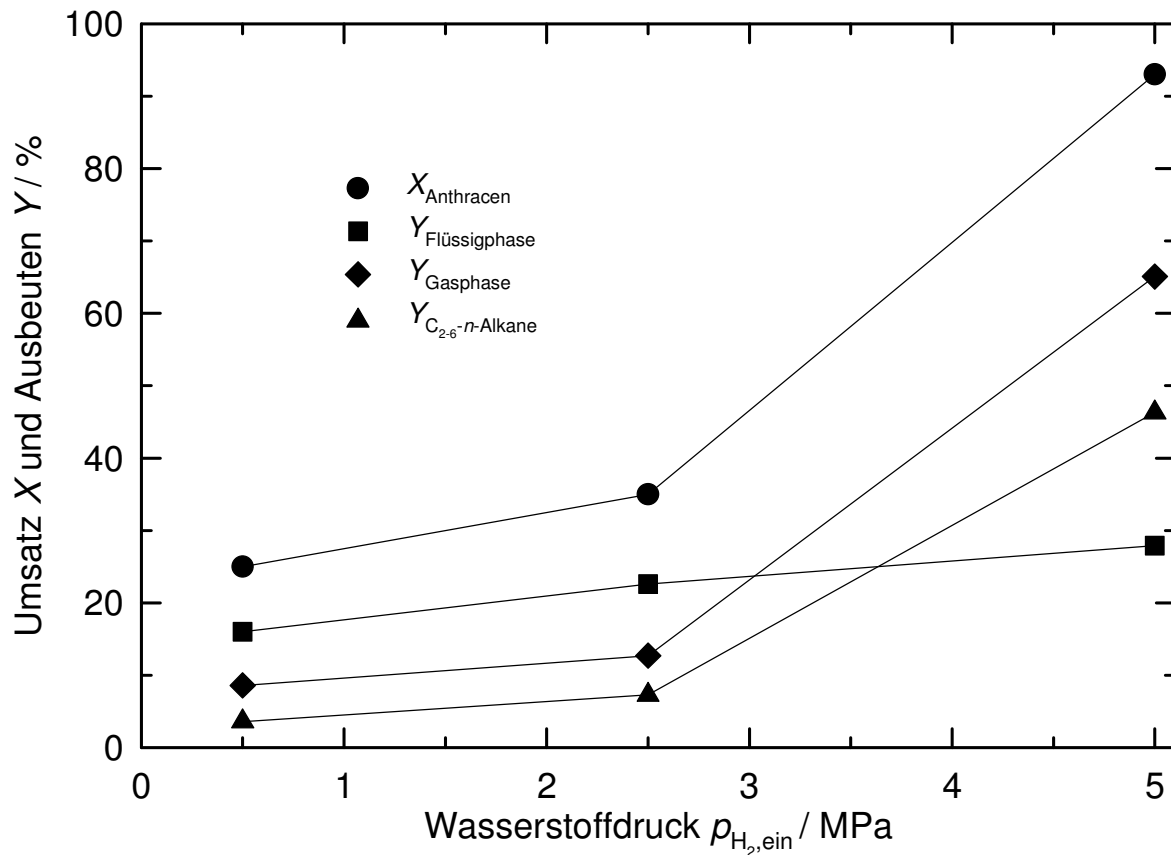


Bild 8-1: Druckabhängigkeit von Umsatz und Ausbeute bei der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_{\text{R}} = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Des Weiteren nimmt mit steigendem Wasserstoffdruck $p_{\text{H}_2, \text{ein}}$ die Selektivität zu den gasförmigen Produkten und zu den gewünschten C_{2-6-n} -Alkanen stark zu (Tabelle 8-1). Insbesondere die Selektivität zu Propan steigt von 10 auf 42 % an. Dagegen ist bei der Druckabhängigkeit der Selektivitäten zu Ethan und n -Butan kein deutlicher Trend erkennbar.

Tabelle 8-1: Selektivität während der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) bei verschiedenen Wasserstoffdrücken $p_{\text{H}_2,\text{ein}}$ im horizontalen Satzreaktor bei $T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_{\text{R}} = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Wasserstoffdruck $p_{\text{H}_2,\text{ein}} / \text{MPa}$	0,5	2,5	5
$S_{\text{Methan}} / \%$	0	0	1
$S_{\text{Ethan}} / \%$	2	2	3
$S_{\text{Propan}} / \%$	10	17	42
$S_{\text{iso-Butan}} / \%$	9	4	12
$S_{\text{n-Butan}} / \%$	3	3	3
$S_{\text{iso-Pentan}} / \%$	0	2	1
$S_{\text{n-Pentan}} / \%$	0	1	1
$S_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} / \%$	12	21	50
$S_{\text{C}_6^+\text{-Produkte}}$	88	79	50

8.1.2 Einfluss der Reaktortemperatur

In Bild 8-2 sind die bei der Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) bei $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5 \text{ MPa}$ und $350 \text{ °C} \leq T_{\text{R}} \leq 445 \text{ °C}$ erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Mit steigender Reaktionstemperatur nehmen Umsatz, Ausbeute der Produkte in der Gasphase und Flüssigphase sowie die Ausbeute der gewünschten $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}$ zu. Es konnte ein Umsatz von fast 100 % bei 445 °C erreicht werden.

Grundsätzlich dominieren bei sehr niedrigen Reaktionstemperaturen die Ringhydrierung von Aromaten, Isomerisierungen sowie die Ringöffnungen. Anthracen wird bevorzugt an den Positionen 9 und 10 hydriert, wodurch zwei Benzolringe mit π -Elektronensextett gebildet werden [116]. Deshalb wird vermutet, dass bereits nach der ersten Hydrierung Ringöffnungen stattfinden und BTX-Aromaten gebildet werden (Bild 8-3). Danach folgen wiederum die Hydrierung der entstandenen Aromaten, die Isomerisierung und die Ringöffnung der Alkylhexane und Alkylpentane. Die gewünschten Produkte (aus Sekundär- und Tertiärcracken) bilden sich bei 350 °C mit nur 35 % Ausbeute. Mit steigender Temperatur wird eine Ausbeute der $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}$ von 50 % (445 °C) erreicht. Dies entspricht den Ergebnissen von Raichle [117].

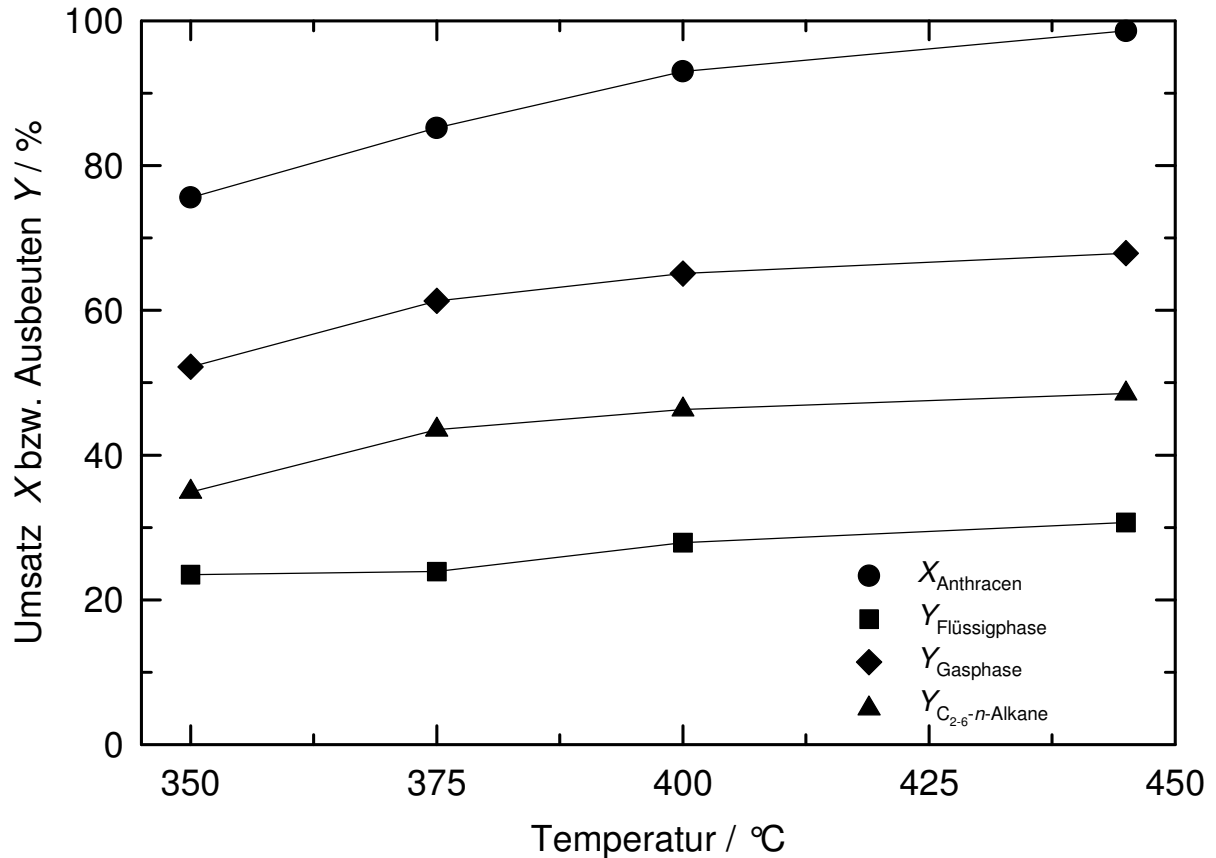


Bild 8-2: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeute bei der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) im horizontalen Satzreaktor bei $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_{\text{R}} = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Allerdings beobachtete er, dass bei Reaktionstemperaturen über 450 °C die Ausbeute an C₂₋₆-n-Alkanen sinkt. Reaktionstemperaturen über 450 °C ließen aber die Betriebsbedingungen des Reaktors nicht zu, sodass solche Experimente nicht durchgeführt werden konnten. Weiterhin wird bei einer Reaktionstemperatur von 445 °C eine starke Beteiligung des Haag/Dessau-Mechanismus bei sekundären und tertiären Crackreaktionen vermutet.

ten Produkte stark aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten bei der klassischen β -Spaltung (mit *CMR* zwischen 0 und 1 kaum Beteiligung des Haag/Dessau-Mechanismus). Je größer die Zahl der Ringe ist, desto mehr steigt der Anteil der Ausbeute der Produkte in der Flüssigphase - mit Ausnahme von Phenanthren. Anhand der Ergebnisse aus den GC-MS-Analysen konnte bestätigt werden, dass es sich hierbei um die vollständig oder teilweise hydrierten Aromaten, deren Isomere und langkettigen Ringöffnungsprodukte handelt.

Tabelle 8-2: Umsatz und Ausbeuten während der Umsetzung von verschiedenen Aromaten ($n_{\text{Aromat}} = 33 \text{ mmol}$) am bifunktionellen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_{\text{R}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$ und $t_{\text{R}} = 3 \text{ h}$.

Aromat	Toluol	2-M-Np	1-M-Np	Anthracen	Phenanthren	Pyren
$X_{\text{Aromat}} / \%$	100	100	100	93	91	48
$Y_{\text{Methan}} / \%$	1	1	0	1	1	0
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	2	4	2	3	6	1
$Y_{\text{Propan}} / \%$	45	38	30	39	35	10
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	32	19	20	11	15	5
$Y_{\text{n-Butan}} / \%$	14	17	14	2	13	4
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	4	10	8	1	10	3
$Y_{\text{n-Pentan}} / \%$	2	4	6	1	3	1
$Y_{\text{Flüssigphase}} / \%$	0	0	10	28	4	22
$Y_{\text{Gasphase}} / \%$	100	100	90	65	87	26
$Y_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} / \%$	63	63	52	45	57	17
<i>CMR</i>	0,09	0,26	0,10	0,36	0,47	0,20

Toluol wird vollständig zu gasförmigen Produkten umgesetzt, wobei die Ausbeute der gewünschten $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}$ 63 % beträgt. Verglichen mit den Ergebnissen aus der Hochdruckströmungsapparatur ($Y_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} = 73 \%$ [10]) erhält man also unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (Hochdruckströmungsapparatur: $T_{\text{R}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 6 \text{ MPa}$, $WHSV = 0,7 \text{ h}^{-1}$ und $p_{\text{Toluol}} = 65 \text{ kPa}$) eine etwas geringere Ausbeute an $\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkanen}$. Mit einem *CMR* von 0,09 erfolgt die Umsetzung nach dem klassischen Mechanismus und mit geringer Beteiligung des Haag/Dessau-Crackens. Die Ausbeute an *iso*-Butan ist mit 32 % sehr hoch. Mechanistisch lässt sich das damit erklären,

dass sich über die energetisch deutlich bevorzugte β -Spaltung vom Typ B aus Kohlenwasserstoffen mit sieben Kohlenstoffatomen nur Propan und *iso*-Butan bilden (Bild 4-10, Kapitel 4.4.1). *n*-Alkane werden hier nur über die energetisch ungünstigere β -Spaltung vom Typ C entstehen.

Bei der Umsetzung von 1- und 2-Methylnaphthalin werden vollständige Umsätze und hohe Ausbeuten an C_{2-6} -*n*-Alkanen beobachtet. Auch hier dominiert der klassische Mechanismus gegenüber dem nichtklassischen Haag/Dessau-Cracken ($CMR = 0,26$ bzw. $0,10$). Aufgrund der Methylgruppe an der Position 2 scheint 2-Methylnaphthalin eine günstigere (weniger sperrige) Konstitution aufzuweisen und hat damit besseren Zugang zum Porensystem von Zeolith ZSM-5. Deshalb werden hier keine Produkte in der Flüssigphase vorgefunden und die Ausbeute an den gewünschten Produkten ($Y_{C_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} = 63\%$) fällt etwas höher aus als an 1-Methylnaphthalin (52%).

Die Hydrierung von Anthracen und Phenanthren beginnt an den Positionen 9 und 10. Dabei entstehen Moleküle mit zwei getrennten, intakten Benzol-Einheiten. Infolgedessen sind die beiden Positionen 9 und 10 reaktiver, als man von einem Benzolring erwarten würde [116]. Danach folgen die Ringöffnung, weitere Hydrierungen der entstandenen Aromaten und deren Spaltung. Im Experiment erhält man für beide Isomere fast vollständigen Umsatz, und die Ausbeuten an Ethan, Propan und *iso*-Butan liegen in ähnlicher Größenordnung. Bei beiden Umsetzungen ist Propan das Hauptprodukt, jedoch ist die Selektivität zu Propan bei der Umsetzung von Anthracen etwas größer. Ein CMR von $0,36$ bzw. $0,47$ ist ein Hinweis, dass der sterisch anspruchsvolle klassische Crackmechanismus dominiert. Allerdings sind in den engen Kanälen des mittelporigen Zeoliths ZSM-5 klassische β -Spaltungen vom Typ A unwahrscheinlich, sodass vermutlich bevorzugt β -Spaltungen vom Typ B ablaufen. Ein weiterer Unterschied bei der Umsetzung der dreikernigen Aromaten sind: Y_{Gasphase} und $Y_{\text{Flüssigphase}}$. Während bei der Umsetzung von Anthracen noch fast 30% der Produkte in der Flüssigphase vorliegen, sind es bei der Umsetzung von Phenanthren nur noch 4% . Zunächst würde man eine höhere Reaktivität von Anthracen erwarten, da es thermodynamisch das instabilere Isomer (um 25 kJ mol^{-1}) ist [116]. Erklärungen dafür sind:

- Anthracen enthält nur einen Benzolring mit π -Elektronensextett - Phenanthren weist zwei Benzolringe mit einem π -Elektronensextett auf,
- von Anthracen lassen sich nur vier Resonanzformeln formulieren - Phenanthren weist fünf Resonanzformeln auf.

Des Weiteren haben Moissette et al. [119] berechnet, dass Anthracen aufgrund seiner linearen Form einen guten Zugang zu dem Porensystem von Zeolith ZSM-5 hat, während das sperrige, gewinkelte Isomer Phenanthren nicht in die Poren von Zeolith ZSM-5 diffundieren kann (Bild 8-4). Deshalb wird vermutet, dass die erste Ringhydrierung und die Ringöffnung von Phenanthren an der äußeren Oberfläche des Zeolithkatalysators erfolgen. Die entstandenen Produkte können dann in den Zeolith diffundieren und werden dort weiter gespalten, wodurch hohe Ausbeuten an Produkten in der Gasphase erreicht werden (Bild 8-5). Allerdings wird der Hauptgrund für die höhere Reaktivität von Phenanthren im niedrigeren Schmelzpunkt von 99 °C vermutet. Anthracen schmilzt erst bei 216 °C. Dies führt vermutlich dazu, dass Phenanthren schneller hydriert und gecrackt werden kann.

Beim Hydrocracken von Pyren (Tabelle 8-2) werden ein Umsatz von nur 48 % und eine Ausbeute der gewünschten C_{2-6} -*n*-Alkane von 17 % erreicht. Da bereits Phenanthren keinen Zugang zu den Poren von ZSM-5 besitzt, wird die Umsetzung des sperrigen vierkernigen Aromaten ebenfalls an der äußeren Oberfläche stattfinden. Mechanistisch ist der klassische Crackmechanismus bevorzugt ($CMR = 0,20$). Der sehr hohe Schmelzpunkt von 150 °C [104] führt möglicherweise dazu, dass Pyren viel schlechter hydriert und gecrackt wird. Für vierkernige Aromaten bedarf es schärferer Crackbedingungen, das heißt einer höheren Reaktionstemperatur.

8.1.4 Umsetzung eines Gemisches aus Toluol, 1-Methylnaphthalin und Anthracen

Wie bereits in Kapitel 8.1.3 erwähnt, bestehen HVGO und HAGO aus einem Gemisch aus verschiedenen ein- und mehrkernigen Aromaten. Deshalb wurden die Modellkohlenwasserstoffe Toluol, 1-Methylnaphthalin und Anthracen gemischt und an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) umgesetzt.

Tabelle 8-3: Umsätze und Ausbeuten während der Umsetzung des Gemisches aus Toluol ($n_{\text{Toluol}} = 8,88 \text{ mmol}$, $V_{\text{Toluol}} = 1 \text{ cm}^3$), 1-Methylnaphthalin ($n_{1\text{-M-Np}} = 7,04 \text{ mmol}$, $V_{1\text{-M-Np}} = 1 \text{ cm}^3$) und Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 2,53 \text{ mmol}$, $m_{\text{Anthracen}} = 0,45 \text{ g}$) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 2,6 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$ und $t_R = 3 \text{ h}$.

Katalysator	0,2Pd/H-ZSM-5 (4,9 %)
$Y_{\text{Methan}} / \%$	1
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	4
$Y_{\text{Propan}} / \%$	42
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	18
$Y_{\text{n-Butan}} / \%$	15
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	6
$Y_{\text{n-Pentan}} / \%$	2
$Y_{\text{C}_6+} / \%$	10
$Y_{\text{Gasphase}} / \%$	90
$Y_{\text{Flüssigphase}} / \%$	10
$Y_{\text{C}_{2-6}\text{-n-Alkane}} / \%$	63
$Y_{\text{n-Bu}} / (Y_{\text{n-Bu}} + Y_{\text{iso-Bu}})$	0,45
CMR	0,28
$X_{\text{Toluol}} / \%$	98
$X_{1\text{-M-Np}} / \%$	97
$X_{\text{Anthracen}} / \%$	99

Die Aromaten Toluol, 1-Methylnaphthalin und Anthracen werden fast vollständig umgesetzt (Tabelle 8-3). Die Ausbeuten der gewünschten C₂₋₆-n-Alkane sind in ähnlicher Größenordnung wie bei der Umsetzung der einzelnen Komponenten. Mit einem

CMR von 0,28 weist die Umsetzung eine geringe Beteiligung des Haag/Dessau-Mechanismus auf. Hier dominiert der sterisch anspruchsvolle klassische Crackmechanismus. So spiegelt die bevorzugte Bildung von Propan mechanistisch die Tatsache wider, dass klassische β -Spaltungen vom Typ B und C vorherrschen. Über diese Spaltung aus Kohlenwasserstoffen mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen wird daneben noch *iso*-Butan gebildet (Kapitel 4.4.1). Weiterhin wird aufgrund des hohen *n*-Butananteils von 0,45 vermutet, dass *n*-Butan durch klassische β -Spaltung vom Typ B beim Cracken von Kohlenwasserstoffen mit 8 und mehr Kohlenstoffatomen gebildet wird.

Das klassische Cracken ist bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C immer von Haag/Dessau-Cracken begleitet, wie auch die Methan- und Ethanausbeuten zeigen. Jedoch ist deren Bildung so gering, dass das primäre und sekundäre Cracken vermutlich hauptsächlich über den klassischen Crackmechanismus ablaufen.

Die Ausbeute der Produkte in der Flüssigphase bzw. der Verbindungen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen ist nur 10 % und somit geringer als bei der Umsetzung der Einzelkomponente Anthracen. Vermutlich laufen während der Reaktion Hydridübertragungen von Intermediaten anderer Produkte zu Anthracen ab, was die Umsetzung von Anthracen begünstigt. Andererseits ist die Einsatzmenge an Anthracen im Gemisch mit 2,53 mmol wesentlich geringer als bei den vorangegangenen Experimenten (siehe Tabelle 8-2), sodass auch deshalb die Ausbeute an ungewünschten C_{6+} -Produkten geringer ausfällt. Die Werte von $Y_{C_{6+}}$ und $Y_{\text{Flüssigphase}}$ sind identisch, weil die Flüssigphase nur Kohlenwasserstoffverbindungen mit $C \geq 6$ enthält. Der Übersichtlichkeit wegen wird in den folgenden Diagrammen auf die Angabe von $Y_{\text{Flüssigphase}}$ verzichtet und nur die Ausbeute an C_{6+} wiedergegeben. Diese bildet in der Summe mit den Ausbeuten an Methan, *iso*-Butan, *iso*-Pentan und der gewünschten C_{2-6} -*n*-Alkanen den Gesamtumsatz.

8.2 Umsetzung von Anthracen an verschiedenen bifunktionellen Zeolithkatalysatoren

Wie in Kapitel 7.1.2 wird der Einfluss des Porensystems auf die Umsetzung von Anthracen untersucht. Die Kristallgröße der untersuchten Zeolithkatalysatoren liegt

zwischen $1 \times 1 \times 1$ und $1 \times 1 \times 10 \mu\text{m}^3$ (Bild 8-6). In Tabelle 8-4 sind die charakteristischen Eigenschaften der Zeolithe zusammengefasst. Der Aluminiumgehalt der eingesetzten Zeolithkatalysatoren variiert zwischen 1,7 und 6,9 %. Für den Vergleich der Ausbeuten beim Hydrocracken von Anthracen an den mittel- und weitporigen Zeolithkatalysatoren wurde die Eduktmenge herabgesetzt, um ähnlich hohe Umsätze zu erzielen. Im Folgenden ist die Produktverteilung bei fast vollständiger Umsetzung dargestellt. Zunächst ist kein deutlicher Trend bei $Y_{C_{2-6-n}\text{-Alkane}}$ erkennbar. Die Ausbeute an den gewünschten $C_{2-6-n}\text{-Alkanen}$ nimmt nicht mit zunehmenden sterischen Zwängen in den enger werdenden Poren kontinuierlich zu, sondern durchläuft an 0,2Pd/H-MCM-22 ein Minimum und erreicht an 0,2Pd/H-ZSM-5 einen Wert von 67 %.

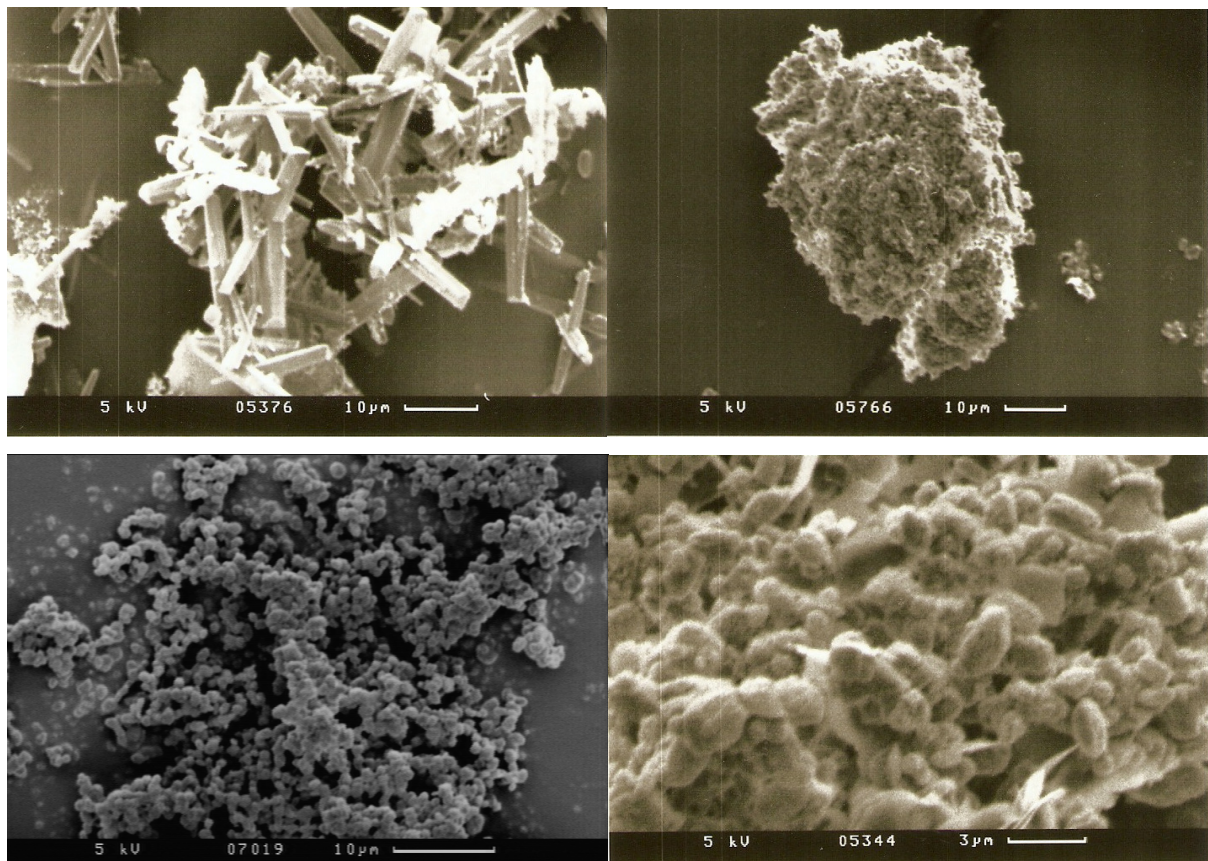


Bild 8-6: REM-Aufnahmen der Zeolithe ZSM-12 (1,7 %) (links oben), MCM-22 (6,9 %) (rechts oben), Beta (3,3 %) (links unten) und ZSM-5 (4,9 %) (rechts unten).

Tabelle 8-4: Charakteristische Eigenschaften der verschiedenen Zeolithkatalysatoren sowie Umsatz und Ausbeuten bei der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 10,4 \text{ mmol}$) im horizontalen Satzreaktor an den verschiedenen bifunktionellen Zeolithkatalysatoren bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 2,6 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_R = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Katalysator	0,2Pd/H-Beta	0,2Pd/H-ZSM-12	0,2Pd/H-MCM-22	0,2Pd/H-ZSM-5
Porenabmessung / nm	0,74 x 0,74	0,56 x 0,60	0,40 x 0,55 bzw. 0,41 x 0,51	0,53 x 0,56 bzw. 0,51 x 0,55
Größe der Zeolithkristalle // μm^3	1 x 1 x 1	1 x 1 x 10	1 x 1 x 1	3 x 2 x 1
$n_{\text{Al}}/(n_{\text{Al}}+n_{\text{Si}}) / \%$	3,3	1,7	6,9	4,9
$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	29	58	14	20
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	1	1	2	8
$Y_{\text{Propan}} / \%$	25	31	12	40
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	26	4	15	16
$Y_{n\text{-Butan}} / \%$	17	2	4	15
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	11	2	4	8
$Y_{n\text{-Pentan}} / \%$	1	0	0	3
$Y_{\text{C}_{6+}} / \%$	19	45	62	8
CMR	0,04	0,75	0,1	0,6
$Y_{\text{C}_{2-6-n\text{-Alkane}}} / \%$	44	35	18	67
$X_{\text{Anthracen}} / \%$	99	99	99	99

Bei genauerer Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass an den zwei- und eindimensionalen Porensystemen - unabhängig von der Porenabmessung - die niedrigsten Ausbeuten an gewünschten C_{2-6-n} -Alkanen erreicht werden. An 0,2Pd/H-ZSM-12 könnte die Ausbeute an n -Alkanen eventuell durch eine Erhöhung des Aluminiumgehalts gesteigert werden. Die geringste Ausbeute an C_{2-6-n} -Alkanen wird am bifunktionellen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-MCM-22 erreicht, obwohl dieser bereits einen hohen Aluminiumgehalt aufweist. Nach der Reaktion wurde vom verwendeten Zeolithkatalysator ein Röntgenpulverdiffraktogramm (Bild 8-7) aufgenommen. Anhand dessen ist zu erkennen, dass sich während der Reaktion die Kristallstruktur und somit die katalytischen Eigenschaften geändert haben, was die Bildung der ge-

wünschten C_{2-6} - n -Alkane zurückgedrängt hat. Anthracen wird zwar vollständig umgesetzt, aber zu Kohlenwasserstoffverbindungen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen.

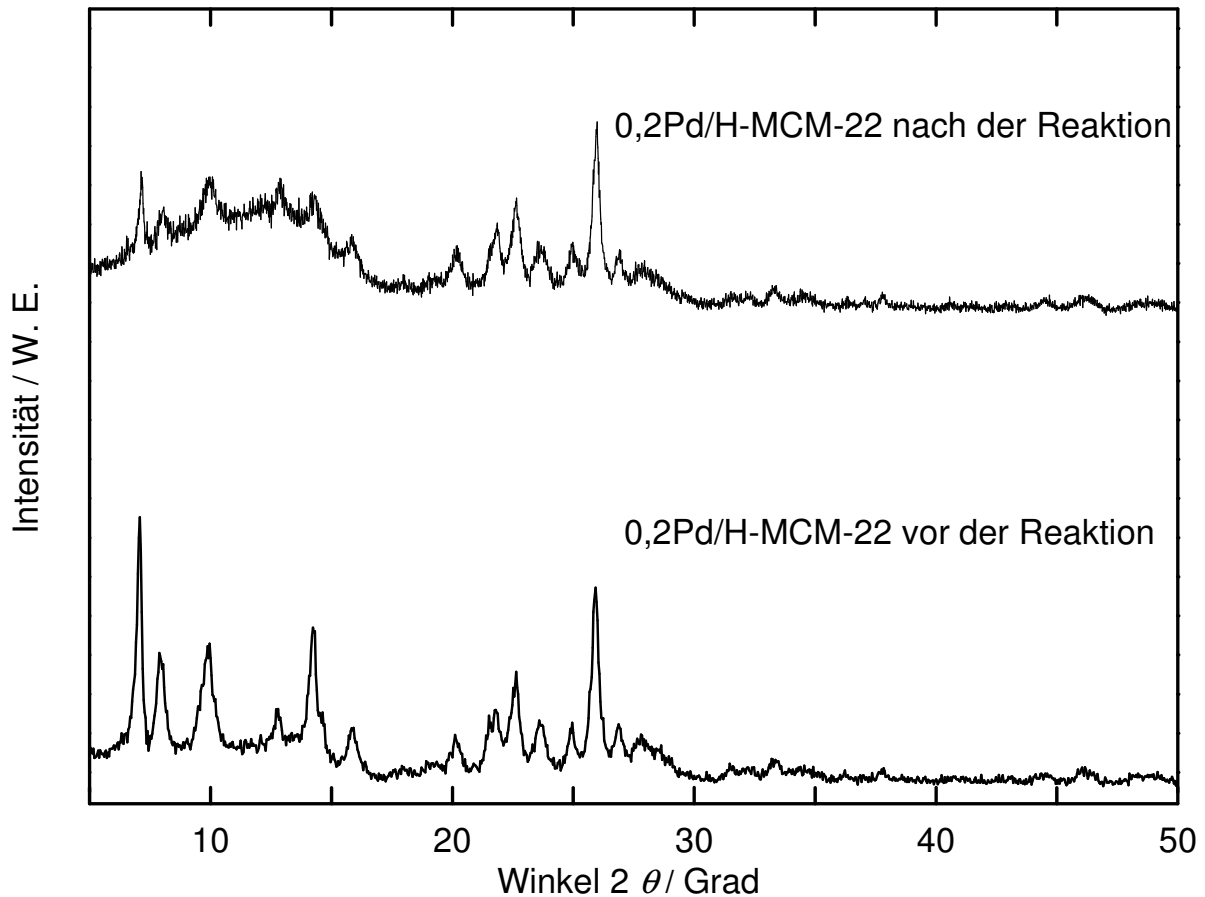


Bild 8-7: Röntgenpulverdiffraktogramme von 0,2Pd/H-MCM-22 vor und nach der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 10,4 \text{ mmol}$) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_R = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Die beiden Zeolithkatalysatoren 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta weisen ein dreidimensionales Porensystem ohne Hohlräume auf, wodurch die Desaktivierung durch Verkokung erschwert ist. Des Weiteren liefern diese beiden Zeolithkatalysatoren die höchsten Ausbeuten an den gewünschten Produkten. An 0,2Pd/H-Beta können sterisch anspruchsvollere Crackmechanismen ablaufen, sodass *iso*-Butan und *iso*-Pentan mit einer Ausbeute von 26 bzw. 11 % gebildet werden. Dagegen werden im Porensystem von ZSM-5 die sterisch anspruchsvolleren Übergangszustände zurück-

gedrängt, sodass *iso*-Butan und *iso*-Pentan mit nur 16 und 8 % Ausbeute gebildet werden.

8.3 Variation des Aluminiumgehalts des Katalysators

8.3.1 Charakterisierung der verschiedenen H-ZSM-5-Katalysatoren

Für das katalytische Verhalten eines Zeoliths sind Konzentration und Stärke der Brønsted-Säurezentren sehr wichtige Eigenschaften. Um deren Einfluss auf die Aktivität und Selektivität beim Hydrocracken von Anthracen zu untersuchen, wurden bifunktionelle Zeolithkatalysatoren 0,2Pd/H-ZSM-5 mit einem Aluminiumgehalt von 0,03 % bis 8,4 % hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Katalysatoren, die Konzentration ihrer Brønsted-Säurezentren und die Größe der Kristalle sind in Tabelle 8-5 zusammengefasst.

Tabelle 8-5: Charakteristische Eigenschaften der verschiedenen 0,2Pd/H-ZSM-5-Katalysatoren.

Chemische Zusammensetzung:					
$n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si}) / \%$	0,03	0,7	1,4	4,0	8,4
n_{Si}/n_{Al}	> 1000	142	72	23	11
Messungen aus ^1H -MAS-NMR-Spektroskopie:					
$n_{\text{SiOHAl}} / \text{mmol g}^{-1}$	0,005	0,110	0,209	0,401	0,611
$n_{\text{AlOH}} / \text{mmol g}^{-1}$	0,011	0,250	0,272	0,081	0,022
$n_{\text{SiOH}} / \text{mmol g}^{-1}$	0,204	0,215	0,315	0,078	0,073
Aluminiumkonzentration (aus Elementaranalyse)					
$n_{Al} / \text{mmol g}^{-1}$	$8 \cdot 10^{-6}$	0,112	0,231	0,710	1,418
Größe der Zeolithkristalle					
$l / \mu\text{m}^3$	3 x 2 x 2	3 x 2 x 2	4 x 3 x 2	5 x 3 x 2	2 x 2 x 2

Die calcinierten Zeolithkatalysatoren liefern ^1H -MAS-NMR-Signale von SiOH-Gruppen bei $\delta = 1,2$ bis $2,2$ ppm, AlOH-Gruppen bei $\delta = 2,4$ bis $3,0$ ppm und von Brücken-OH-Gruppen bei $\delta = 3,6$ bis $4,3$ ppm [120, 121]. Als saure Zentren fungieren hauptsächlich die OH-Gruppen der SiOHAl-Brücken, wobei die quantitative Auswertung der Signalintensitäten die direkte Bestimmung der OH-Konzentration erlaubt. Mit

zunehmender Aluminiumkonzentration steigt die Konzentration der Brønsted-Säurezentren.

Durch die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie ist es möglich zwischen tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen zu unterscheiden. Da das Aluminium im Zeolithgerüst tetraedrisch koordiniert ist, lässt sich oktaedrisch koordinierter Aluminium, das z.B. in Zeolith-Hohlräumen eingeschlossen sein kann, leicht identifizieren. Die chemische Verschiebung für tetraedrisches und oktaedrisches Aluminium beträgt 55 bzw. 0 ppm [122]. Mittels ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie konnte in den Katalysatoren kein oktaedrisch koordiniertes Extragerüstaluminium detektiert werden. Die Kristallgröße variierte bei den Katalysatoren zwischen $2 \times 2 \times 2$ und $5 \times 3 \times 2 \mu\text{m}^3$. In Bild 8-8 sind die REM-Aufnahmen von zwei Zeolithen als Beispiele angegeben.

Mittels Elementaranalyse wird die Aluminiumkonzentration bestimmt. Diese korreliert bis zum $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 72 mit den Ergebnissen aus der ^1H -MAS-NMR. Bei einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 23 und 11 werden weniger SiOHAl-Brücken detektiert als an Aluminium in den Zeolithkatalysatoren enthalten ist. Gründe dafür können sein: Extragerüstaluminium oder ein unvollständiger Ammoniumionenaustausch. Aus den Ergebnissen der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie konnte aber kein oktaedrisch koordiniertes Extragerüstaluminium ermittelt werden. Somit muss ein unvollständiger Ammoniumionenaustausch vorliegen. Quantitativ kann dies nicht belegt werden, da an den entsprechenden Katalysatoren die Natriumgehalte mittels Elementaranalyse nicht untersucht wurden.

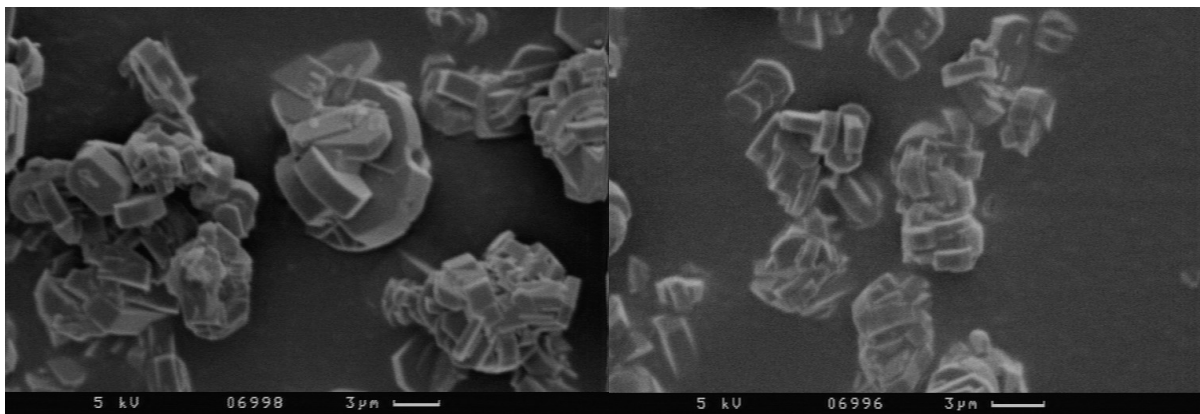


Bild 8-8: REM-Aufnahmen der calcinierten Zeolithe ZSM-5 (1,4 %) (links) und ZSM-5 (0,7 %) (rechts).

8.3.2 Umsetzung von Anthracen an den verschiedenen H-ZSM-5-Katalysatoren

Der Aluminiumgehalt und damit die Konzentration der Brønsted-Säurezentren haben einen sehr großen Einfluss auf die Umsetzung von Anthracen. Mit steigendem Aluminiumgehalt steigt der Umsatz deutlich an (Bild 8-9). Die sehr starke Abnahme des Umsatzes bei einem Aluminiumgehalt unter 1,4 % ist mit der sinkenden Zahl der aktiven Zentren zu erklären und wurde bereits bei der Umsetzung von *n*-Alkanen und Cycloalkanen an sauren Zeolithen H-ZSM-5 [47, 78, 123] und H-Y [47, 124] beobachtet. Bei einem Aluminiumgehalt von 0,7 % bleibt der Umsatz unter 50 %, ebenso ist die Ausbeute der gewünschten C_{2-6-n}-Alkane unter 20 %.

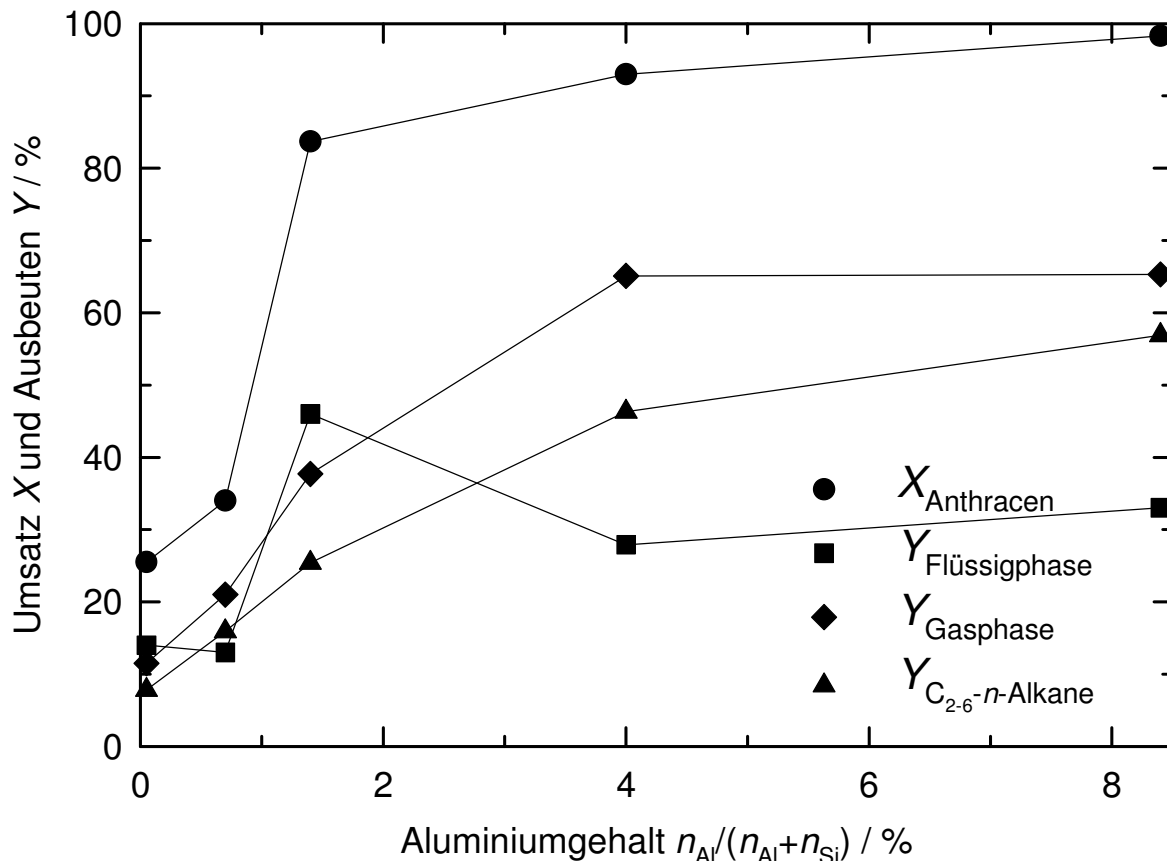


Bild 8-9: Variation des Aluminiumgehalts von 0,2Pd/H-ZSM-5 bei der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_R = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Der Einfluss des steigenden Aluminiumgehalts auf die Selektivität zu den C₂₋₆-*n*-Alkanen ist in Tabelle 8-6 dargestellt. Die Selektivität nimmt mit steigender Konzentration der Brønsted-Säurezentren leicht zu. Dies ist hauptsächlich auf die sinkende Selektivität zu den Produkten in der flüssigen Phase und damit auf eine höhere Crackaktivität der Katalysatoren zurückzuführen. Lediglich am Zeolith 0,2Pd/H-ZSM-5 (1,4 %) erhält man eine höhere Selektivität zu den Produkten in der flüssigen Phase und daraus resultierend eine sehr geringe Selektivität zu den C₂₋₆-*n*-Alkanen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Bild 8-10) des Katalysators nach der Reaktion zeigt kaum Veränderungen der Peakintensitäten, sodass kein Verlust an Kristallinität und der Katalysatoraktivität einhergehen. Grund für die geringe Selektivität zu den gewünschten Produkten könnte vermutlich ein sehr geringer Ammoniumionenaustauschgrad sein, was aber nicht quantitativ belegt werden kann.

Tabelle 8-6: Selektivität zu den C₂₋₆-*n*-Alkanen bei der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) mit Variation des Aluminiumgehalts von 0,2Pd/H-ZSM-5 im horizontalen Satzreaktor bei $T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_{\text{R}} = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

$n_{\text{Al}}/(n_{\text{Al}}+n_{\text{Si}}) / \%$	0,05	0,7	1,4	4,0	8,4
$S_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}}$	29	47	30	49	58

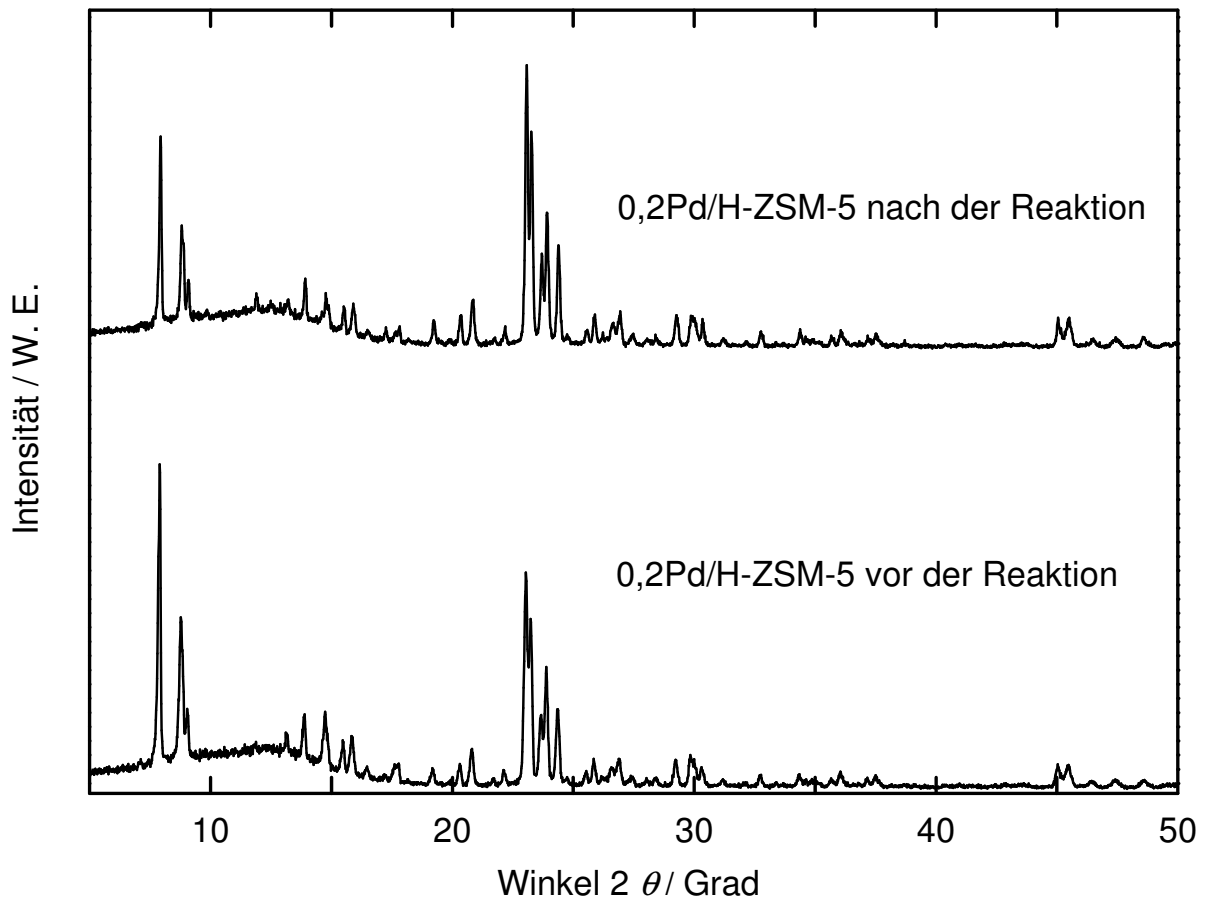


Bild 8-10: Röntgenpulverdiffraktogramm von 0,2Pd/H-ZSM-5 (1,4 %) vor und nach der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) im horizontalen Satzreaktor bei $T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_{\text{R}} = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

8.3.3 Charakterisierung der verschiedenen H-Beta-Katalysatoren

Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Katalysatoren, die Konzentration ihrer Brønsted-Säurezentren und die Größe der Kristalle sind in Tabelle 8-7 zusammengefasst. In Bild 8-11 sind die REM-Aufnahmen der Zeolithe angezeigt.

Die Konzentration der Brønsted-Säurezentren nimmt zwar mit steigendem Aluminiumgehalt zu, aber nicht in der Größenordnung wie erwartet. An allen Zeolithkatalysatoren werden zu geringe Konzentrationen an SiOHAl-Brücken detektiert. Oktaedrisch koordiniertes Extragerüstaluminium in den Katalysatoren kann aufgrund der ^{27}Al -MAS-NMR-Ergebnisse ausgeschlossen werden. Hier ist wahrscheinlich der Ammo-

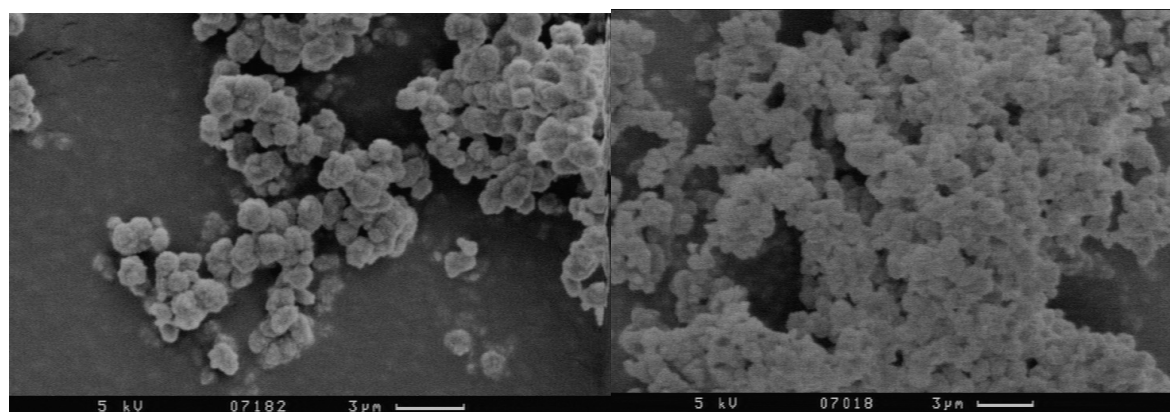
niumentausch der Zeolithkatalysatoren nicht vollständig. Da für die entsprechenden Katalysatoren die Natriumgehalte mittels Elementaranalyse nicht ermittelt wurden, kann dies nicht quantitativ belegt werden.

Tabelle 8-7: Charakteristische Eigenschaften der verschiedenen 0,2Pd/H-Beta-Katalysatoren.

Chemische Zusammensetzung:			
$n_{Al}/(n_{Al}+n_{Si}) / \%$	3,9	6,8	8,5
n_{Si}/n_{Al}	25	14	11
Messungen aus 1H -MAS-NMR-Spektroskopie:			
$n_{SiOHAl} / \text{mmol g}^{-1}$	0,29	0,32	0,74
$n_{AlOH} / \text{mmol g}^{-1}$	0,14	0,05	0,14
$n_{SiOH} / \text{mmol g}^{-1}$	0,28	0,16	0,39
Aluminiumkonzentration (aus Elementaranalyse)			
$n_{Al} / \text{mmol g}^{-1}$	0,56	1,23	1,34
Größe der Zeolithkristalle:			
$l / \mu\text{m}^3$	1 x 1 x 1	1 x 1 x 1	1 x 1 x 1

8.3.4 Umsetzung von Anthracen an den verschiedenen H-Beta-Katalysatoren

Der steigende Aluminiumgehalt und die damit zunehmende Konzentration der Brønsted-Säurezentren von Zeolith Beta erhöhen den Umsatz (Bild 8-12). Verglichen mit dem Effekt auf die Selektivität ist der Einfluss auf den Umsatz allerdings gering.



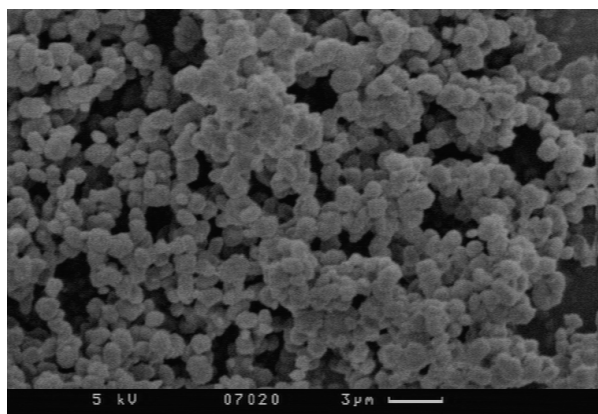


Bild 8-11: REM-Aufnahmen der Zeolithe Beta (links oben Zeolith Beta (3,9 %), rechts oben Zeolith Beta (6,8 %) und links unten Zeolith Beta (8,5 %)).

In Tabelle 8-8 sind die Selektivitäten mit zunehmendem Aluminiumgehalt aufgetragen. Nicht nur die Selektivität zu den gewünschten C_{2-6} - n -Alkanen steigt mit zunehmendem Aluminiumgehalt, sondern auch die Selektivität zu *iso*-Butan und *iso*-Pentan. In den weiten Poren des Zeolithkatalysators 0,2Pd/H-Beta laufen die Reaktionen über sterisch anspruchsvollere Übergangszustände ab, sodass die Selektivität zu den *iso*-Alkanen grundsätzlich hoch ist. Aufgrund der zunehmenden Crackaktivität wird deren Bildung noch weiter verstärkt. Das Haag/Dessau-Cracken spielt nur eine untergeordnete Rolle. Zudem sinkt die Beteiligung des Haag/Dessau-Crackens mit steigendem Aluminiumgehalt noch weiter ab ($CMR = 0,07$).

Tabelle 8-8: Selektivität während der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) an 0,2Pd/H-Beta im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_R = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

$n_{\text{Al}}/(n_{\text{Al}}+n_{\text{Si}}) / \%$	3,9	6,8	8,5
$S_{\text{Methan}} / \%$	1	0	0
$S_{\text{Ethan}} / \%$	1	2	2
$S_{\text{Propan}} / \%$	34	28	28
$S_{\text{iso-Butan}} / \%$	9	28	28
$S_{n\text{-Butan}} / \%$	1	18	18
$S_{\text{iso-Pentan}} / \%$	1	8	8
$S_{n\text{-Pentan}} / \%$	0	2	3
$S_{C_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} / \%$	36	50	51
CMR	0,2	0,07	0,07

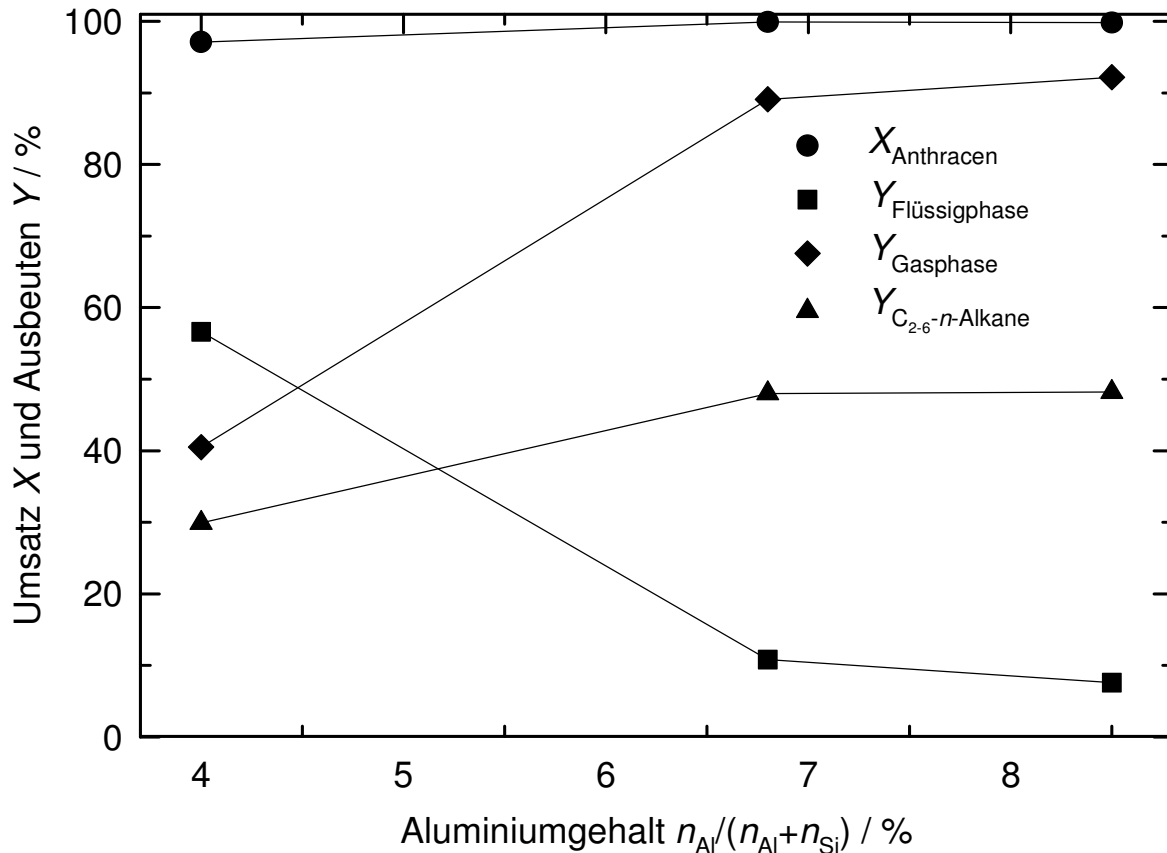


Bild 8-12: Variation des Aluminiumgehalts von 0,2Pd/H-Beta bei der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_R = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

8.4 Einfluss des Palladiumgehalts

Bild 8-13 zeigt den Einfluss des Palladiumgehalts ($m_{\text{Pd}} / m_{\text{Kat.,tr.}} / \%$) des Pd/H-ZSM-5 (4,9 %)-Katalysators auf die Umsetzung von Anthracen. Die Erhöhung des Palladiumgehalts von 0,2 auf 1,0 Ma.-% hat auf den Umsatz keinen Einfluss, sodass dieser - im Rahmen der Messgenauigkeit - konstant bleibt. Jedoch wurde die Ausbeute an gewünschten Produkten verringert. Die höchste Ausbeute an $\text{C}_{2-6-n}\text{-Alkanen}$ wird mit einem Palladiumgehalt von 0,2 Ma.-% erreicht. Eine mögliche Erklärung ist eine etwas höhere Beteiligung des nichtklassischen Crackens, sodass vor allem kurzkettige Alkane wie Propan mit höherer Ausbeute erhalten werden (Tabelle 8-9).

Wird der Palladiumgehalt bei der Umsetzung von Anthracen an Pd/H-ZSM-5 von 0,2 auf 0,03 Ma.-% reduziert, so fällt der Umsatz von 93 auf 44 % ab. Der Grund ist,

dass weniger aktive Metallzentren zum Hydrieren und Dehydrieren des Aromaten vorliegen, der Katalysator also seine bifunktionellen Eigenschaften weitgehend verliert und damit weniger Anthracen umgesetzt wird.

Tabelle 8-9: *CMR* während der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) im horizontalen Satzreaktor an Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) mit Palladiumgehalten zwischen 0,03 bis 1,0 % ($T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$ und $t_{\text{R}} = 3\text{h}$).

Palladiumgehalt des Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) Katalysators / Ma.-%	0,03	0,1	0,2	0,5	1,0
<i>CMR</i>	0,40	0,40	0,45	0,30	0,30

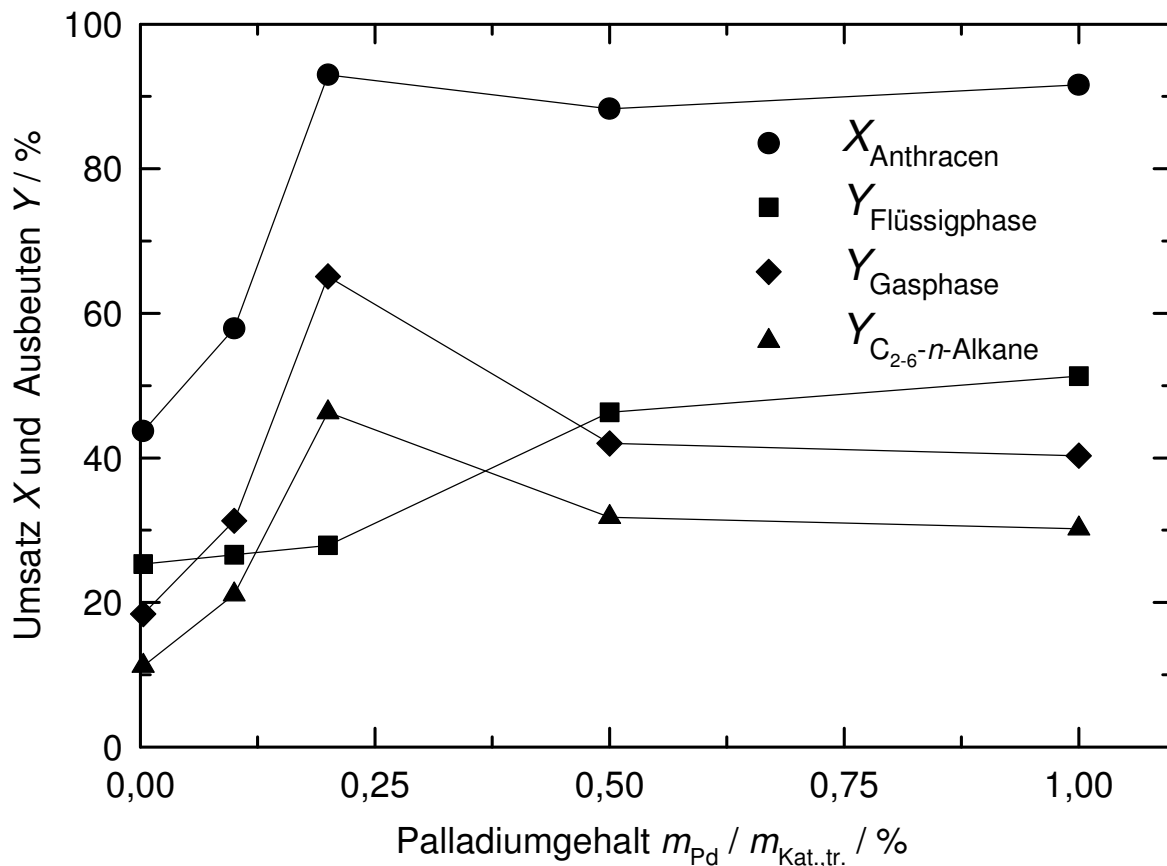


Bild 8-13: Umsatz und Ausbeute während der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) im horizontalen Satzreaktor an Pd/H-ZSM-5 (4,9 %) mit Palladiumgehalten zwischen 0,03 bis 1,0 % ($T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$ und $t_{\text{R}} = 3\text{h}$).

8.5 Direkter Vergleich der Umsetzung von Aromaten an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta

Die dreidimensionalen Porensysteme haben sich für das Hydrocracken von Aromaten als günstig erwiesen. Im folgenden Kapitel wird die Umsetzung von Anthracen, Pyren und deren Gemischen an den Zeolithkatalysatoren 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta verglichen.

8.5.1 Umsetzung von Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta

Zum direkten Vergleich der Produktzusammensetzungen aus Anthracen an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) und 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) sind die Ergebnisse in Tabelle 8-10 zusammengefasst.

Tabelle 8-10: Umsatz und Ausbeuten während der Umsetzung von Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 33 \text{ mmol}$) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) und 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_R = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Katalysator	0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %)	0,2Pd/H-Beta (8,5 %)
Porenstruktur (Abmessung / nm)	12-Ring-Kanäle, 3d	10-Ring-Kanäle, 3d
Porenabmessung / nm	0,74 x 0,74	0,53 x 0,56 bzw. 0,51 x 0,55
Größe der Zeolithkristalle // μm^3	2 x 2 x 2	1 x 1 x 1
$Y_{\text{Methan}} / \%$	0	0
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	1	2
$Y_{\text{Propan}} / \%$	52	28
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	3	28
$Y_{\text{n-Butan}} / \%$	2	18
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	1	8
$Y_{\text{n-Pentan}} / \%$	1	2
$Y_{\text{C}_6+} / \%$	36	3
<i>CMR</i>	0,33	0,07
$Y_{\text{C}_2-6\text{-n-Alkane}} / \%$	57	50
$X_{\text{Anthracen}} / \%$	98	99

An beiden Zeolithkatalysatoren ist der Umsatz fast vollständig und die Ausbeute an C_{2-6} -*n*-Alkanen mindestens 50 %. Am weitporigen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) dominiert der klassische Crackmechanismus, sodass die Bildung von *iso*-Alkanen bevorzugt wird. Durch die sterischen Zwänge am mittelporigen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) laufen die sekundären und tertiären Crackreaktionen über den nichtklassischen Crackmechanismus ab. Deshalb ist hier Propan mit 52 % das Hauptprodukt. Jedoch ist die Ausbeute der C_{6+} -Produkte am Zehnringzeolith mit 36 % um das 12fache höher als am Zwölfringzeolith. Das bedeutet es werden weniger sekundäre und tertiäre Crackprodukte am Zehnringzeolith gebildet. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Anthracenmolekül aufgrund der Porenabmessung von Zeolith Beta besseren Zugang in die Kanäle des weitporigen Zeolithkatalysators hat und nach Eindringen vollständig gecrackt wird. Im Gegensatz dazu kann ein Anthracenmolekül, welches keinen Zugang in das Porensystem von 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) findet, nur an der Oberfläche des Zeolithkatalysators hydriert werden und die sekundären und tertiären Crackreaktionen bleiben aus. Deshalb fallen bei der Umsetzung am Zehnringzeolith hohe Ausbeuten an C_{6+} -Produkten an.

In einem industriellen Prozess zur Darstellung eines synthetischen Steamcracker-Einsatzes sollten Kohlenwasserstoffverbindungen, die sich als Einsatzstoff eignen, mit möglichst hoher Ausbeute gebildet werden. Dazu zählen C_{2-6} -*n*-Alkane und bedingt C_{2-6} -*iso*-Alkane, weil sie zu verstärkter Methanbildung führen. Ein undefiniertes Gemisch ($C \geq 6$) von *n*-, *iso*- und Cycloalkanen sowie aus teilweise hydrierten Aromaten und Aromaten mit Alkylresten ist als Steamcracker-Einsatz absolut ungeeignet. Neben verstärkter Methanbildung führen Cycloalkane und Aromaten zur Bildung anderer Aromaten und Koks. Deshalb eignet sich der weitporige Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) besser für die Umsetzung von Anthracen zu einem synthetischen Steamcracker-Einsatz, da hier C_{6+} -Produkte nur mit geringer Ausbeute (3 %) entstehen.

8.5.2 Umsetzung von Pyren an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta

Wie in Tabelle 8-11 gezeigt, wird Pyren sowohl an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) als auch an 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) nur zu ca. 50 % umgesetzt. Hauptprodukte sind teilweise

hydrierte Verbindungen des Pyren. Die Ausbeute der gewünschten C₂₋₆-*n*-Alkane ist an beiden bifunktionellen Zeolithkatalysatoren unter 5 %.

Grund für die schlechte Umsetzung ist sicher die sperrige Konstitution des Moleküls. Weder der Zwölf- noch der Zehringzeolithkatalysator bringen die geometrischen Voraussetzungen mit, damit Pyren ungehinderten Zugang in das Porensystem hat. Nur an der Oberfläche der Zeolithkatalysatoren wird Pyren hydriert und ein geringer Teil des Edukts gecrackt. Des Weiteren werden weder Methan noch Ethan gebildet, sodass der Anteil des Haag/Dessau-Crackens null ist.

Tabelle 8-11: Umsatz und Ausbeuten während der Umsetzung von Pyren ($n_{\text{Pyren}} = 33 \text{ mmol}$) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) und 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_{\text{R}} = 400 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5 \text{ MPa}$, $U = 15 \text{ min}^{-1}$, $t_{\text{R}} = 3 \text{ h}$ und $m_{\text{Kat.}} = 0,5 \text{ g}$.

Katalysator	0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %)	0,2Pd/H-Beta (8,5 %)
$Y_{\text{Methan}} / \%$	0	0
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	0	0
$Y_{\text{Propan}} / \%$	1	3
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	1	1
$Y_{\text{n-Butan}} / \%$	1	1
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	0	1
$Y_{\text{n-Pentan}} / \%$	0	0
$Y_{\text{C}_{6+}} / \%$	45	46
$Y_{\text{C}_{2-6}\text{-n-Alkane}} / \%$	2	4
$X_{\text{Pyren}} / \%$	48	52

8.5.3 Umsetzung verschiedener Aromatengemische an 0,2Pd/H-ZSM-5 und 0,2Pd/H-Beta

Das Aromatengemisch aus Toluol, 1-Methylnaphthalin und Anthracen wurde an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) und an 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) fast vollständig umgesetzt. Propan ist neben *n*- und *iso*-Butan an beiden Zeolithkatalysatoren das Hauptprodukt. Grundsätzlich ist an Aromaten mit einer Anzahl an Kohlenstoffatomen > 7 die ener-

getisch günstige β -Spaltung vom Typ B möglich, und ab einer Kohlenstoffzahl von 8 sogar die β -Spaltung vom Typ A. Diese ist im Porensystem von Zeolith ZSM-5 allerdings sterisch stark gehindert, sodass hier die Ausbeute an den drei Hauptprodukten geringer ausfällt als am weitporigen Zeolithkatalysator (Tabelle 8-12). Des Weiteren ist an Zeolith Beta die Ausbeute an C_{6+} -Produkten geringer als am mittelporigen Zeolithkatalysator. Analog zu der Umsetzung von Anthracen (Kapitel 8.5.2) ist auch für die Umsetzung der Gemische von ein- bis dreikernigen Aromaten der weitporige Zeolithkatalysator besser geeignet.

Table 8-12: Umsätze und Ausbeuten bei der Umsetzung eines Gemisches aus Toluol ($n_{\text{Toluol}} = 8,9$ mmol), 1-M-Np ($n_{1\text{-M-Np}} = 7,0$ mmol) und Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 2,5$ mmol) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) und 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400$ °C, $p_{\text{H}_2, \text{ein}} = 5$ MPa, $U = 15$ min⁻¹, $t_R = 3$ h und $m_{\text{Kat.}} = 0,5$ g.

Katalysator	0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %)	0,2Pd/H-Beta (8,5 %)
$Y_{\text{Methan}} / \%$	0	0
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	2	2
$Y_{\text{Propan}} / \%$	23	32
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	19	29
$Y_{\text{n-Butan}} / \%$	13	17
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	7	9
$Y_{\text{n-Pentan}} / \%$	5	3
$Y_{\text{C}_{6+}} / \%$	28	6
$Y_{\text{C}_{2-6-n}\text{-Alkane}} / \%$	43	54
$X_{\text{Toluol}} / \%$	100	100
$X_{1\text{-M-Np}} / \%$	99	99
$X_{\text{Anthracen}} / \%$	99	99

In realem HVGO liegen die ein- bis vierkernigen Aromaten in einem Gemisch mit folgenden Massenanteilen vor: 20,8 Ma.-%, 14,3 Ma.-%, 5,9 Ma.-%, 3,8 Ma.-%. Deshalb wurden die Aromaten Toluol, 1-Methylnaphthalin, Anthracen und Pyren bzw. Tetracen in diesem Verhältnis für weitere Reaktionen gemischt (Tabellen 8-13 und 8-14).

Alle Edukte wurden fast vollständig umgesetzt, aufgrund der geringen Einsatzmengen auch die vierkernigen Aromaten (1,3 mmol). Propan und *iso*-Butan werden an beiden Zeolithkatalysatoren als Hauptprodukte gebildet, was ein Hinweis auf klassische β -Spaltung vom Typ B und A ist. Insgesamt variiert die Ausbeute der gewünschten C_{2-6} -*n*-Alkane zwischen 32 und 46 %. Mechanistisch wird Pyren aufgrund seiner sperrigen Form nicht in die Poren des Zeoliths diffundieren, sondern an der äußeren Oberfläche des Katalysators gecrackt (Tabelle 8-14). Vermutlich laufen während der Reaktion Hydridübertragungen von Intermediaten anderer Produkte zu Pyren ab, was die Umsetzung von Pyren begünstigt.

Table 8-13: Umsätze und Ausbeuten bei der Umsetzung eines Gemisches aus Toluol ($n_{\text{Toluol}} = 15,0$ mmol), 1-M-Np ($n_{1\text{-M-Np}} = 6,8$ mmol), Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 2,2$ mmol) and Pyren ($n_{\text{Pyren}} = 1,3$ mmol) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) und 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400$ °C, $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5$ MPa, $U = 15$ min⁻¹, $t_R = 3$ h und $m_{\text{Kat.}} = 0,5$ g.

Katalysator	0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4%)	0,2Pd/H-Beta (8,5%)
$Y_{\text{Methan}} / \%$	0	0
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	1	1
$Y_{\text{Propan}} / \%$	23	25
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	17	33
$Y_{\text{n-Butan}} / \%$	9	8
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	4	9
$Y_{\text{n-Pentan}} / \%$	3	2
$Y_{\text{C}_6+} / \%$	40	17
$Y_{\text{C}_{2-6}\text{-n-Alkane}} / \%$	36	37
$X_{\text{Toluol}} / \%$	100	100
$X_{1\text{-M-Np}} / \%$	99	99
$X_{\text{Anthracen}} / \%$	100	100
$X_{\text{Pyren}} / \%$	89	99

Das lineare Molekül Tetracen wird besseren Zugang zu den Kanälen besitzen, sodass es in den Poren des Zeoliths gespalten werden kann. Wie bei den bisherigen Experimenten fällt die Ausbeute an C_{6+} -Produkten am weitporigen Zeolithkatalysator

geringer aus als am mittelporigen Zeolithkatalysator. Damit eignet sich der bifunktionelle Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) auch für die Umsetzung einer Mischung von ein- bis vierkernigen Aromaten besser.

Table 8-14: Umsätze und Ausbeuten bei der Umsetzung eines Gemisches aus Toluol ($n_{\text{Toluol}} = 15,0$ mmol), 1-M-Np ($n_{1\text{-M-Np}} = 6,8$ mmol), Anthracen ($n_{\text{Anthracen}} = 2,2$ mmol) and Tetracen ($n_{\text{Tetracen}} = 1,2$ mmol) an 0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) und 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) im horizontalen Satzreaktor bei $T_R = 400$ °C, $p_{\text{H}_2,\text{ein}} = 5$ MPa, $U = 15$ min⁻¹, $t_R = 3$ h und $m_{\text{Kat.}} = 0,5$ g.

Katalysator	0,2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %)	0,2Pd/H-Beta (8,5 %)
$Y_{\text{Methan}} / \%$	0	0
$Y_{\text{Ethan}} / \%$	1	3
$Y_{\text{Propan}} / \%$	20	26
$Y_{\text{iso-Butan}} / \%$	18	26
$Y_{n\text{-Butan}} / \%$	8	13
$Y_{\text{iso-Pentan}} / \%$	6	9
$Y_{n\text{-Pentan}} / \%$	4	3
$Y_{\text{C}_6+} / \%$	40	17
$Y_{\text{C}_{2-6}\text{-}n\text{-Alkane}} / \%$	32	46
$X_{\text{Toluol}} / \%$	100	100
$X_{1\text{-M-Np}} / \%$	99	99
$X_{\text{Anthracen}} / \%$	100	100
$X_{\text{Tetracen}} / \%$	100	100

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mehrkernige Aromaten und deren Gemische an aluminiumreichen, bifunktionellen Zeolithkatalysatoren mit dreidimensionalem Porensystem (ZSM-5 oder Beta) gecrackt werden können. Bei relativ hohen Temperaturen wie 400 °C und erhöhtem Wasserstoffdruck $p_{\text{H}_2,\text{ein}}$ von mindestens 5 MPa werden hohe Ausbeuten an C₂₋₆-n-Alkanen erreicht. Jedoch ist die Produktsammensetzung abhängig vom verwendeten Katalysator. Am weitporigen Zeolithkatalysator 0,2Pd/H-Beta (8,5 %) wird grundsätzlich die Bildung von iso-Alkanen begünstigt, wobei die Ausbeute von C₆₊-Produkten gering bleibt. Damit sind die Hauptprodukte gasförmig und können als Steamcracker-Einsatz fungieren. Am mit-

telporigen Zeolithkatalysator 0.2Pd/H-ZSM-5 (8,4 %) werden bevorzugt *n*-Alkane gebildet. Durch die sterischen Zwänge im Porensystem können weniger Reaktionen mit anspruchsvollen Übergangszuständen ablaufen, sodass weniger *iso*-Alkane entstehen. Allerdings ist die Ausbeute an C₆₊-Produkten um ein Vielfaches höher als am weitporigen Zeolithkatalysator. Dieses Produktgemisch ist als Steamcracker-Einsatz absolut ungeeignet, da die darin enthaltenen *iso*-Alkane zur Methanbildung sowie die Cycloalkane und Aromaten zu Bildung von weiteren Aromaten und Koks führen. Damit erscheint 0,2Pd/H-Beta mit einem Aluminiumgehalt von 8,5% als geeigneter Katalysator für die Umsetzung von mehrkernigen Aromaten zu einem synthetischen Steamcracker-Einsatz. Es werden neben hohen Ausbeuten an gewünschten C₂₋₆-*n*-Alkanen nur geringe Ausbeuten an unerwünschten C₆₊-Produkten erhalten.

9 Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass aus den ein- bis vierkernigen Aromaten, die bei der Vakuumdestillation der Ölsande anfallen, ein synthetischer Steamcracker-Einsatz hergestellt werden kann. Dies ist durch die Umsetzung an bifunktionellen Zeolithkatalysatoren im Wasserstoffüberschuss in der Gasphase oder in der Flüssigphase möglich. Es lassen sich in der Hochdruckströmungsapparatur durch Umsetzung von zweikernigen Aromaten stabile Ausbeuten (über 160 Stunden) der als Zielprodukte gewünschten C_{2-6} -*n*-Alkane (ca. 70 %) erzielen. *iso*-Alkane sind die wichtigsten Nebenprodukte. Daneben entsteht Methan nur in geringen Ausbeuten (unter 7 %). Gemische aus mehrkernigen Aromaten lassen sich in der Flüssigphase ebenfalls vollständig umsetzen. Die Ausbeute an C_{2-6} -*n*-Alkanen liegt für die in diesem Experiment eingesetzten Mengen an Aromaten zwischen 35 und 57 %. Daneben werden *iso*-Alkane mit ähnlichen Ausbeuten gefunden, und die Bildung von C_{6+} -Produkten kann zurückgedrängt werden. Damit ist die technisch-chemische Voraussetzung für eine industrielle Anwendung dieses Prozesses gegeben. Basierend auf diesen Ergebnissen müssen weitere Versuche durchgeführt werden, um den industriellen Prozess zu planen:

- Erweiterung der Experimente mit weiteren Einsatzkohlenwasserstoffen wie fünf-kernigen Aromaten und deren Gemischen,
- Hydrocracken von realem HVGO und HAGO,
- Untersuchungen zur Desaktivierung und Regenerierung von 0,2Pd/H-Beta (8,5 %),
- Untersuchungen zur Pelletisierung von Zeolith Beta,
- Durchführung der Reaktion im kontinuierlichen Fließbetrieb, Verfahrensauslegung sowie Tests in einer Pilotanlage.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, http://www.bgr.bund.de/clin_092/nn_331182/DE/Themen//Energie/Produkte/energierohstoffe_2009.html, Energierohstoffe 2009, Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit, 2009 (Zugriff am 10. August 2009).
- [2] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, http://www.bgr.bund.de/nn_454936/DE/Themen/Energie/Erdoel/erdoel_node.html_nnn=true, Commodity Top News 20, H.G. Babies, 2003 (Zugriff am 10. August 2009).
- [3] R.C. Santana, F.T. Do, M. Santikunaporn, W.E. Alvarez, J.D. Taylor, E.L. Sughrue, D.E. Resasco, Fuel 85 (2006) 643-656.
- [4] D.M. Brouwer, H. Hogeveen, Recueil 89 (1970) 211-224.
- [5] S. Kotrel, H. Knözinger, B.C. Gates, Microporous Mesoporous Mater. 35-36 (2000) 11-20.
- [6] E. Gallei, Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) 99-105.
- [7] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie - Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 5. Auflage, Wiley-VCH, 1998, S. 65-69.
- [8] D.N. Nakamura, Oil & Gas Journal 107, 28 (2009) 43-55.
- [9] K. Jähnisch, Erdöl, Erdgas, Kohle 117 (2001) 232-234.
- [10] A. Raichle, Y. Traa, J. Weitkamp, Appl. Catal. A: General 222 (2001) 277-297.
- [11] WO Patent 0127223, 19. April 2001, Veba Oil AG (Erf.: F. Fuder, A. Raichle, Y. Traa, J. Weitkamp).
- [12] M. Radler, Oil & Gas Journal 100, 52 (2002) 113-145.
- [13] ExxonMobil Central Europe Holding GmbH, <http://www.exxonmobil.de/unternehmen/service/publikationen/downloads/index.html>, Oelderado 2008 (Zugriff am 10. August 2009).
- [14] M. Oballa, Präsentation beim Projekttreffen am 18. Oktober 2004, Stuttgart; persönliche Mitteilung.
- [15] <http://www.touchoilandgas.com>, C.J. Laureshen, Business Briefing: Oil & Gas Processing Review (2006) 26-28 (Zugriff am 10. August 2009).
- [16] A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm 18 (1756) 120-123.
- [17] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175-188.

- [18] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 6. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 2007; <http://www.iza-structure.org> (Zugriff am 22. August 2009).
- [19] L. Puppe, Chemie in unserer Zeit 20 (1986) 117-127.
- [20] K. Hedden, J. Weitkamp, Chemie-Ing. Tech. 47 (1975) 505-513.
- [21] C. Dembny, in: G. Emig, M. Rupp, J. Weitkamp (Hrsg.), Tagungsbericht 9903: Proceedings of DGMK-Conference „The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry“, Erlangen, 13.-15. Oktober 1999, DGMK, Hamburg, 1999, S. 115-129.
- [22] J.L. Carter, J.A. Cusumano, J.H. Sinfelt, J. Catal. 20 (1971) 223-229.
- [23] B.H. Davis, Catal. Today 53 (1999) 443-516.
- [24] G.B. McVicker, M. Daage, M. Touvelle, C. Hudson, D. Klein, W. Baird, J. Catal. 210 (2002) 137-148.
- [25] M. Daage, G.B. McVicker, E.S. Ellis, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine (Hrsg.) Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, Frankreich, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 135, Elsevier, Amsterdam, 2001, Abstract auf S. 159 und vollständige Veröffentlichung Nr. 26-O-04 auf CD-ROM, 8 S.
- [26] WO Patent 97/09288, 13. März 1997, Exxon Research and Engineering (Erf.: G.B. Vicker, M.S. Touvelle, C.W. Hudson, D.E.W. Vaughan, M. Daage, S. Hantzer, D.P. Klein, E.S. Ellis, B.R. Cook, O.C. Feeley, J.E. Baumgartner).
- [27] F.G. Gault, in: D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Hrsg.), Advances in Catalysis, Bd. 30, Academic Press, New York, 1981, S. 1-95.
- [28] EP Patent 0875288 A, 3. April 1998, Haldor Topsøe (Erf.: P. Zeuthen).
- [29] D. Nakamura, Oil & Gas Journal 106, 48 (2008) 46-51.
- [30] J. Weitkamp, R. Gläser in: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hrsg.), Winnacker Küchler, Chemische Technik, Prozesse und Produkte, Bd. 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004, S. 680-684.
- [31] D. Greer, M. Houdek, R. Pittmann, J. Woodcock, Erdöl, Erdgas, Kohle 118 (2002) 242-246.
- [32] C.R. Marcilly, Top. Catal. 13 (2000) 357-366.
- [33] Y.V. Kissin, Catal. Rev. 43 (2001) 85-146.

- [34] L. Lin, N.S. Gnep, M.R. Guisnet, Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 34 (1989) 687-693.
- [35] D. Dharia, W. Letzsch, H. Kim, D. McCue, L. Chapin, Hydrocarbon Process. 83 (2004) 61-66.
- [36] A. Corma, A.V. Orchillés, Microporous Mesoporous Mater. 35-36 (2000) 21-30.
- [37] B.A. Watson, M.T. Klein, R.H. Harding, Int. J. Chem. Kinet. 29 (1997) 545-560.
- [38] A. Corma, F. Mocholi, V. Orchilles, G.S. Koermer, R.J. Madon, Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 34 (1989) 681-685; Appl. Catal. 67 (1991) 307-324.
- [39] O.A. Anunziata, L.B. Pierella, R.G. Marino, Catal. Lett. 32 (1995) 93-99.
- [40] C.F. Scofield, E. Benazzi, H. Chauffiez, C.R. Marcilly, Braz. J. Chem. Eng. 15 (1998) 218-224.
- [41] H.S. Cerqueira, P.C. Mihindou-Koumba, P. Magnoux, M. Guisnet, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1032-1041; Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1042-1051.
- [42] H.S. Cerqueira, P. Magnoux, D. Martin, M. Guisnet, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 43 (1998) 626-629; in B. Delmon, G. F. Froment (Hrsg.), Catalyst Deactivation 1999, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 126, Elsevier, Amsterdam, 1999, S. 105-112; Appl. Catal. A: General 208 (2001) 359-367.
- [43] H.S. Cerqueira, M.G.F. Rodrigues, P. Magnoux, D. Martin, M. Guisnet, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Hrsg.), 12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC, Granada, Spanien, 9.-12. Juli 2000, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 130, Teil A, Elsevier, Amsterdam, 2000, S. 2477-2482.
- [44] O.A. Anunziata, L.B. Pierella, R.G. Marino, Appl. Catal. A: General 165 (1997) 35-49.
- [45] J. Meusinger, J. Liers, A. Mösch, W. Reschetilowski, J. Catal. 148 (1994) 30-35.
- [46] A. Gutiérrez-Alejandre, H. González, J. Ramírez, G. Busca, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 3484-3494.
- [47] J. Meusinger, A. Corma, J. Catal. 152 (1995) 189-197 ; J. Catal. 159 (1996) 353-360.

- [48] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1837-1842.
- [49] A. Corma, V. Fornés, F. Melo, *Appl. Catal. A: General* 165 (1997) 35-49.
- [50] Y. Zhao, B. W. Wojciechowski, *J. Catal.* 144 (1993) 377-394.
- [51] T. Sano, K. Okabe, H. Hagiwara, H. Takaya, H. Shoji, K. Matsuzaki, *J. Mol. Catal.* 40 (1987) 113-117.
- [52] A. Chambellan, O. Cairon, T. Chevreau, in: M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher, J.B. Higgins (Hrsg.), 12th International Zeolite Conference, Proceedings of the 12th IZC, Baltimore, MD, USA, 5.-10. Juli 1998, Bd. 2, Materials Research Society, Warrendale, 1999, S. 1025-1032.
- [53] T. Shishido, T. Nagase, K. Higo, J. Tsuji, H. Hattori, in: J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, A.T. Bell (Hrsg.), 11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary, Proceedings of the 11th ICC, Baltimore, MD, USA, 30. Juni - 5. Juli 1996, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 101, Teil A, Elsevier, Amsterdam, 1996, S. 523-532.
- [54] F. Hernandez, L. Moudafi, F. Fajula, F. Figueras, in: 8th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 8th ICC, Berlin, Deutschland, 2.-6. Juli 1984, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 447-457.
- [55] J.S. Jung, T.J. Kim, G. Seo, *Korean J. Chem. Eng.* 21 (2004) 777-781.
- [56] V.S. Nayak, J.B. Moffat, *Appl. Catal.* 60 (1990) 87-99.
- [57] X. Dupain, E.D. Gamas, R. Madon, C.P. Kelkar, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 1559-1569.
- [58] J. Weitkamp, *Erdöl, Kohle, Erdgas – Petrochem.* 31 (1978) 13-22.
- [59] P.M.M. Blauwhoff, J.W. Gosselink, E.P. Kieffer, S.T. Sie, W.H.J. Stork, in: J. Weitkamp, L. Puppe (Hrsg.), *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1999, S. 437-538.
- [60] J. Weitkamp, S. Ernst, H.G. Karge, *Erdöl, Kohle, Erdgas - Petrochem.* 37 (1984) 457-462.
- [61] P.G. Smirniotis, E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 17 (1993) 341-347.
- [62] A. Raichle, R. A. Rakoczy, Y. Traa, J. Weitkamp, in: I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, J.B. Nagy, H.G. Karge (Hrsg.), *Porous Materials in Environmental Friendly Processes*, Proceedings of the 1st International FEZA Conference, Eger, Ungarn, 1.-4. September 1999, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 125, Elsevier, Amsterdam, 1999, S. 433-440.

- [63] F. Figueras, B. Coq, C. Walter, J.-Y. Carriat, *J. Catal.* 169 (1997) 103-113.
- [64] H.L. Coonradt, W.E. Garwood, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 3 (1964) 38-45.
- [65] J. Weitkamp, S. Ernst, in: D. Barthomeuf, E.G. Derouane, W. Hölderich (Hrsg.), *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, NATO Advanced Science Institutes Series B, Bd. 221, Plenum Press, New York, 1990, S. 343-354.
- [66] DE Patent 10054787A1, 06. Juni 2002, Linde AG (Erf.: K. Baur, U. Wenning).
- [67] J. Weitkamp, S. Ernst, in: B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, J.C. Védrine (Hrsg.), *Catalysis by Acids and Bases*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 20, Elsevier, Amsterdam, 1985, S. 419-426.
- [68] H. Schulz, J. Weitkamp, H. Eberth, in: J.W. Hightower (Hrsg.), *5th International Congress on Catalysis*, *Proceedings of the 5th ICC*, Bd. 2, Amsterdam, Niederlande, 1973, S. 1229-1239.
- [69] A. Raichle, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002, S. 115-129.
- [70] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, S. Ernst, in: P.A. Jacobs, N.I. Jäger (Hrsg.), *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, *Proceedings of an International Conference*, Prag, ehemalige Tschechoslowakei, 9.-13. Juli 1984, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 18, Elsevier Amsterdam, 1984, S. 279-290.
- [71] G.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 808-820.
- [72] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983) 123-141.
- [73] J.S. Buchanan, J.G. Santiestaban, W.O. Haag, *J. Catal.* 158 (1996) 279-287.
- [74] W.O. Haag, R.M. Dessau, in: „*Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*“, Berlin, 2.-4. Juli 1984, Bd. 2, VCH, Weinheim, 1984, S. 305-316.
- [75] W.O. Haag, R.M. Dessau, R. M. Lago, in: T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi (Hrsg.), *Chemistry of Microporous Crystals*, *Proceedings of the International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals*, Tokyo, Japan, 26.-29. Juni 1990, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 60, Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 255-265.
- [76] B.A. Williams, W. Ji, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, *Appl. Catal. A: General* 203 (2000) 179-190.
- [77] H. Kranilla, W.O. Haag, B.C. Gates, *J. Catal.* 135 (1992) 115-124.
- [78] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51-66.
- [79] <http://eur-lex.europa.eu/de> (Zugriff am 22. August 2009).

- [80] C. Song, *Catalysis Today* 31 (1996) 1-2.
- [81] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, *Appl. Catal. A: General* 294 (2005) 1-21.
- [82] M. Nomura, K. Akagi, S. Murata, H. Matsui, *Catal. Today* 29 (1996) 235-240.
- [83] K.M. Reddy, C. Song, *Catal. Today* 31 (1996) 137-144.
- [84] Y. Miki, Y. Sugimoto, *Fuel Processing Technology* 43 (1995) 137-146.
- [85] K. Usui, K. Kidena, S. Murata, M. Nomura, W. Trisunaryanti, *Fuel* 83 (2004) 1899-1906.
- [86] T. Wada, K. Kaneda, S. Murata, M. Nomura, *Catal. Today* 31 (1996) 113-120.
- [87] M.A. Arribas, A. Martínez, G. Sastre, in: R. Aiello, G. Giodano, F. Testa (Hrsg.), *Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the Millenium*, Proceedings of the 2nd International Federation of the European Zeolites Association Conference, Taormina, Italien, 1.-5. September 2002, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 142, Elsevier, Amsterdam, 2002, S. 1015-1023.
- [88] M.A. Arribas, A. Martínez, *Appl. Catal. A: General* 230 (2002) 203-217.
- [89] M.A. Arribas, A. Martínez, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz (Hrsg.), *12th International Congress on Catalysis*, Proceedings of the 12th ICC, Granada, Spanien, 9.-14. Juli 2000, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 130, Elsevier, Amsterdam, 2000, S. 2585-2590.
- [90] A. Raichle, Y. Traa, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* 73 (2001) 974-956.
- [91] US Patent 3308069, 7. März 1967, Mobil Oil Corporation, March 7, 1967 (Erf.: R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski).
- [92] S. Unverricht, M. Hunger, S. Ernst, H.G. Karge, J. Weitkamp, in: J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Hrsg.), *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 84, Teil A, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 37-44.
- [93] A. Raichle, M. Ramin, D. Singer, M. Hunger, Y. Traa, J. Weitkamp, *Catal. Commun.* 2 (2001) 69-74.
- [94] US Patent 3702886, 14. November, Mobil Oil Corporation (Erf.: R.J. Argauer, G.R. Landolt).
- [95] S. Ernst, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* 63 (1991) 748-750.
- [96] K. Haas-Santo, Dissertation, Universität Stuttgart (1998) S. 14-19.

- [97] B. Burger, K. Haas-Santo, M. Hunger, J. Weitkamp, Chem.-Ing.-Tech. 71 (1999) 732-735.
- [98] US Patent 3709979, 9. Januar 1973, Mobil Oil Corporation (Erf.: P. Chu).
- [99] S. Ernst, P.A. Jacobs, J.A. Martens, J. Weitkamp, Zeolites 7 (1987) 458-462.
- [100] S. Ernst, J. Weitkamp, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Appl. Catal. 48 (1989) 137-148.
- [101] S. Ernst, R. Kumar, J. Weitkamp, Catal. Today, 3 (1988) 1-10.
- [102] www.sge.com (Zugriff am 22. August 2009).
- [103] W.A. Dietz, J. Gas Chromatogr. 5 (1967) 68-71.
- [104] T.E. Daubert, R.P. Danner, Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Teil 3-4, Taylor & Francis, Washington, 1993 (Werte für Konstanten auf nicht nummerierten Seiten).
- [105] K.C. Park, D.J. Yim, S.K. Ihm, Catal. Today 74 (2002) 281-290.
- [106] S. Al-Khattaf, H. de Lasa, Appl. Catal. A: General 226 (2002) 139-153.
- [107] S. Al-Khattaf, J.A. Atias, K. Jarosch, H. de Lasa, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 4909-4920.
- [108] A. Raichle, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002, S. 90-98.
- [109] A. Raichle, Y. Traa, J. Weitkamp, Erdöl, Erdgas, Kohle 118 (2002) 115-124.
- [110] A. Raichle, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002, S. 104-106.
- [111] P.A. Jacobs, J.A. Martens, Pure Appl. Chem. 58 (1986) 1329-1338.
- [112] J. Weitkamp, S. Ernst, L. Puppe, in: J. Weitkamp, L. Puppe (Hrsg.), Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Springer Verlag, Berlin, 1999, S. 327-376.
- [113] J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, Zeolites 4 (1984) 98-107.
- [114] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=863> (Zugriff am 10. August 2009).
- [115] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2006, S. 3-29.
- [116] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, H. Butenschön, Lehrbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2005, S. 764-771.
- [117] A. Raichle, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002, S. 85-89.
- [118] J.-L. Lambertson, M. Guisnet, Appl. Catal. 13 (1984) 181-192.
- [119] A. Moissette, S. Marquis, I. Gener, C. Brémard, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) S. 5690-696.

- [120] H.G. Karge, M. Hunger, H. Beyer in *Catalysis and Zeolites* (Hrsg.: J. Weitkamp, L. Puppe), Springer, Berlin, 1999, S. 198-326.
- [121] M. Hunger, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 39 (1997) 345-393.
- [122] G. Engelhardt, D. Michel, „High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites“, John Wiley & Sons, Chichester, 1987, S. 134.
- [123] A. Raichle, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002, S. 110-114.
- [124] G. Giannetto, S. Sansare, M. Guisnet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1302-1303.

11 Anhang

Tabelle 11-1: Retentionszeiten t_{Ret} der relevanten Verbindungen der katalytischen Experimente in der Hochdruckströmungsapparatur.

Verbindung	$t_{\text{Ret}} / \text{min}$
Methan	2,5
Ethan	2,6
Propan	2,7
<i>iso</i> -Butan	3,0
<i>n</i> -Butan	3,2
<i>iso</i> -Pentan	3,8
<i>n</i> -Pentan	4,4
2,2-Dimethylbutan	5,2
2,3-Dimethylbutan	6,0
2-Methylpentan	6,2
3-Methylpentan	6,8
<i>n</i> -Hexan	7,6
2,2-Dimethylpentan	8,8
Methylcyclopentan	9,0
2,4-Dimethylpentan	9,2
2,2,3-Trimethylbutan	9,6
3,3-Dimethylpentan	11,0
Cyclohexan	11,4
1-Methylnaphthalin	45,9
Dihydroanthracen	52,0
Octahydroanthracen	52,3
Dihydroanthracen	52,8
Tetrahydroanthracen	53,3
Anthracen	54,1

Tabelle 11-2: Retentionszeiten t_{Ret} der relevanten Verbindungen der katalytischen Voruntersuchungen von Anthracen in der Hochdruckströmungsapparatur.

Verbindung	t_{Ret} / min
Dihydroanthracen	15,3
Octahydroanthracen	15,7
Dihydroanthracen	16,8
Tetrahydroanthracen	17,7
Anthracen	18,5

Tabelle 11-3: Retentionszeiten t_{Ret} der relevanten Verbindungen der katalytischen Experimente im horizontalen Satzreaktor mit Innentrommel.

Verbindung	t_{Ret} / min
Methan	1,2
Ethen	1,3
Ethan	1,5
Propan	2,5
<i>iso</i> -Butan	4,5
<i>n</i> -Butan	5,7
<i>iso</i> -Pentan	8,2
<i>n</i> -Pentan	8,9
2,2-Dimethylbutan	10,0
2,3-Dimethylbutan	10,9
Cyclopentan	10,9
2-Methylpentan	11,0
3-Methylpentan	11,4
<i>n</i> -Hexan	11,9
Methycyclopentan	12,6
Benzol	13,3
Cyclohexan	13,6
3-Methylhexan	14,2
2,2,4-Trimethylpentan	14,3
<i>n</i> -Heptan	14,6
Toluol	16,0
2-Methylheptan	16,2
4-Methylheptan	16,3
3,4-Dimethylhexan	16,4
cis-1,2-Dimethylcyclohexan	17,6
Ethylcyclohexan	17,7
Propylcyclopentan	17,8
1,3-Diethylbenzol	22,0
1,4-Diethylbenzol	22,1
<i>m</i> -Xylol	22,3
<i>p</i> -Xylol	22,5

<i>o</i> -Xylol	22,9
Tetralin	24,1
Tetrahydro-1-Methylnaphthalin ^a	25,5
Tetrahydro-1-Methylnaphthalin ^a	26,4
1-Methylnaphthalin	26,7
2-Methylnaphthalin	26,9
Dihydroanthracen ^b	31,6
Octahydroanthracen ^b	31,9
Dihydroanthracen ^b	32,3
Tetrahydroanthracen ^b	32,8
Tetrahydroanthracen ^b	33,1
Phenanthren	33,3
Anthracen	33,6
Pyrenderivat	36,2
Pyrenderivat	37,1
Pyrenderivat	39,0
Pyrenderivat	39,2
Pyrenderivat	41,4
Pyren	41,7

a Diese Verbindungen konnten von Tetrahydro-2-Methylnaphthalin auf der verwendeten HP-PONA-Säule chromatographisch nicht getrennt werden.

b Diese Verbindungen konnten von den entsprechenden Phenanthrenisomeren auf der verwendeten HP-PONA-Säule chromatographisch nicht getrennt werden.