## Regenerierung desaktivierter Zeolith - Katalysatoren durch Hydrocracken der Koksdeposite

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

> vorgelegt von Rouven Josl aus Pfahlbronn

Hauptberichter: Professor Dr.-Ing. J. Weitkamp Mitberichter: Professor Dr. E. Roduner

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2005

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart 2005 Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2000 bis Januar 2004 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp für die Überlassung des hochinteressanten Themas, das stete Interesse an dieser Arbeit und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen am Institut.

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

Besonders herzlich danke ich Frau Dr. Yvonne Traa und Herrn 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 und Frau Barbara Gehring für die Durchführung von Analysen.

Ich möchte mich auch bei allen Kolleginnen und Kollegen, allen voran bei Herrn Dr. Raoul Klingmann, für die zahlreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben. Meiner Frau Jennifer danke ich für ihre Toleranz und für ihre Unterstützung.

I	Inhaltsverzeichnis	I
II	Abkürzungsverzeichnis	111
1	Abstract	1
2	Zusammenfassung	4
3	Einleitung und Aufgabenstellung	6
4	Literaturübersicht	8
4.1	Struktur und Eigenschaften der verwendeten Zeolithe	8
4.2	Edelmetalle in Zeolith-Katalysatoren	11
4.3	Desaktivierung von Katalysatoren	12
4.4	Alkylierung von Isobutan mit Butenen	14
4.4.1	Allgemeines	14
4.4.2	Industrielle Prozesse	14
4.4.3	Mechanismus	17
4.4.4	Alkylierung von Isobutan mit Butenen an festen Säuren	21
4.4.5	Desaktivierung der Katalysatoren in der Alkylierung	23
4.5	Regenerierung von in der Alkylierung verkokten Katalysatoren	26
4.5.1	Methoden zur Entfernung der Koksdeposite	26
4.5.2	Entfernung von Koksdepositen durch Hydrocracken	27
4.5.3	Crackmechanismen	29
4.5.3.1	Hydrocracken	30
4.5.3.2	Katalytisches Cracken	31
4.5.3.3	Hydrogenolyse	32
5	Experimenteller Teil	34
5.1	Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren	34
5.1.1	Ionenaustausch	34
5.1.2	Charakterisierung der Materialien	34
5.1.3	Herstellung der edelmetallhaltigen Katalysatoren	36
5.2	Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente	36

6.4.3

5.2.1	Versuchsapparaturen	
5.2.2	Analytik	39
5.2.3	Durchführung der Messungen	40
5.2.4	Auswertung	43
5.3	Charakterisierung der Koksdeposite	44
5.3.1	Elementaranalyse	44
5.3.2	UV/Vis-Spektroskopie	45
5.3.3	FTIR-Spektroskopie	45
5.3.4	NMR-Spektroskopie	
6	Ergebnisse und Diskussion	47
6.1	Charakterisierung des Katalysators	47
6.2	Alkylierung von Isobutan mit 1-Buten	53
6.2.1	Einfluss der Aktivierungsbedingungen	53
6.2.2	Aufbau und Charakterisierung der Koksdeposite	61
6.3	Regenerierung der verkokten Katalysatoren	71
6.3.1	Einfluss der Temperatur	71
6.3.2	Einfluss des Wasserstoffdrucks	81
6.3.3	Einfluss der Dauer der Alkylierung	85
6.3.4	Einfluss des Edelmetallgehaltes	89
6.4	Aktivität regenerierter Katalysatoren in der Alkylierung	
6.4.1	Aktivität nach Regenerierung unter optimierten Bedingungen	
6.4.2	Aktivität des edelmetallfreien Katalysators nach Regenerierung.	100

7	Literaturverzeichnis	109
-		

Akkumulation von Koksdepositen über mehrere Zyklen ...... 104

8	Anhang1	18	8
---	---------	----	---

# II Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

ASO	Acid soluble oil			
BS	Brønsted-Säurezentren			
CSTR	Continuous-flow stirred-tank reactor			
FCC	Fluid catalytic cracking			
FID	Flammenionisationsdetektor			
FT	Fouriertransformation			
GC	Gaschromatograph			
ICP-AES	Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem			
	Plasma			
IR	Infrarot			
LDI-TOF-MS	Laser desorption/ionization time-of-flight mass			
	spectroscopy			
LS	Lewis-Säurezentren			
MALDI-TOF-MS	Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight			
	mass spectroscopy			
MFC	Mass flow controller			
MS	Massenspektrometrie			
MTBE	Methyl- <i>tert</i> butylether			
MTG	Methanol to gasoline			
NMR	Nuclear magnetic resonance			
PFR	Plug flow reactor			
RE	Rare earth			
Т	Tetraeder-Zentralatom, z.B. Si oder Al			
US	Ultrastabilisiert			
UV/Vis	Ultraviolet/visible			
XRD	X-ray powder diffraction			

#### Formelzeichen

A	m⁻¹	Integrale Absorption
A	pA·s	Signalfläche in der Gaschromatographie
b	m	Breite
с	mol∙g⁻¹	Konzentration
CMR	-	Cracking mechanism ratio
d	m	Durchmesser
f	-	FID-Faktor
k	s⁻¹	Geschwindigkeitskonstante
Ι	m	Länge
т	kg, t	Masse
n	mol	Stoffmenge
p	bar	Druck
r	s⁻¹	Reaktionsgeschwindigkeit
Т	K, °C	Temperatur
t	s, h	Zeit
TON	-	Zahl der katalytischen Umläufe
U	-	Umdrehungen
V	m <sup>3</sup>	Volumen
<b></b> V	m <sup>3</sup> ⋅s⁻¹	Volumenstrom
WHSV	h⁻¹	Weight hourly space velocity
X	-	Umsatz
x	-	Stoffmengenanteil
3	m·mol⁻¹	Integraler molarer Extinktionskoeffizient
θ	-	Bedeckungsgrad
θ	o	Winkel
τ	h	Modifizierte Verweilzeit

#### Indices

A	reaktive Form des Alkans
h	Hydrogenolyse
i	Komponente i
Kat.	Katalysator
st.	Standard
tr.	trocken

#### Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe

С	Cyclo
С	cis
М	Methyl
DM	Dimethyl
t	trans
ТМ	Trimethyl
Ме	Methan
E	Ethyl
Et	Ethan
Pr	Propan
Bu	Butan
Pn	Pentan
Hx	Hexan
Нр	Heptan

#### Nomenklatur der Katalysatoren

Die Katalysatoren sind in dieser Arbeit nach folgendem Schema benannt:

#### aEM/Me-Z

- a: Massengehalt an Edelmetall (falls vorhanden, bezogen auf den trockenen Träger) / Ma.-%
- EM: Edelmetall (falls vorhanden)
- Me: Gegenion zur Kompensation der Gerüstladung des Zeoliths
- Z: Bezeichnung des Zeoliths / des sauren Trägers

#### 1 Abstract

In many heterogeneously catalysed reactions, the catalyst suffers from deactivation with time-on-stream. There are many possible causes for this deactivation, one of them is the formation of coke deposits on the catalyst. Those deposits can diminish the activity of the catalyst either by blocking the pores of the catalyst or by poisoning the active sites.

There are several possibilities to recover catalyst activity by removing the coke deposits. They can be burned off with air at high temperatures. This widely used regeneration method suffers from the disadvantage that high temperatures are necessary, which can possibly destroy temperature-sensitive catalysts. The deposits can also be removed in the presence of hydrogen and of a metal by hydrocracking. This method is only possible for hydrogen-rich coke deposits ("soft coke").

A reaction where the deactivation is caused by the formation of "soft coke" is the isobutane/butene alkylation. This reaction is applied in the refinery to produce highoctane gasoline from  $C_4$  olefins formed in the FCC unit and from isobutane. Presently, liquid acids (HF or  $H_2SO_4$ ) are used as catalysts for this reaction. These acids suffer from major disadvantages; HF is highly toxic, and the acid consumption in the process using  $H_2SO_4$  is high. It is desirable to change the process to using solid, easy-to-handle and environmentally benign catalysts. Zeolite catalysts are good candidates for this application, but they deactivate after a too short time-onstream to enable an economic process. This drawback can perhaps be overcome by periodically regenerating the catalyst.

In this thesis, the regeneration of catalysts deactivated in the isobutane/butene alkylation by hydrocracking of the coke deposits was studied. This method has been chosen because of the above-mentioned lower temperatures and because the deposits can possibly be cracked into hydrocarbons that can be used as reactants in the isobutane/butene alkylation.

As a basis for the latter experiments, some parameters concerning the alkylation reaction had to be studied. It was observed that an activation temperature of 300 °C

results in maximum lifetime of the catalyst 0.4Pt/La-X. This has been interpreted by a maximum concentration of Brønsted acid sites at this pretreatment temperature while most of the interfering adsorbed water is removed.

By FTIR and UV/Vis spectroscopy as well as by combining elemental analysis with thermal analysis, it could be observed that during the alkylation the build-up of coke occurs *via* different mechanisms with time-on-stream. In the beginning of the alkylation the build-up of unsaturated compounds occurs by hydride transfer from olefins to carbocations forming alkenyl cations. These cations are poisoning acid sites and thereby decrease the activity of the catalyst. A short time before the conversion drops below 100 %, the coke content increases rapidly by the formation of rather saturated hydrocarbons. These are formed *via* the oligomerisation of butenes. It was confirmed by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy that after this stage of the reaction mainly saturated deposits are present on the catalyst.

Hydrocracking of the deposits was performed in a fixed-bed reactor as well as in an IR cell designed for elevated temperature and pressure. The influence of temperature, hydrogen pressure, alkylation duration and noble metal content on the success and the products of the regeneration were studied. It was observed that the coke deposits formed after 7 h of alkylation act similar in the regeneration by hydrocracking as long-chain hydrocarbons with regard to the necessary temperature as well as the reaction products. Using IR spectroscopy, it could be observed that the primarily formed unsaturated deposits can only be cracked at higher temperatures than the long-chain hydrocarbons formed by butene oligomerisation. Temperatures above 200 °C are required to remove these deposits. However, temperatures higher than 300 °C reduce the high acid site concentration necessary for the alkylation.

A sufficiently high hydrogen pressure is necessary to avoid the conversion of the deposits into high-temperature coke. Applying a hydrogen pressure of *ca*. 1 bar, the intensity of the coke band increases from a temperature of *ca*. 150 °C to a maximum at a temperature of *ca*. 220 °C. At this stage of the regeneration, highly unsaturated species are formed from mainly aliphatic coke compounds. This is caused by a shift of the cracking mechanism towards catalytic cracking. At still higher temperatures, the signal intensity decreases due to hydrocracking of the coke deposits. At a

hydrogen pressure of 15 bar, the intensity of the coke band is much lower at the end of the regeneration, and the maximum at 220 °C is hardly visible. Obviously, an enhanced hydrogen pressure favours hydrocracking and helps to suppress the formation of high-temperature coke from aliphatic compounds during the regeneration.

The duration of the alkylation has no major influence on the success of the regeneration of the catalyst. This can be explained by the fact that the highly unsaturated deposits which are more difficult to remove are formed in the beginning of the alkylation reaction. A sufficiently high content of platinum ( $\geq 0.3$  wt.-%) is essential for the success of the regeneration. A smaller amount of noble metal causes the cracking mechanism to shift towards catalytic cracking, which results in the build-up of highly unsaturated "hard coke". The composition of the regeneration products led to further conclusions concerning the mechanism of the cracking reaction; besides bifunctional hydrocracking, also hydrogenolysis of the deposits on the noble metal was observed.

To check whether hydrocracking of the coke deposits fully restores the activity of the catalyst, the hydrotreated zeolite was again used in the alkylation reaction. Regeneration was carried out every seven hours in a fixed-bed reactor at a hydrogen pressure of 15 bar up to a temperature of 300 °C. The success of the regeneration was obvious: both the duration of full conversion of 1-butene and the product composition were virtually identical in all four cycles. Thus, the platinum-containing catalyst coked in the alkylation of isobutane with 1-butene was indeed fully regenerated.

Employing a noble metal-free catalyst, deactivation during several cycles could be studied. The change in the product composition observed on the noble metal-free catalyst led to conclusions concerning the mechanism of the alkylation. A high concentration of *tert*.-butyl cations on the catalyst is essential for a long duration of full conversion of 1-butene. It was also observed that during several cycles deposits can accumulate and thereby jeopardize an industrial process. This accumulation can possibly be avoided by modifying the regeneration conditions, resulting in a higher technical complexity of the process, or by oxidative regeneration after many cycles.

#### 2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Regenerierung von in der Isobutan/Buten-Alkylierung verkokten Zeolith-Katalysatoren durch Hydrocracken der Koksdeposite untersucht. Diese Regenerierungsmethode wurde gewählt, da sie bei geringerer Temperatur durchgeführt werden kann als die oxidative Regenerierung. Ein weiterer Vorteil der Methode ist, dass die Deposite zu Kohlenwasserstoffen gespalten werden, die wiederum als Edukte in der Alkylierung eingesetzt werden können.

Als Grundlage für die späteren Experimente wurden zunächst einige die Alkylierung betreffende Parameter untersucht. Es konnte beobachtet werden, dass die Standzeit des Katalysators nach Vorbehandlung bei 300 °C ein Maximum erreicht. Dies wurde durch die infrarotspektroskopisch bestimmte maximale Konzentration der Brønsted-Säurezentren bei gleichzeitiger Abwesenheit von störendem Wasser interpretiert.

Mittels FTIR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie durch eine Kombination von Elementaranalyse und TGA konnte beobachtet werden, dass sich im Verlauf der Alkylierung der Mechanismus für die Bildung der Koksdeposite ändert. Zu Beginn erfolgt der Aufbau von stark ungesättigten Koksdepositen durch Hydridtransfer von Olefinen an Kationen unter Bildung von Alkenyl-Kationen. Diese Kationen vergiften die Säurezentren und verringern dadurch die Aktivität des Katalysators. Kurz vor Ende der Standzeit des Katalysators erfolgt eine rapide Zunahme der Masse an eher gesättigten Koksdepositen, deren Bildung durch die Oligomerisierung von Buten interpretiert wird. Der gesättigte Charakter der am Ende der Standzeit gebildeten Deposite wurde auch durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestätigt.

Das Hydrocracken der Deposite wurde zum einen in einem Festbettreaktor, zum anderen in einer für erhöhte Drücke geeigneten IR-Zelle durchgeführt. Dabei wurden die Einflüsse der Temperatur, des Wasserstoffdrucks, der Dauer der Alkylierung sowie des Edelmetallgehaltes auf den Verlauf, den Erfolg und die Produkte der Regenerierung untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich die nach einer Alkylierungsdauer von 7 h aufgebauten Deposite in der Regenerierung bezüglich der zu ihrer Spaltung notwendigen Temperatur sowie bezüglich der Produkte ähnlich verhalten wie aus der Gasphase adsorbierte langkettige und gesättigte Kohlenwasserstoffe. Dabei konnte mittels Infrarotspektroskopie beobachtet werden, dass die anfänglich gebildeten stark ungesättigten Deposite erst bei wesentlich höherer Temperatur gespalten werden können als die gesättigten langkettigen und stark verzweigten Deposite, die kurz vor Ende der Standzeit des Katalysators durch die Oligomerisierung des Butens entstehen.

Ein ausreichend hoher Wasserstoffdruck ist notwendig, um die Umwandlung der Deposite in Hochtemperaturkoks zu vermeiden. Die Dauer der Alkylierung besitzt dabei keinen wesentlichen Einfluss auf den Erfolg der Regenerierung, was sich dadurch erklären lässt, dass die schwerer zu entfernenden Deposite zu Beginn der Alkylierung gebildet werden. Ein ausreichender Platingehalt (≥ 0,3 Ma.-%) ist essentiell für den Erfolg der Regenerierung; bei geringerem Edelmetallgehalt verschiebt sich der Crackmechanismus in Richtung des katalytischen Crackens, was im Aufbau von stark ungesättigtem Hochtemperaturkoks resultiert. Durch die Produktverteilung konnten Rückschlüsse auf das Zusammenspiel von Hydrocracken und Hydrogenolyse als Mechanismen für die Regenerierung der Katalysatoren gezogen werden.

Unter Verwendung von optimierten Parametern für die Regenerierung wurden durchgeführt. Die Standzeit Zvklenexperimente des Katalysators konnte wiederhergestellt und über alle vier Zyklen konstant gehalten werden. Durch Verwendung eines edelmetallfreien Katalysators konnte die Desaktivierung über mehrere Zyklen untersucht werden; aufgrund der Veränderung der Produktzusammensetzung konnten dabei Rückschlüsse auf den Mechanismus der Alkylierung gezogen werden. Es wurde beobachtet, dass Koksdeposite über mehrere Zyklen akkumulieren und dadurch eine Gefahr für einen industriellen Prozess darstellen können. Diese Akkumulation kann möglicherweise durch modifizierte Regenerierungsbedingungen, die jedoch mit einem größeren technischen Aufwand verbunden sind, oder durch in größeren Abständen stattfindende oxidative Regenerierung vermieden werden.

#### 3 Einleitung und Aufgabenstellung

Bei vielen heterogen katalysierten Reaktionen desaktiviert der Katalysator im Verlauf der Zeit. Die möglichen Gründe für die Desaktivierung sind vielfältig, einer von ihnen ist die Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen (Koksdepositen) auf der Katalysatoroberfläche. Diese Koksdeposite können die Aktivität von Zeolith-Katalysatoren entweder durch das Verstopfen der Poren oder durch direktes Blockieren der aktiven Zentren herabsetzen.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um die Aktivität verkokter Katalysatoren durch Entfernung der Koksdeposite wiederherzustellen. Zum einen ist es möglich, die Koksdeposite durch Behandlung mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen zu oxidieren. Diese am weitesten verbreitete Route der Regenerierung besitzt jedoch den Nachteil, dass relativ hohe Temperaturen benötigt werden, die zur Zerstörung von wenig temperaturbeständigen Katalysatoren führen können. Zum anderen können die Koksdeposite in der Gegenwart von Wasserstoff durch Hydrocracken vom Katalysator entfernt werden. Diese Regenerierungsmethode ist allerdings nur bei wasserstoffreichen Koksdepositen ("soft coke") möglich.

Eine Reaktion, bei der die Desaktivierung von Zeolith-Katalysatoren durch die Bildung von "soft coke" erfolgt, ist die Isobutan/Buten-Alkylierung. Bei dieser Reaktion handelt es sich um einen Raffinerie-Prozess zur Herstellung von hochoktanigem Alkylatbenzin aus den im FCC-Verfahren gebildeten C<sub>4</sub>-Olefinen und Isobutan. Bisher werden in diesem Prozess flüssige Säuren (Flusssäure oder Schwefelsäure) als Katalysatoren verwendet. Diese beiden Säuren besitzen wesentliche Nachteile: Flusssäure ist extrem toxisch, und der Verbrauch von Schwefelsäure in der Alkylierung ist hoch. Eine Umstellung des Prozesses auf feste, einfach handhabbare und weniger umweltschädliche Säuren wäre deshalb wünschenswert. Zeolith-Katalysatoren sind potentiell geeignet für die Verwendung in der Alkylierung, allerdings desaktivieren sie sehr schnell. Dieser Nachteil kann möglicherweise durch eine regelmäßige Regenerierung der desaktivierten Katalysatoren ausgeglichen werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher die Regenerierung von in der Isobutan/Buten-Alkylierung verkokten Zeolith-Katalysatoren durch Hydrocracken der Koksdeposite untersucht werden. Dazu wurden die Koksdeposite sorgfältig mittels verschiedener Methoden charakterisiert. Dann sollte untersucht werden, welchen Einfluss verschiedene Reaktionsparameter, wie z.B. Druck und Temperatur, Modifizierung des Katalysators, z.B. durch Einbringen einer Edelmetallkomponente, auf die Regenerierung haben. Als Kriterium für den Erfolg der Regenerierung diente der Restkohlenstoffgehalt der regenerierten Katalysatoren. Die Aktivität regenerierter Katalysatoren sollte dann wieder in der Alkylierung getestet werden.

#### 4 Literaturübersicht

#### 4.1 Struktur und Eigenschaften der verwendeten Zeolithe

Die elementaren Baueinheiten der verwendeten Zeolithe sind SiO<sub>4/2</sub>- und AlO<sub>4/2</sub>-Tetraeder. Benachbarte Tetraeder sind an ihren Ecken über ein gemeinsames Sauerstoffatom verbunden, was zur Bildung anorganischer Makromoleküle mit definierten dreidimensionalen Strukturen führt. Dieses Zeolithgerüst enthält Hohlräume in Form von Kanälen, Kanalverzweigungen und/oder Käfigen mit Dimensionen zwischen 0,2 und 1 nm. Aus diesem Bauprinzip wird offensichtlich, dass die Summenformel der Tetraeder SiO<sub>2</sub> bzw. AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> ist, was bedeutet, dass sich an jedem aluminiumhaltigen Tetraeder eine negative Ladung befindet. Diese negative Ladung wird durch die positive Ladung von Kationen in den Hohlräumen kompensiert [1]. Teilweise wird die Definition von Zeolithen auch weiter gefasst; sie umfasst dann auch Zeolithgerüste, die aus Tetraedern mit anderen Kationen aufgebaut sind [2].

In Bild 1 ist der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Faujasit-Typs aus Tetraedern dargestellt. Um die Darstellung zu vereinfachen, wurden die Sauerstoffbrücken in der Zeichnung nicht dargestellt. Eine Reihe von strukturellen Eigenschaften sind bei unterschiedlichen Zeolithstrukturen gleich, was dazu geführt hat, dass Bezeichnungen wie  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Käfig, Pentasil-Einheit, Sodalith-Einheit usw. in den Sprachgebrauch übergegangen sind. Der Zeolith Faujasit enthält Sodalith-Einheiten, die auf die gleiche Art angeordnet sind wie Kohlenstoffatome im Diamanten und die miteinander über Doppel-Sechsringe verbunden sind. Dadurch entstehen der sogenannte Superkäfig mit vier tetraedrisch angeordneten 12-Ring-Fenstern und ein dreidimensionales Kanalsystem. Die Kombination aus großen Hohlräumen, 12-Ring-Fenstern und dreidimensionalem Kanalsystem macht Zeolithe mit Faujasit-Struktur ideal für viele katalytische Anwendungen [3].



Bild 1: Formaler Aufbau des Zeolith-Typs Faujasit aus Tetraedern.

Im dehydratisierten Zustand befinden sich die Kationen im Faujasit auf definierten Positionen (s. Bild 1). Diese sind:

- SI: in den Zentren der hexagonalen Prismen;
- SI': in den Sodalithkäfigen vor den Zentren der 6-Ringe, die zu den hexagonalen Prismen führen;
- SII: in den Superkäfigen vor den Zentren der 6-Ringe, die zu den Sodalithkäfigen führen;
- SII': in den Sodalithkäfigen vor den Zentren der 6-Ringe, die zu den Superkäfigen führen;
- SIII: in den Superkäfigen in der Nähe der 4-Ringe [4].

Um die Eigenschaften von Zeolithen zu verändern, z.B. um saure Katalysatoren herzustellen, wird oft die Technik des Ionenaustausches angewendet. Die am häufigsten verfolgte Route zur Erzeugung von Säurezentren ist der Ionenaustausch der Kationen in den Hohlräumen mit Ammonium-Ionen. Bei Calcinierung des Ammonium-Zeoliths wird Ammoniak entfernt, die saure Form des Zeoliths mit Protonen an den Ionenaustauschzentren bleibt zurück. Diese Methode kann jedoch nicht auf Zeolithe mit hohem Aluminiumgehalt, z.B. die Typen A und X, angewendet werden; bei der Calcinierung ihrer ammoniumausgetauschten Formen kollabieren die Strukturen dieser Zeolithe [5].

Eine weitere Möglichkeit, Säurezentren zu erzeugen, ist der Ionenaustausch mit mehrwertigen Kationen mit anschließender thermisch induzierter Dissoziation der Wassermoleküle der Hydrathülle. Bei 25 °C sind Natrium-Faujasite bis zu einem Austauschgrad von 50 bis 60 % extrem selektiv für La<sup>3+</sup>. Die Austauschisothermen enden jedoch bei einem Austauschgrad von 0,85 für Na-X ( $n_{Si}/n_{Al} = 1,3$ ) und 0,69 für

Na-Y ( $n_{Si}/n_{Al} = 2,8$ ) [6]. Die Ionenaustauschisothermen sind vollständig reversibel. Die Endpunkte zeigen, dass das hydratisierte La<sup>3+</sup> zu groß ist, um durch die 6-Ring-Fenster in die Sodalith-Einheiten zu wandern. Bei erhöhter Temperatur ermöglicht die Entfernung der Hydrathülle den Ionen, durch die 6-Ring-Fenster zu wandern. Bei 82 °C wird ein höherer Austauschgrad erzielt; diese Isothermen sind jedoch irreversibel. Bei 180 °C konnte ein vollständiger Austausch von Na-Y mit La<sup>3+</sup> erzielt werden [7].

Die Dehydratisierung der La<sup>3+</sup>-Kationen ist auch durch Calcinierung möglich; dadurch kann auf einen Ionenaustausch bei 180 °C verzichtet werden. Die Menge der La<sup>3+</sup>-Kationen in den Sodalith-Einheiten bleibt ab einer Calcinierungstemperatur von 300 °C konstant [8]. Die Na<sup>+</sup>-Ionen wandern im Gegenzug aus den Sodalith-Einheiten in die Superkäfige und können in einem weiteren Austauschschritt entfernt werden. Wiederholter Ionenaustausch mit Zwischencalcinierung entfernt nicht nur alle Na<sup>+</sup>-Ionen, sondern reduziert auch die Ladung der Lanthan-Ionen durch die Bildung hydroxylierter Lanthan-Ionen. Im Gegenzug entstehen Säurezentren (s. Bild 2).



Bild 2: Bildung von hydroxylierten Lanthan-Ionen und Säurezentren.

In der Literatur gibt es verschiedene Meinungen darüber, bis zu welcher Stufe dieser von Hirschler und Plank [9,10] diskutierte Mechanismus abläuft. Oft wird berichtet, dass der Mechanismus nur bis zur ersten Stufe abläuft [8], was bedeutet, dass sich ein Säurezentrum je La-Atom ausbildet.

#### 4.2 Edelmetalle in Zeolith-Katalysatoren

Mit Metallen der Platin-Gruppe beladene saure Zeolithe werden z.B. als Katalysatoren für das Hydrocracken von schweren Destillaten oder für die Isomerisierung von Alkanen verwendet. Die meistverwendete Methode, um Metalle in Zeolithe einzubringen, ist der Ionenaustausch und die anschließende Reduktion des Metalls. Oft ist vor der Reduktion noch eine Vorbehandlung notwendig, um die Edelmetalldispersion zu kontrollieren.

Typischerweise wird der Ionenaustausch in wässriger Lösung der einzubringenden Kationen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Affinität der synthetischen Zeolithe Na-X und Na-Y gegenüber  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  und  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ -Ionen ist so groß, dass der Ionenaustausch bis zu einem Austauschgrad von *ca*. 0,2 quantitativ erfolgt [11].

Für die Reduktion ist eine Temperaturerhöhung notwendig. Allerdings sollte die Reduktion bei möglichst geringer Temperatur stattfinden, um die Diffusion und die Agglomeration von Metallpartikeln möglichst gering zu halten. Direkte Reduktion unter Wasserstoff ergibt jedoch ausgehend von [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> eine geringe Platindispersion, da diese Kationen sich oberhalb von 90 °C zersetzen und ein intermediäres mobiles Hydrid bilden, was die Wanderung und die Agglomeration des Platins fördert [12]. Wird im Gegensatz dazu die ionenausgetauschte Probe unter Sauerstoff calciniert, so führt die Zerstörung des Tetrammin-Komplexes zu Ammoniak und Pt<sup>2+</sup>-Kationen. Diese Spezies werden anschließend mit Wasserstoff reduziert, was zu sehr gut dispergierten Platinclustern führt [13]. Dies gilt für alle Ammino-Kationen der Metalle der Platin-Gruppe mit Ausnahme von Ruthenium. Die optimale Temperatur, um eine möglichst hohe Dispersion zu erhalten, beträgt für die Calcinierung von platinausgetauschten Zeolithen 300 °C [14,15]. Die bei dieser Temperatur gebildeten Partikel bleiben bei Temperaturbehandlung in Wasserstoff bis zu einer Temperatur von 800 °C stabil [16].

#### 4.3 Desaktivierung von Katalysatoren

Ein Katalysator kann definiert werden als eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht und innerhalb des katalytischen Zyklus regeneriert wird. Die Implikation dabei ist, dass sich der Katalysator im Verlauf des Prozesses nicht verändert. Allerdings ist bei allen katalytischen Prozessen die Desaktivierung unvermeidlich. Im Fall von FCC-Katalysatoren ist die Lebensdauer in der Größenordnung von Sekunden; in der Ammoniaksynthese kann der Eisenkatalysator mehrere Jahre lang aktiv sein (s. Bild 3). Prinzipiell desaktivieren alle Katalysatoren; die Aktivität mancher Katalysatoren kann aber durch Regenerierung zurückgewonnen werden [17].



Bild 3: Lebensdauer von Katalysatoren in verschiedenen technischen Prozessen [18].

Die Kenntnis der chemischen und physikalischen Gründe für die Desaktivierung ist von größter Wichtigkeit für die Präparation desaktivierungsresistenter Katalysatoren, für die Operationsweise industrieller chemischer Reaktoren und für die Untersuchung spezifischer Regenerierungsmethoden. Die Gründe für die Desaktivierung können in mehrere Klassen eingeteilt werden [19]:

- Verlust der Aktivität durch starke Chemisorption von Komponenten des Eduktgemischs oder von Reaktionsprodukten an den aktiven Zentren des Katalysators [20].
- Bei katalytischen Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen finden Nebenreaktionen auf der Katalysatoroberfläche statt, die zur Bildung von Kohlenwasserstoffablagerungen (Koksdepositen) führen. Diese blockieren die aktiven Zentren und/oder die Poren [21].
- Verlust der Aktivität durch strukturelle Veränderung des Katalysators.

Die Bildung von Koksdepositen wird oft als der Aufbau von sehr sperrigen, polyaromatischen Systemen mit graphitartiger Struktur beschrieben. Diese Definition ist jedoch bei vielen Beispielen der Desaktivierung von Zeolith-Katalysatoren zu eng. Oft werden Kohlenwasserstoffreaktionen zum Beispiel bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt, bei denen die bevorzugte Bildung polyaromatischer Rückstände unwahrscheinlich ist. Beispiele für solche Reaktionen sind die Alkylierung von Benzol mit Olefinen oder die Alkylierung von Isobutan mit Butenen. Die Desaktivierung erfolgt bei solchen Reaktionen durch Kohlenwasserstoffablagerungen mit olefinischem oder sogar paraffinischem Charakter. Eine allgemein gültige Definition von Koks ist: "Koks besteht aus kohlenstoffhaltigen Ablagerungen, die wasserstoffärmer sind als die Reaktanden, aus denen sich der Koks bildet"[22].

Die Zusammensetzung der Koksdeposite hängt von den Charakteristika des jeweiligen katalytischen Systems, also dem Katalysatortyp, dem Edukt und den Reaktionsbedingungen ab [23]. Die Reaktionstemperatur spielt oft die wesentliche Rolle. Bei niedriger Reaktionstemperatur (< 200 °C) beinhaltet die Koksbildung vor allem Umlagerungs- und Kondensationsreaktionen. Der gebildete Koks ("soft coke") ist daher nicht vorwiegend polyaromatisch, seine Fixierung auf dem Katalysator ist vor allem durch starke Adsorption und/oder geringe Löslichkeit/geringen Dampfdruck begründet. Bei hohen Temperaturen (> 350 °C) sind die Kokskomponenten polyaromatisch ("hard coke")[24]. Im Folgenden wird darum näher auf die verwendete Reaktion zur Verkokung von Katalysatoren sowie zur Untersuchung der Aktivität regenerierter Katalysatoren eingegangen.

#### 4.4 Alkylierung von Isobutan mit Butenen

#### 4.4.1 Allgemeines

Die Isobutan/Buten-Alkylierung ist ein Raffinerieprozess, bei dem die C<sub>4</sub>-Produkte aus dem FCC-Verfahren sowie zusätzliches Isobutan [25] in hochwertiges Benzin umgewandelt werden. Das zusätzliche Isobutan stammt aus dem in der atmosphärischen Destillation der Raffinerie gewonnenen Gas und Flüssiggas. Aus Isobutan und Butenen entsteht Alkylatbenzin. Alkylatbenzin ist ein komplexes Gemisch von Isoalkanen; die Hauptbestandteile sind dreifach verzweigte Isooktane (2,2,3-, 2,2,4-, 2,3,3- und 2,3,4-TM-Pn). Darüber hinaus entstehen Dimethylhexane und in geringen Anteilen auch Methylheptane sowie Produkte mit Kohlenstoffzahlen, die kein Vielfaches von vier sind [26]. Alkylatbenzin ist aufgrund seiner hohen Oktanzahl, seines geringen Dampfdrucks und seines geringen Gehaltes an Aromaten und Olefinen eine wertvolle Benzinkomponente [27].

Die Alkylierung steht bezüglich der Verwendung des Isobutens oft in Konkurrenz zur Herstellung von MTBE. Da MTBE im Grundwasser nachgewiesen werden konnte, wurde es in Kalifornien aus dem Benzin verbannt [28]. Auch in Deutschland konnte MTBE im Flusswasser nachgewiesen werden [29]. Sollte MTBE als Benzinkomponente auch in anderen Gebieten verboten werden, so ist mit einem Anstieg der Alkylatproduktion zu rechnen [30], zumal Alkylatbenzin aufgrund seiner hohen Oktanzahl als Ersatz für MTBE geeignet ist. Es gibt bereits Technologien zur Umwandlung einer MTBE-Einheit in eine Produktionseinheit für Alkylatbenzin basierend auf Schwefelsäure als Katalysator [31].

#### 4.4.2 Industrielle Prozesse

Alkylatbenzin wird in großem Maßstab in vielen Raffinerien hergestellt; 2003 belief sich die Produktion auf ca. 77·10<sup>6</sup> t [32]. Die hierfür verwendeten Katalysatoren sind Flusssäure und Schwefelsäure. Aufgrund der hohen Toxizität von Flusssäure wurden in den letzten Jahren vornehmlich Anlagen installiert, die Schwefelsäure als Katalysator verwenden. Die Verwendung von festen Säuren hat sich trotz einer Vielzahl von Untersuchungen noch nicht in einem technischen Prozess etablieren lassen.

Im Folgenden wird näher auf den von Stratco entwickelten Prozess zur Herstellung von Alkylatbenzin unter Verwendung von Schwefelsäure eingegangen. Zwischen 1988 und 1998 wurden über 60 % der zusätzlichen Anlagenkapazität nach diesem Design gebaut [33]. Nach Stratco [34] besitzen folgende Reaktionsparameter einen wesentlichen Einfluss auf den Säureverbrauch und auf die Oktanzahl des produzierten Benzins:

- Die Konzentration des Isobutans:

Ein hohes Stoffmengenverhältnis von Isobutan zu Buten ist förderlich für eine hohe Oktanzahl sowie für einen geringen Säureverbrauch. Ein Reaktor mit CSTR-Verhalten ist demzufolge für die Alkylierung besonders geeignet.

- Die Temperatur:

Eine niedrige Temperatur (*ca*. 10 °C) ist vorteilhaft für die Alkylierung mit Schwefelsäure als Katalysator.

- Die Konzentration der Säure:

Es muss eine hohe Säurekonzentration beibehalten werden, um die Polymerisation sowie die Produktion von "Red Oil" (oder "ASO") zu minimieren. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um durch Polymerisation entstandene langkettige und in Schwefelsäure lösliche Kohlenwasserstoffe, die die Konzentration der Schwefelsäure verringern. Bei Konzentrationen < 85 % nimmt die Aktivität des Katalysators deutlich ab.

- Die WHSV:

Eine hohe *WHSV* erhöht den Säureverbrauch und verringert die Oktanzahl des Alkylatbenzins. Darüber hinaus wird bei hoher *WHSV* mehr Reaktionswärme frei, was die Temperatur im Reaktor erhöht.

- Die Vermischung im Reaktor:

Isobutan ist nur in sehr geringem Umfang in Schwefelsäure löslich; es wird angenommen, dass die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Säure und Kohlenwasserstoff stattfindet. Eine bessere Vermischung führt zu einer größeren Grenzfläche und verbessert dadurch die Voraussetzungen für die Reaktion.

Um diese Parameter möglichst optimal einzustellen, verwendet Stratco den in Bild 4 dargestellten Reaktor. Bei dem sogenannten "Contactor" handelt es sich um einen

horizontalen Druckbehälter mit einem internen Zirkulationsrohr, inneren Rohrleitungsbündeln, um die Prozesswärme abzuführen, und einem Rührer. Die Säure sowie die Kohlenwasserstoffe werden im Inneren des Zirkulationsrohres vor dem Rührer zugegeben, durch den die Emulsion hergestellt wird. Diese Emulsion zirkuliert mit hoher Geschwindigkeit, wodurch die Temperaturdifferenzen innerhalb der Reaktionszone gering gehalten werden. Dies vermindert die Möglichkeit örtlicher Überhitzung, die, wie oben beschrieben, zu minderwertigem Alkylatbenzin führen würde. Die starke Vermischung sorgt auch für eine gleichmäßige Verteilung der Kohlenwasserstoffe in der Säure, was Gebiete mit nicht optimaler Konzentration von Isobutan ausschließt.



Bild 4: Der "Contactor" von Stratco [34].

In Bild 5 ist das Anlagenschema nach Stratco dargestellt. Ein Teil der Emulsion im "Contactor" wird entnommen und fließt in den Abscheider. Hier wird die Kohlenwasserstoffphase größtenteils von der Säure getrennt, und die aufkonzentrierte Säure wird, immer noch als Emulsion mit Kohlenwasserstoffen, wieder in den "Contactor" gegeben. Die Verwendung einer Emulsion minimiert hierbei unerwünschte Nebenreaktionen, wie z.B. die Polymerisation, indem die Olefine im Kontakt mit Isobutan bleiben. Außerdem wird die Verweilzeit im Abscheider minimiert. Die Kohlenwasserstoffe strömen aus dem oberen Teil des Abscheiders zu den Rohrleitungsbündeln im "Contactor", werden auf dem Weg dorthin teilweise verdampft, um die Temperatur zu senken und verdampfen weiterhin im Rohrleitungsbündel beim Abführen der überschüssigen Reaktionswärme. Die beiden Kohlenwasserstoffphasen strömen zur "Suction trap/flash drum", in der die Gasphase

von der flüssigen Phase getrennt wird. Die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe werden hier aus dem System entnommen, während die niedrigsiedenden, vor allem das Isobutan, gekühlt, verflüssigt und wieder der Reaktion zugeführt werden.



Bild 5: Anlagenschema nach Stratco [34].

Die existierende Technologie zur Herstellung von Alkylatbenzin besitzt wesentliche Nachteile bezüglich der flüssigen Katalysatoren. Flusssäure ist hochtoxisch, Prozesse mit Flusssäure bedürfen deswegen spezieller Sicherheitsmaßnahmen [35]. Prozesse mit Schwefelsäure zeigen einen hohen Katalysatorverbrauch (*ca.* 70 bis 100 kg·t<sup>-1</sup>), dieser Nachteil wird jedoch durch den geringen Preis der Schwefelsäure relativiert. Es wäre daher wünschenswert, die flüssigen Katalysatoren durch einen ungiftigen, umweltfreundlichen und einfach zu handhabenden festen Katalysator zu ersetzen.

#### 4.4.3 Mechanismus

Für die Alkylierung wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen, der einfachste davon bereits 1946 von Schmerling [36] (s. Bild 6). Das *tert.*-Butyl-Kation, das im Mechanismus eine zentrale Rolle einnimmt, wird in einer Initiierungsreaktion gebildet. Bei Verwendung von Isobuten als Edukt wird es durch Protonierung gebildet, bei Verwendung der n-Butene ebenfalls durch Protonierung, jedoch mit anschließendem Hydridtransfer von einem Isobutan-Molekül an ein n-Butyl-Kation.

Durch Addition von 2-Buten an das *tert.*-Butyl-Kation entsteht ein sekundäres C<sub>8</sub>-Kation, welches sich durch eine Hydridverschiebung zum tertiären Kation stabilisieren kann. Durch Hydridübertragung von einem Isobutan-Molekül entsteht als Primärprodukt das 2,2,3-TM-Pn. Das Primärprodukt ausgehend von 1-Buten ist das 2,3-DM-Hx, ausgehend von Isobuten das 2,2,4-TM-Pn [37]. Dieser Mechanismus wird im Folgenden als Mechanismus 1 bezeichnet.



Bild 6: Mechanismus 1 der Isobutan/Buten-Alkylierung [36].

Bei der Alkylierung entstehen jedoch außer dem 2,2,3-TM-Pn auch die anderen TM-Pn-Isomere (2,2,4-, 2,3,3- und 2,3,4-TM-Pn). Die Bildung dieser Verbindungen wird durch Umlagerungsreaktionen des C<sub>8</sub>-Kations vom Typ A erklärt, bei denen die Zahl der Verzweigungen des Kohlenwasserstoffgerüsts gleich bleibt [38]. Diese Umlagerungen laufen über klassische Alkyl- und Hydridwanderungen ab.

Der oft beobachtete geringe Anteil des 2,2,3-TM-Pn, also des Primärprodukts nach Mechanismus 1, wird durch die postulierte geringe Stabilität des korrespondierenden Kations erklärt, das sich schneller umlagert, als es in ein Isoparaffin überführt werden kann [36]. Das 2,2,4-TM-Pn besitzt eine Sonderrolle, da die entsprechende Umlagerungsreaktion ausgehend vom 2,2,3-TM-Pn-Kation zu einem sekundären Kation führen würde und deswegen unwahrscheinlich ist. Es wird postuliert, dass das 2,2,4-TM-Pn vorrangig durch Selbstalkylierung von Isobutan, also durch Deprotonierung des *tert.*-Butyl-Kations und Reaktion des entstandenen Isobutens mit

einem weiteren *tert.*-Butyl-Kation, entsteht [39]. Dieser Bildungsmechanismus für das 2,2,4-TM-Pn postuliert bei Verwendung von n-Buten die Bildung eines n-Butan-Moleküls je Molekül 2,2,4-TM-Pn, da das *tert.*-Butyl-Kation in der Initiierungsreaktion durch Hydridtransfer von einem Isobutan-Molekül an ein n-Butyl-Kation gebildet wird [36].

Die Bildung der ebenfalls entstehenden Dimethylhexane kann nicht ausgehend vom 2,2,3-TM-Pn-Kation durch klassische Alkyl- oder Hydridwanderungen erklärt werden. Wendet man diese auf Umlagerungen vom Typ B an, bei denen sich die Zahl der Verzweigungen ändert, so entstehen als Intermediate primäre, energetisch ungünstige Carbeniumionen. Bei erhöhten Temperaturen (ab *ca.* 200 °C) finden diese Isomerisierungen vom Typ B an Pt/Ca-Y dennoch statt, allerdings nicht nach dem klassischen Mechanismus, sondern über protonierte Cyclopropane. Bei den Temperaturen, bei denen die Alkylierung durchgeführt wird, ist jedoch auch dieser Isomerisierungsmechanismus unwahrscheinlich [40].

Die Entstehung der Dimethylhexane wird daher entweder durch Reaktion von 1-Buten mit einem *tert.*-Butyl-Kation oder durch Dimerisierung zweier Butene, jeweils gefolgt von einer Gerüstisomerisierung nach Typ A und anschließendem Hydridtransfer, erklärt. Es entstehen nur Dimethylhexane mit mindestens einem tertiären Kohlenstoffatom, was zeigt, dass der Hydridtransfer von Isobutan zu einem sekundären Kation sehr langsam ist [41]. Das Stoffmengenverhältnis der Trimethylpentane zu den Dimethylhexanen kann als Maß für das Verhältnis zwischen Alkylierungs- und Oligomerisierungsaktivität des Katalysators dienen [42]. Bei der Alkylierung entstehen auch sehr geringe Anteile von Methylheptanen, deren Bildung über die Reaktion eines sekundären Butyl-Kations mit 1-Buten und anschließende Gerüstisomerisierung vom Typ A erklärt werden kann [43].

Der Mechanismus 1 zeigt wesentliche Schwächen: Die Bildung der Produkte mit einer Kohlenstoffzahl zwischen  $C_5$  und  $C_7$  sowie mit einer Kohlenstoffzahl >  $C_8$  wird durch ihn nicht erklärt. Darüber hinaus ist die postulierte geringe Stabilität des 2,2,3-TM-Pn-Kations nicht nachgewiesen. Weitkamp und Traa diskutierten den Mechanismus auf Basis der Tatsache, dass eine Weiterreaktion des C<sub>8</sub>-Kations mit zusätzlichem Buten stattfinden kann und in Konkurrenz zur Umlagerung und  $\beta$ -Spaltung des C<sub>8</sub>-Kations steht [40] (s. Bild 7). Das Ausmaß der stattfindenden Reaktionen hängt von den Reaktionsbedingungen ab, auch eine Weiterreaktion zu wesentlich höherkettigen Kohlenwasserstoffen ist möglich. Die Kationen können dann isomerisieren (bevorzugt nach Typ A) und, im Falle des Vorhandenseins einer  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Anordnung der Methylgruppen, eine  $\beta$ -Spaltung vom Typ A eingehen. Bei dieser energetisch begünstigten Form der  $\beta$ -Spaltung entstehen aus einem tertiären Kation ein anderes tertiäres Kation und ein Olefin. Es wurde gezeigt, dass die Bildung aller Produkte der Alkylierung durch diese Art der  $\beta$ -Spaltung ausgehend von C<sub>12</sub>- bzw. C<sub>16</sub>-Kationen erklärt werden kann. Es ist sogar möglich, den geringen Anteil des 2,2,3-Isomers zu erklären. Dieses müsste durch  $\beta$ -Spaltung eines C<sub>12</sub>-Kations mit einer Ethylverzweigung entstehen. Solche Isomere bilden sich jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen. Dieser Mechanismus wird im Folgenden als Mechanismus 2 bezeichnet.



Bild 7: Mechanismus 2 der Isobutan/Buten-Alkylierung [40].

Albright postulierte, dass die Reaktionsbedingungen einen wesentlichen Einfluss auf die Art des Mechanismus besitzen [44]. Corma und Martinez [45] interpretierten die Bedeutung der verschiedenen Mechanismen so, dass sie den Mechanismus 1 als den für die Alkylierung generell gültigen Mechanismus darstellen. Als Sekundärreak-

tionen erwähnen sie die Polymerisierung, die Disproportionierung, das Cracken langkettiger Alkyl-Kationen analog zu Mechanismus 2, und die Selbstalkylierung.

Chu und Chester [46] behaupteten, dass die 2,2,4- und 2,2,3-TM-Pn-Isomere thermodynamisch bevorzugt sind. Das geringe  $(n_{2,2,4-\text{TM-Pn}} + n_{2,2,3-\text{TM-Pn}})/(n_{2,3,4-\text{TM-Pn}} + n_{2,3,3-\text{TM-Pn}})$ -Verhältnis zeigt jedoch, dass die 2,3,4- und 2,3,3-Isomere kinetisch bevorzugt sind. Diese Produkte entstehen demzufolge nicht durch Isomerisierung aus 2,2,4- und 2,2,3-TM-Pn, und sie können nicht direkt aus C<sub>4</sub>-Baueinheiten durch Dimerisierung entstehen. Als möglichen Mechanismus schlugen Chu und Chester den Mechanismus 2 durch Polymerisierung und anschließende β-Spaltung vor.

Feller [47] postulierte schließlich, dass der Hydridtransfer von einem Isobutan-Molekül an das 2,2,3-TM-Pn-Kation sterisch benachteiligt ist, da das Kohlenstoffatom mit der positiven Ladung in der Mitte der Kohlenstoffkette sitzt und dadurch besser abgeschirmt ist. Dies würde die geringere Selektivität zu 2,2,3-TM-Pn auf Basis von Mechanismus 1 erklären.

#### 4.4.4 Alkylierung von Isobutan mit Butenen an festen Säuren

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Alkylierung von Isobutan mit Butenen an festen Säuren. Die verwendeten festen Säuren reichen von chloriertem  $\gamma$ -Aluminiumoxid [48,49] über sulfatisiertes Zirkoniumdioxid [50,51], Supersäuren wie HF-SbF<sub>5</sub>, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [52,53] und organische Ionenaustauscher wie Nafion [54] bis hin zu den Zeolithen. Da im bearbeiteten Projekt ein Zeolith verwendet wurde, wird im Folgenden genauer auf die entsprechende Literatur eingegangen.

Die ersten Veröffentlichungen zur Alkylierung an Zeolithen stammen von Garwood und Venuto [55] sowie von Kirsch *et al.* [56] aus dem Jahr 1968. Seither wurde eine Vielzahl von Arbeiten an den unterschiedlichsten Zeolithen publiziert, und es wurde in mehreren Übersichtsartikeln ausführlich darüber berichtet [40,45]. Aufgrund der unterschiedlichen Arten der Reaktionsführung, der verschiedenen *WHSV*s und Isobutan/Buten-Stoffmengenverhältnisse sowie der unterschiedlichen verwendeten Zeolithe ist es schwierig, die verschiedenen Ergebnisse zu vergleichen und daraus allgemein gültige Aussagen über den optimalen Katalysator sowie die optimalen Reaktionsbedingungen zu treffen. Deswegen werden im Folgenden die wichtigsten Aussagen aus ausgewählten Veröffentlichungen dargestellt.

Weitkamp [57] zeigte den Verlauf der Alkylierung mit der Reaktionsdauer an Ce-Y-Zeolithen in einem PFR. Der Umsatz des Butens war dabei zu Beginn des Experiments bei 100 %. Nach einer gewissen Reaktionsdauer sank der Umsatz deutlich ab, bis er sich bei ca. 30 % stabilisierte. Bei der Berechnung des Buten-Umsatzes wird im Allgemeinen die Doppelbindungsisomerisierung nicht berücksichtigt; der Katalysator bleibt auch nach Sinken des Butenumsatzes aktiv für die Doppelbindungsisomerisierung der Alkene [57]. Dies erklärt auch, dass die Produktverteilung an zeolithischen Katalysatoren (im Gegensatz zu der an Flusssäure) bei der Verwendung von 1-Buten praktisch nicht von der Produktverteilung bei der Verwendung von 2-Buten unterschieden werden kann [56].

Nur zu Beginn der Alkylierung, d.h. bis der Umsatz des Butens deutlich unter 100 % sank, wurde wirklich Alkylat produziert. Nach deutlichem Rückgang des Umsatzes wurden vor allem Olefine produziert. Es handelt sich dann nicht mehr um eine Alkylierung, sondern um eine Oligomerisierung des Butens. Dieses Verhalten wird im Wesentlichen bei allen festen Katalysatoren beobachtet [26], und zwar auch bei Verwendung eines CSTR [58]. Die Dauer bis zum Abfallen des Umsatzes wird im Folgenden mit dem Begriff "Standzeit" bezeichnet.

De Jong *et al.* [59] untersuchten die Alkylierung an H-Beta- und H-Y-Zeolithen in einem CSTR. Durch die Umstellung des Reaktortyps vom bis dahin meist verwendeten PFR auf den besser geeigneten CSTR konnte die Standzeit der Katalysatoren vom Minutenbereich in den Bereich von mehreren Stunden erhöht werden. Es stellte sich heraus, dass eine geringe Olefinkonzentration im Reaktor, welche durch Verwendung eines CSTR erreicht wird, sowie eine niedere bis moderate *WHSV* und ein hohes Stoffmengenverhältnis  $n_{lsobutan}/n_{Buten}$  im Eduktgemisch günstig für die Reaktion sind. Bezüglich des verwendeten Zeoliths konnte gezeigt werden, dass sich ein geringes  $n_{Si}/n_{Al}$ -Verhältnis und dementsprechend eine hohe Säurezentrenkonzentration positiv auf die Standzeit des Katalysators auswirken. Diese Beobachtung wurde von verschiedenen Autoren an unterschiedlichen Zeolithen bestätigt [60]. Auch die Reaktionstemperatur besitzt einen wesentlichen Einfluss auf die Standzeit des Katalysators sowie auf die Qualität des produzierten Alkylats. Nivarthy *et al.* [61] beobachteten ein Optimum der Temperatur bei 77 °C. Bei niedrigerer Temperatur wurde verstärkt hochmolekulares Alkylat (C<sub>9+</sub>) gebildet, während bei höherer Temperatur das Cracken zu kleineren Molekülen zunahm. Die Autoren erklärten die Zunahme des Anteils langkettiger Verbindungen bei niedriger Temperatur durch einen Rückgang der Geschwindigkeit des Hydridtransfers, der eine höhere Aktivierungsenergie als die Alkylierung besitzt. Bei höherer Temperatur wird aufgrund der höheren Aktivierungstemperatur für das Cracken die Verlagerung der Umsetzung in Richtung des Crackens begünstigt.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei Zeolithen ist das Porensystem. Es wurden Untersuchungen an verschiedensten großporigen (SAPO-37 [62], Beta [63], USY, Mordenit, L, ZSM-12 [64]) sowie an einigen mittelporigen Zeolithen [65] durchgeführt, wobei an den großporigen Zeolithen die vielversprechenderen Ergebnisse bezüglich der Standzeit und der Selektivität erzielt wurden.

#### 4.4.5 Desaktivierung der Katalysatoren in der Alkylierung

Alle bezüglich ihrer Aktivität in der Alkylierung untersuchten Zeolithe zeigten, wie bereits oben erwähnt, nach unterschiedlichen Standzeiten eine rapide Desaktivierung, die sich durch eine Abnahme des Umsatzes sowie durch eine Verschlechterung der Produktqualität bemerkbar macht. Der Grund für die Desaktivierung ist der Aufbau von Koksdepositen auf der Katalysatoroberfläche, die entweder die Säurezentren vergiften oder die Zeolithporen verstopfen [66]. Diese Koksdeposite wurden unter Verwendung verschiedener Methoden charakterisiert.

Weitkamp und Maixner [67] untersuchten die verkokten Katalysatoren mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und konnten zeigen, dass die gebildeten Koksspezies nach Alkylierung bei 80 °C vor allem aus aliphatischen Verbindungen bestanden, während bei Erhöhung der Temperatur schon ab 137 °C ein deutliches Signal von aromatischen Spezies beobachtet werden konnte. Durch elementaranalytische Bestimmung des  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisses nach Alkylierung bei 80 °C wurde dies bestätigt. Es wurde ein  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnis von 1,8 bestimmt, bei einer Alkylierungstemperatur von 314 °C nimmt dieses Verhältnis ab bis auf einen Wert von 0,7.

Flego *et al.* untersuchten verkokte Katalysatoren mittels UV/Vis-, FTIR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie [68,69]. Durch UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich auf der Katalysatoroberfläche ungesättigte kationische Kohlenwasserstoffe (Alkenyl-Kationen) ausbilden. Diese Kationen sind Teil eines hochmolekularen Oligomers ("soft coke"), das an das Säurezentrum gebunden bleibt und dadurch die Desaktivierung des Katalysators verursacht. Die Bildung dieser Spezies wird durch höhere Reaktionstemperatur, längere Kontaktzeit und erhöhte Lewisacidität begünstigt. Derartige ungesättigte und kationische Verbindungen wurden auch bei der Alkylierung mit Trifluorsulfonsäure als Katalysator beobachtet. Sie wurden als Bestandteile des "acid soluble oil" (ASO) identifiziert, das bei der Alkylierung an flüssigen Katalysatoren für die Katalysatorvergiftung verantwortlich ist [70]. Dieses ASO entsteht bevorzugt aus dem eingesetzten Olefin, dabei werden im schwefelsäurekatalysierten Prozess zwischen 0,6 und 3,0 % des Butens verbraucht [71].

Pater et al. untersuchten die Koksdeposite nach verschiedenen Laufzeiten des Katalysators [72]. Die Koksmoleküle wurden einerseits direkt mit Methylenchlorid vom Zeolith extrahiert, andererseits wurde der Zeolith vor der Extraktion mit einer Flusssäurelösung zerstört. Da angenommen wurde, dass der Koks im Porensystem zu sperrig ist, um durch Extraktion entfernt zu werden, konnte dadurch zwischen Koks auf der äußeren Oberfläche des Katalysators und Koks im Porensystem unterschieden werden. Im Verlauf der Alkylierung nahm der Koksgehalt des Katalysators zu, wobei zunächst nur Koks im Porensystem entstand. Später wurde Koks auf der äußeren Oberfläche des Katalysators gebildet. Durch FTIR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Koks aus aliphatischen, stark verzweigten Molekülen mit einer oder mehreren Doppelbindungen besteht. Die Intensität der aliphatischen Banden nahm mit zunehmendem Koksgehalt zu, während die Intensität der olefinischen Banden abnahm. Die Extrakte wurden massenspektrometrisch untersucht; aus den resultierenden Massen wurde gefolgert, dass die Koksmoleküle vorrangig aus zwei naphthenischen Ringen mit einer Doppelbindung und mehreren Alkylsubstituenten bestehen [72].

Für die Bildung der Koksdeposite wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Stark verbreitet ist die Annahme, dass die Koksdeposite durch Mehrfachalkylierung unter Bildung langkettiger C<sub>4n</sub>-Kohlenwasserstoffe (analog Mechanismus 2) entstehen. Dies erklärt den aliphatischen Charakter. Es wurde postuliert, dass die Desaktivierung des Zeolithkatalysators durch das Blockieren der Poren des Zeoliths erfolgt [73].

Schöllner *et al.* zeigten demgegenüber, dass durch Reaktion des C<sub>8</sub>-Kations mit einem Olefin unter Hydridabspaltung neben dem C<sub>8</sub>-Paraffin ein Alkenyl-Kation entsteht, welches sich mit weiteren Olefinen zu cyclischen Kohlenwasserstoffen umsetzen kann [74]. Diese können deprotonieren, eine weitere Hydridabspaltung eingehen oder sich durch anschließende Umsetzung mit Olefinen vergrößern. Die so gebildeten Verbindungen blockieren die aktiven Zentren des Katalysators [75]. Ein ähnlicher Mechanismus zur Bildung der mittels UV/Vis-Spektroskopie untersuchbaren Alkenyl-Kationen wurde auch von Poutsma beschrieben [76] (s. Bild 8).



Bild 8: Mechanismus zur Bildung der Alkenyl-Kationen [76].

Durch Weiterreaktion der so gebildeten Alkenyl-Kationen können weitere ungesättigte Verbindungen entstehen [77] (s. Bild 9).



Bild 9: Mögliche Weiterreaktionen der Alkenyl-Kationen [76,77].

Feller *et al.* [78] interpretierten diese Ergebnisse zur Katalysatordesaktivierung derart, dass sie den von Schöllner beschriebenen Mechanismus der Desaktivierung bei höheren Reaktionstemperaturen zuordneten. Aufgrund der Bildung von weniger ungesättigten Depositen bei niedrigerer Temperatur wurde unter diesen Bedingungen die Desaktivierung durch den Aufbau eines langkettigen und sperrigen Alkylats erklärt, das durch das Verstopfen der Zeolithporen den Katalysator desaktiviert [78].

#### 4.5 Regenerierung von in der Alkylierung verkokten Katalysatoren

#### 4.5.1 Methoden zur Entfernung der Koksdeposite

Trotz aller bisheriger Untersuchungen konnte das Problem der schnellen Katalysatordesaktivierung nicht gelöst werden. Die Produktselektivität ist bei vielen untersuchten Katalysatoren gut, doch die Stabilität ist generell schlecht. Daraus folgt, dass für einen kommerziellen Prozess zur Herstellung von Alkylatbenzin an festen Katalysatoren eine periodische Regenerierung des Katalysators notwendig ist.

Es herrscht allgemeine Übereinstimmung darüber, dass die Koksdeposite verantwortlich für die Desaktivierung des Katalysators sind. Um die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wiederherzustellen, müssen demzufolge die Koksdeposite entfernt werden. Hierfür finden sich verschiedene Ansätze:

- Extraktion der Koksdeposite mit einem flüssigen oder überkritischen Lösungsmittel unter milden Bedingungen (Reaktionstemperatur) [79], eventuell unter Zugabe von Wasserstoff [80].
- Oxidative Entfernung der Koksdeposite bei hoher Temperatur (> 550 °C) in Luft oder reinem Sauerstoff [81,82].
- Oxidative Entfernung der Deposite in Ozon [83].
- Hydrocracken der Koksdeposite bei erhöhter Temperatur (200 bis 400 °C) [84].

Die Entfernung der Koksdeposite durch Hydrocracken ist vor allem deswegen attraktiv, weil das Hydrocracken bei deutlich niedrigerer Temperatur durchgeführt werden kann als die oxidative Regenerierung. Dadurch kann die bei hoher Temperatur befürchtete Dealuminierung des Zeolithgerüsts vermieden werden [85].

#### 4.5.2 Entfernung von Koksdepositen durch Hydrocracken

In der Literatur finden sich nur wenige Arbeiten zur Regenerierung von in der Alkylierung verkokten Katalysatoren durch Behandlung mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur.

Querini untersuchte die Regenerierung von Pt/H-Y bei Atmosphärendruck und beobachtete dabei das FID-Signal der vom Katalysator entfernten Kohlenwasserstoffe bei Temperaturerhöhung [86]. Im Verlauf der Regenerierung bis 700 °C konnte der Koksgehalt des Katalysators von 14 Ma.-% auf 0,1 Ma.-% verringert werden. Bei Temperaturen bis 380 °C war der Massenanteil des verbliebenen Kohlenstoffs deutlich höher. Eine vollständige Regenerierung konnte bei dieser Temperatur nicht erzielt werden. Die regenerierten Katalysatoren wurden von Panattoni und Querini auch auf ihre Aktivität in der Alkylierung untersucht [87]. Hierbei wurde gezeigt, dass die Aktivität der regenerierten Katalysatoren schlecht ist.

Nowak *et al.* führten <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen an einem in der Alkylierung verkokten Zeolith H-Beta durch und behaupteten, die gesamten Signale von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen > 200 °C im Wasserstoffstrom bei 1 bar entfernen zu können [88]. Mesters *et al.* vermuteten, dass es durch Zugabe eines Metalls als Hydrierfunktion zum Zeolithen möglich sei, den desaktivierten

Alkylierungskatalysator bei Temperaturen größer 200 °C im Wasserstoffstrom zu regenerieren. Allerdings müsse der Wasserstoffdruck entsprechend hoch sein. Die Koksdeposite würden durch diese Behandlung zu kleinen Paraffinen gecrackt, die vom Katalysator desorbierten [89].

Ein ähnlicher Ansatz kommt von Weitkamp und Traa [40]: Da die Koksdeposite auf desaktivierten Alkylierungskatalysatoren als "soft coke" mit vorrangig aliphatischem Charakter klassifiziert würden, könne die Wasserstoffbehandlung solcher verkokter und edelmetallhaltiger Katalysatoren als bifunktionelles Hydrocracken langkettiger Alkane angesehen werden.

Van Broekhoven und D'Amico schließlich untersuchten die Regenerierung in einer Pilotanlage für einen Alkylierungsprozess (s. Bild 10) [90]. In dieser Anlage wurde ein Kreislaufreaktor mit Katalysatorfestbett verwendet. Die Aktivität der verkokten Katalysatoren, die bis zur Abnahme des Butenumsatzes in der Alkylierung verwendet wurden, soll durch Regenerierung in Wasserstoff bei 250 °C und 21 bar vollständig wiederhergestellt werden können. Allerdings wurden keine Aussagen zum verwendeten Katalysator gemacht, außer dass es sich um einen Feststoff handelt.




Obwohl in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen über die Regenerierung von in der Alkylierung verkokten Katalysatoren existieren, gibt es dennoch eine Vielzahl von in Patenten beschriebenen Prozessen, in denen die Regenerierung mit gasförmigem Wasserstoff bei erhöhter Temperatur Anwendung findet.

Bereits ab 1974 wurden hierzu Patente von Yang (Union Carbide Corporation) veröffentlicht [80,91]. Die Alkylierungsaktivität eines Zeolithkatalysators soll demzufolge über einen sehr langen Zeitraum bei kommerziell vielversprechendem Umsatz durch Einbau eines Metalls der Gruppe VIII in den Katalysator und periodische Behandlung des teilweise desaktiverten Katalysators mit gasförmigem Wasserstoff erhalten bleiben.

Weitere Unternehmen, die über Patente zur Alkylierung an Zeolithen und zur Regenerierung der Katalysatoren mit gasförmigem Wasserstoff verfügen, sind unter anderen:

- Mobil Oil Corporation [92],
- Akzo Nobel Inc. [93] und
- UOP LLC [94,95].

## 4.5.3 Crackmechanismen

Da angenommen wird, dass die Regenerierung unter Wasserstoff bei erhöhter Temperatur durch Cracken der Koksdeposite geschieht [40], ist es notwendig, zur Interpretation der erhaltenen Ergebnisse die möglichen Crackmechanismen zu kennen. Daher soll im Folgenden ein kurzer Überblick gegeben werden. Es gibt vier prinzipielle Mechanismen, die alle für das Cracken höherer Alkane in Frage kommen [96]. Diese sind:

- das ideale Hydrocracken,
- das katalytische Cracken,
- die Hydrogenolyse und
- das thermische Cracken.

Die Übergänge zwischen den Mechanismen sind fließend, es können Anteile von einem, zwei, drei oder sogar vier Mechanismen vorliegen. Unterschiede zwischen den Mechanismen sind bedingt durch die Art der Aktivierung des Kohlenwasserstoffs und äußern sich in der Produktzusammensetzung sowie im Koksaufbau auf dem Katalysator (s. Tabelle 1) [97].

Tabelle 1:	Art der Aktivierung sowie Selektivitätsmerkmale der reinen Crackmecha-
	nismen bei Einsatz eines höheren n-Alkans [97].

	Art der Aktivierung	Sekundär- spaltung	$C_1$ und $C_2$	Alkene	Aromaten und Koks
ideales Hydrocracken	bifunktionelle Katalysatoren	nein	Spuren	Spuren	nein
katalytisches Cracken	saure Katalysatoren	ја	wenig	ja	ja
Hydrogenolyse	Metall- katalysatoren	je nach Katalysator	ja	nein	nein
thermisches Cracken	Thermisch	ja	viel	ja	ja

# 4.5.3.1 Hydrocracken

Der Mechanismus des Hydrocrackens von Hexadecan wurde von Coonradt und Garwood beschrieben [98]. Hexadecan wird dabei an der Hydrierkomponente des Katalysators zu Hexadecenen dehydriert, die entstandenen Olefine werden an einem Säurezentrum protoniert. Diese Ionen können verschiedene Reaktionen eingehen: Zum einen können sie isomerisieren, zum anderen können sie unter Bildung eines Kations und eines Olefins  $\beta$ -Spaltungen eingehen. Durch Protonenabgabe können aus den Kationen wieder Olefine entstehen, diese können hydriert werden und als Paraffine vom Katalysator desorbieren.

Beim Hydrocracken von n-Dodecan an Pt/Ca-Y beginnt der Spaltumsatz bei *ca*. 250 °C exponentiell anzusteigen und erreicht bei *ca*. 300 °C den Wert 100 %. Bei geringen oder mittleren Umsätzen ist die Adsorption der höhermolekularen C<sub>16</sub>-Olefine gegenüber den kleineren durch Spaltung erzeugten Olefinen bevorzugt, daher erfolgt wenig Sekundärspaltung. Bei hohen Umsätzen hingegen wird die Konzentration der Hexadecene durch Spaltung stark verringert; es findet verstärkte Adsorption und Sekundärspaltung der primären Spaltprodukte statt [97].

Auch die Aktivität der Hydrierkomponente im Vergleich zur Aktivität der Säurezentren besitzt einen wesentlichen Einfluss auf den Anteil der Sekundärspaltung. Bei hoher Hydrieraktivität entstehen große Mengen Hexadecene, die bevorzugt an den Säurezentren adsorbiert werden. Das Hydrocracken ist durch die Aktivität der Säurezentren begrenzt. Sind demgegenüber die Reaktionen an den Säurezentren schneller und zersetzen die vorhandenen Hexadecene, können kleinere Olefine durch Sekundärspaltung gespalten werden, da freie Säurezentren vorhanden sind und da die durch Spaltung erzeugten Olefine an der Hydrierkomponente nicht schnell hydriert werden können. Eine Erniedrigung der Hydrieraktivität führt daher zum Übergang von der ideal bifunktionellen Katalyse (ideales Hydrocracken) zum katalytischen Cracken [97]. Dabei kann bei geringer Hydrieraktivität des Katalysators aus den adsorbierten Olefinen Koks entstehen [99].

Bei der Verwendung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe (< C<sub>7</sub>) bilden sich große Mengen von Methan und Ethan. Dies resultiert aus dem Übergang vom idealen Hydrocracken zur Hydrogenolyse. Zum idealen Hydrocracken von Alkanen an Pt/Ca-Y sind demzufolge Kohlenwasserstoffe mit mindestens 7 C-Atomen notwendig [97].

# 4.5.3.2 Katalytisches Cracken

Die klassische β-Spaltung von Kohlenwasserstoffen kann auch an sauren Katalysatoren ohne Hydrierfunktion ablaufen. Allerdings werden die Kationen hier nicht durch Dehydrierung und anschließende Protonierung erzeugt, sondern durch bimolekularen Hydridtransfer von einem Eduktmolekül an ein Carbokation [100]. An sauren Katalysatoren ist jedoch auch ein monomolekularer nichtklassischer Mechanismus möglich, bei dem die Spaltung von C-C- bzw. C-H-Bindungen protolytisch abläuft. Die Protonierung und die Spaltung erfolgen bei dem monomolekularen Mechanismus bevorzugt am höchstsubstituierten Kohlenstoffatom [101].

Die Produktverteilung beim katalytischen Cracken hängt von der relativen Beteiligung dieser beiden Mechanismen ab. Findet der Großteil des Crackens über den bimolekularen Mechanismus mit  $\beta$ -Spaltung statt, so werden hohe Ausbeuten verzweigter Produkte erhalten. Dominiert hingegen das monomolekulare Cracken, so werden n-Paraffine, Methan, Ethan und sogar Ethen und Wasserstoff erzeugt [100].

Dies ermöglicht es, die Beteiligung der beiden Mechanismen über das *CMR* (Cracking Mechanism Ratio) abzuschätzen (Gleichung 4.1) [102]:

$$CMR = \frac{Y(C_1) + \sum Y(C_2)}{Y(i - C_4)}$$
(4.1)

Beim katalytischen Cracken entsteht, wie bereits oben erwähnt, Koks auf dem Katalysator. Es wird angenommen, dass die Bildung dieser Deposite von Olefinen ausgehend startet. Kurzkettige Alkene können durch elementare Reaktionsschritte, wie Protonierung, Deprotonierung, Alkylierung, Isomerisierung, Hydridtransfer und Ringschluss zu Makromolekülen werden, die nicht mehr aus den Käfigen des Zeolithen diffundieren können [103].

# 4.5.3.3 Hydrogenolyse

Während das Hydrocracken an bifunktionellen Katalysatoren über einen Mechanismus abläuft, der Kationen beinhaltet, wird die Hydrogenolyse an Metallen im Allgemeinen so interpretiert, dass adsorbierte Kohlenwasserstoffradikale als Intermediate auftreten. Die Initiierungsreaktion ist vermutlich die Chemisorption von Kohlenwasserstoffen unter Wasserstoffabspaltung. Diese wasserstoffarme Oberflächenspezies erfährt die Spaltung einer C-C-Bindung, wird anschließend hydriert und dann desorbiert [104].

Es wurde vielfach beobachtet, dass die Hydrogenolyse an geträgerten Metallkatalysatoren negativer Ordnung bezüglich Wasserstoff ist [105]. Bond beobachtete, dass bei Erhöhung des Wasserstoffdrucks und konstanter Temperatur die Geschwindigkeit der Hydrogenolyse von Ethan zunächst zunimmt, ein Maximum durchläuft und schließlich abnimmt [106]. Unter der Annahme, dass der langsame Reaktionsschritt ein Wasserstoffatom beinhaltet, kann zunächst folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$r_{\rm h} = k \theta_{\rm A} \theta_{\rm H} \tag{4.2}$$

( $r_h$ : Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrogenolyse, k: Geschwindigkeitskonstante,  $\theta_A$ : Bedeckungsgrad mit der aktiven Form des Alkans,  $\theta_H$ : Bedeckungsgrad mit Wasserstoff)

Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit wird erreicht, wenn die Bedeckungsgrade gleich groß sind. Dass dies für Ethan bei geringen Wasserstoffdrücken  $(p = 0,1 \text{ bar}, \text{ bei } T = 335 \text{ °C}, \text{Pt/Al}_2\text{O}_3)$  der Fall ist, impliziert, dass die reaktive Form der Alkane leicht wieder mit Wasserstoff rekombiniert oder dass die Wasserstoffabspaltung zur Bildung der aktiven Form des Alkans nicht sehr bevorzugt ist. Mit Zunahme der Kettenlänge des Alkans wird die Wasserstoffabspaltung einfacher, dadurch verschiebt sich die Position des Geschwindigkeitsmaximums zu höheren Wasserstoffdrücken. Bei Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Maximum auch zu höheren Wasserstoffdrücken, da die Chemisorption von Wasserstoff exotherm ist.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

#### 5.1.1 Ionenaustausch

Die Präparation des La-X-Katalysators erfolgte durch mehrmaligen lonenaustausch mit Zwischencalcinierung ausgehend von Zeolith Na-X (Köstrolith 13XP-TR, Chemiewerk Bad Köstritz GmbH): 20 g des Zeoliths Na-X wurden in 250 cm<sup>3</sup> einer wässrigen 0,1-molaren La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung suspendiert, und die Suspension wurde unter Rühren 2 h auf 70 °C erhitzt. Der Feststoff wurde abfiltriert (Präparationsstatus A) und erneut bei identischen Bedingungen mit einer 0,1-molaren La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung behandelt. Anschließend wurde abfiltriert und mit Wasser nitratfrei gewaschen (Präparationsstatus B). Das so erhaltene Material wurde zunächst 16 h bei 100 °C getrocknet und danach bei 400 °C in Luft calciniert. Hierfür wurde der zweimal mit Lanthannitrat-Lösung behandelte Zeolith in einem Ofen im Luftstrom (ca. 50 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) mit einer Aufheizrate von 3 K·min<sup>-1</sup> auf 400 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde 1 h gehalten, bevor wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Nach der Calcinierung wurde der Zeolith im Exsikkator über einer gesättigten Calciumnitratlösung hydratisiert (Präparationsstatus C). Anschließend wurde zweimal ein Ionenaustausch mit 250 cm<sup>3</sup> einer wässrigen 0,5-molaren NH₄NO<sub>3</sub>-Lösung (70 °C, 2 h) durchgeführt (Präparationsstatus D) und danach einmal mit 250 cm<sup>3</sup> einer 0,1-molaren La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung (70 °C, 2 h)(Endprodukt Katalysator La-X).

## 5.1.2 Charakterisierung der Materialien

Für die chemische Analyse der Materialien wurden *ca*. 100 mg der Proben mit Hilfe eines Lithiummetaborataufschlusses in eine wasserlösliche Form überführt. Die chemische Zusammensetzung wurde durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) an einem Perkin Elmer Plasma 400-Spektrometer ermittelt.

Der Wassergehalt der Materialien wurde durch Thermogravimetrie an einem Perkin Elmer TGA-7-Analysator bestimmt. Hierbei wurden die Proben im Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> auf 600 °C erhitzt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Siemens D5000-Diffraktometer unter Verwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung aufgenommen.

Die festkörper-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Bruker MSL 400-Spektrometer durchgeführt. Es wurden Resonanzfrequenzen von 400,13 MHz für <sup>1</sup>H-MAS-NMR-, 104,3 MHz für <sup>27</sup>Al-MAS-NMR- und 79,5 MHz für <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Untersuchungen verwendet.

Die Säurezentren der Katalysatoren wurden darüber hinaus mittels Infrarotspektroskopie charakterisiert. Hierfür wurde eine Apparatur bestehend aus einem FTIR-Spektrometer Vector 22 der Firma Bruker, einer IR-Messzelle mit Ofen und Zellkörper und einer Vakuumperipherie mit Drehschieber- und Turbomolekularpumpe, verwendet [107]. Die Proben wurden in einer Kugelmühle zerkleinert, zwischen zwei Metallplatten zu dünnen Scheiben ("selbsttragender Pressling") gepresst und auf eine Größe von *ca*. b = 10,5 mm x l = 20 mm zugeschnitten. Diese Presslinge wurden in den Probenhalter der IR-Messzelle eingesetzt und unter Vakuum ( $p \le 10^{-8}$ bar) im Ofen der Messzelle bei verschiedenen Temperaturen  $T \ge 200$  °C getrocknet (in 2,5 h von Raumtemperatur auf *T*, bei *T* für 8 h, in 2,5 h auf 200 °C). Daraufhin wurde im Zellkörper bei 80 °C das Spektrum der Probe aufgenommen (spektrale Auflösung: 2 cm<sup>-1</sup>, Messbereich: 7800 bis 1250 cm<sup>-1</sup>, 128 Interferogramme wurden akkumuliert und einer Fouriertransformation unterzogen). Vor jeder Messung wurde eine Leerkanalmessung durchgeführt, für die der Pressling aus dem Strahlengang entfernt wurde, und das Signal der Leerkanalmessung wurde automatisch vom Probensignal abgezogen.

Als Sondenmolekül wurde bei 200 °C im Ofen für 30 Minuten Pyridin adsorbiert  $(p_{Pyridin} = 3,4\cdot10^{-3} \text{ bar})$ . Zur Entfernung von überschüssigem und physisorbiertem Pyridin wurde bei 200 °C für eine Stunde evakuiert; daraufhin wurde erneut ein Spektrum aufgenommen. Zur quantitativen Bestimmung der Konzentration der Säurezentren wurden in den Differenzspektren die Bande bei 1540 cm<sup>-1</sup> (Fläche  $A_{BS}$  der Brønsted-Säurezentren) sowie die Banden bei 1455 cm<sup>-1</sup> und bei 1445 cm<sup>-1</sup> (Fläche  $A_{LS}$  der Lewis-Säurezentren) integriert. Aus den erhaltenen Flächen wurde dann unter Verwendung einer modifizierten Form des Lambert-Beerschen Gesetzes die Konzentrationen der Brønsted- ( $c_{BS}$ ) (Gleichung 5-1) bzw. der Lewis-

Säurezentren ( $c_{LS}$ ) (Gleichung 5-2) berechnet. Als Extinktionskoeffizienten ( $\varepsilon$ ) wurden die von Emeis [108] publizierten Daten verwendet.

$$c_{\rm BS} = A_{\rm BS} \cdot \frac{l \cdot b}{\varepsilon_{\rm BS} \cdot m_{\rm tr.}}$$
(5-1)

$$\boldsymbol{c}_{\text{LS}} = \boldsymbol{A}_{\text{LS}} \cdot \frac{l \cdot \boldsymbol{b}}{\varepsilon_{\text{LS}} \cdot \boldsymbol{m}_{\text{tr.}}}$$
(5-2)

(*m*tr.: Trockenmasse des Presslings)

## 5.1.3 Herstellung der edelmetallhaltigen Katalysatoren

Zum Einbringen des Palladiums bzw. des Platins wurde der wie oben beschrieben erhaltene Zeolith La-X in destilliertem Wasser ( $V_{H_2O}/m_{Zeolith} = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) suspendiert. Die benötigte Masse an Tetramminpalladium(II)chlorid bzw. Tetramminplatin(II)chlorid wurde in der gleichen Wassermenge gelöst und langsam über einen Zeitraum von 4 h unter starkem Rühren bei Raumtemperatur zur Suspension zugetropft. Anschließend wurde 24 h gerührt. Dann wurde abfiltriert, und der Feststoff wurde mit Wasser chloridfrei gewaschen.

Die Dispersion des Edelmetalls auf dem Katalysator ist abhängig von den Reduktionsbedingungen. Eine hohe Dispersion wurde angestrebt, indem der Katalysator zunächst im Luftstrom (50 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) mit einer Heizrate von 2 K·min<sup>-1</sup> auf 300 °C erhitzt wurde, um den Edelmetallkomplex zu zerstören. Diese Temperatur wurde für 16 h gehalten, bevor der Katalysator nach zehnminütigem Spülen mit Stickstoff im Wasserstoffstrom (50 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) für 4 h bei 300 °C behandelt wurde. Sollte eine niedrige Dispersion erreicht werden, so wurde auf die Vorbehandlung des Katalysators bei 300 °C im Luftstrom verzichtet, und das Edelmetall wurde direkt mit Wasserstoff reduziert.

## 5.2 Durchführung und Auswertung der katalytischen Experimente

### 5.2.1 Versuchsapparaturen

Für die Experimente zur Alkylierung wurde die in Bild 11 dargestellte Apparatur verwendet [109]. Wesentliche Bestandteile sind die Vorratsgefäße, der Massendurchflussregler (Flomega, Brooks), der CSTR (50 cm<sup>3</sup>, Microclave, Autoclave



Engineers Co.) mit stationärem Katalysatorkorb und die Analytikeinheit inklusive Gaschromatograph.

Bild 11: Fließbild der Apparatur für die Alkylierung im CSTR.

Die Regenerierung der Katalysatoren erfolgte zum einen in einer Hochdruckapparatur mit Festbettreaktor. Zum anderen wurden verkokte Katalysatoren in einer IR-Druckzelle regeneriert, und die Koksdeposite wurden dabei *in-situ* infrarotspektroskopisch charakterisiert.

Die Experimente zur Regenerierung im Festbettreaktor wurden in der in Bild 12 dargestellten Apparatur durchgeführt. Wesentliche Bestandteile dieser Anlage sind der Massendurchflussregler (Brooks), der für Temperaturen bis zu 400 °C bei Drücken bis zu 115 bar ausgelegte Festbettreaktor und die Analytikeinheit inklusive Gaschromatograph.



Bild 12: Fließbild der Apparatur für die Regenerierung im Festbettreaktor.

Für die Charakterisierung der Koksdeposite *in-situ* mittels FTIR-Spektroskopie wurde die in Bild 13 dargestellte IR-Druckzelle verwendet (High Low Pressure Infrared Reactor, ISRI). Sie ist für Drücke bis 30 bar und Temperaturen bis 450 °C ausgelegt und besteht aus drei Metallscheiben mit mehreren Anschlüssen. Die innere Scheibe beinhaltet den Probenhalter, hier wird der selbsttragende Pressling installiert. Durch ein Thermoelement kann die Temperatur des Probenhalters gemessen und mit den Heizpatronen gesteuert werden. Zwischen dem Probenhalter und dem Zellmantel befindet sich ein Spalt, der nur durch kleine Halterungen überbrückt wird. Der Zellmantel steht in direktem Kontakt mit den äußeren Scheiben, die Dichtung zwischen der inneren und den äußeren Scheiben erfolgt über konventionelle Dichtringe aus Viton.

Die äußeren Scheiben beinhalten die CaF<sub>2</sub>-Fenster und können durch eine beliebig wählbare Kühlflüssigkeit den entsprechenden Bedingungen gemäß gekühlt werden. Ein Thermoelement führt direkt zur Probe, um die Temperatur des selbsttragenden Presslings zu überprüfen. Durch jeweils zwei Gasanschlüsse können Gase über die Probe geleitet werden. Die Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer (Vektor 22, Bruker) aufgenommen.



Bild 13: IR-Druckzelle für die Regenerierung mit spektroskopischer Charakterisierung der Koksdeposite *in-situ*.

## 5.2.2 Analytik

Für die Analyse der bei den katalytischen Experimenten aus dem Produktstrom entnommenen Proben standen je nach Anlage verschiedene Gaschromatographen zur Verfügung. Bei den Experimenten zur Alkylierung erfolgte die chromatographische Trennung an einem Gaschromatograph 6890 (Agilent), bei der Regenerierung an einem Gaschromatograph HP 5890 (Hewlett Packard). Die Trennbedingungen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Die Zuordnung der Retentionszeiten (s. Anhang) erfolgte durch Koinjektion von Vergleichssubstanzen, durch mit Gaschromatographie gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS) sowie durch Vergleich mit vom Säulenhersteller bereitgestellten Chromatogrammen [110]. Die für die Auswertung notwendigen FID-Faktoren der jeweiligen Substanzen wurden dem "Handbuch der Gaschromatographie" [111] entnommen.

	Alkylierung	Regenerierung
Kapillarsäule	Petrocol (Supelco)	PONA (SGE)
Länge	100 m	50 m
Innendurchmesser	0,25 mm	0,20 mm
Filmdicke	0,5 µm	0,5 µm
Trägergas	Wasserstoff	Wasserstoff
Säulenfluss	1 cm <sup>3</sup> ⋅min <sup>-1</sup>	(temperaturabhängig)
Säulenvordruck	(temperaturabhängig)	2,8 bar
Splitverhältnis	15 : 1	20 : 1
Injektortemperatur	280 °C	225 °C
Detektortemperatur	300 °C	250 °C
Temperaturprogramm	50 °C für 20 min, mit 10 K·min <sup>₋1</sup> auf 300 °C, 5 min bei 300 °C	35 °C für 15 min, mit 3,1 K·min <sup>-1</sup> auf 100 °C, mit 15 K·min <sup>-1</sup> auf 250 °C, 2 min bei 250 °C

Tahelle 2 <sup>.</sup>	Redingungen der	chromatographischen	Trennung
$I a u \in \mathbb{Z}$ .	Deulingungen dei	Chilomatographischen	riennung.

# 5.2.3 Durchführung der Messungen

Die wie oben beschrieben hergestellten pulverförmigen Katalysatoren wurden nach dem Edelmetallionenaustausch bzw. nach dem letzten Ionenaustauschschritt mit einem Pressdruck von 1600 bar zu Tabletten gepresst. Diese wurden vorsichtig in einem Mörser zerkleinert, und die Kornfraktion von 0,63 bis 0,40 mm wurde ausgesiebt und verwendet. Der Katalysator wurde in einem Festbettreaktor aus Glas wie oben beschrieben (Kap. 5.1.3) zur Zerstörung des Edelmetallkomplexes bzw. zur Reduzierung des Edelmetalls mit Luft und anschließend mit Wasserstoff behandelt.

Falls später nicht anders erwähnt, wurden die Katalysatoren direkt nach diesem Aktivierungsschritt, in dem gleichzeitig auch die Säurezentrenkonzentration und der Wassergehalt des Katalysators eingestellt wurden, möglichst schnell in den Reaktor für die Alkylierung überführt und dort für 16 h bei 135 °C mit Stickstoff gespült (20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>). Der Katalysator wurde dafür in den Katalysatorkorb des CSTR befüllt. Der Katalysatorkorb wurde benutzt, da zum einen der Katalysator nach der Alkylierung in einem Festbettreaktor regeneriert werden sollte, was bei dem im CSTR

zermahlenen pulverförmigen Katalysator zu einem hohen Druckverlust geführt hätte, zum anderen, um das Verstopfen der aus dem CSTR führenden Rohrleitung zu verhindern.

Vor dem Beginn der Alkylierung wurde der Reaktor auf 75 °C abgekühlt und mit 20 g flüssigem Isobutan befüllt. Das im Vorratsgefäß vorbereitete und unter Stickstoffdruck stehende Gemisch aus Isobutan (Air Liquide GmbH, 99,5 Vol.-%) und 1-Buten (Linde AG, 99,5 Vol.-%)( $\dot{n}_{Isobutan}/\dot{n}_{1-Buten} = 9$ ) wurde mit Hilfe des MFC in den Reaktor dosiert. Die typischen Reaktionsparameter sind in Tabelle 3 dargestellt, die Definition der *WHSV* ist in Gleichung 5-3 gezeigt. Das Produktgemisch wurde vollständig verdampft und gaschromatographisch analysiert.

WHSV	0,5 h <sup>-1</sup>
m <sub>Kat.</sub>	1 g
$\mathcal{T}_{Reaktion}$	75 °C
<b>P</b> Reaktion	20 bar
Rührergeschwindigkeit	1800 U⋅min⁻¹

Tabelle 3: Typische Reaktionsparameter.

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{\text{Buten,ein}}}{m_{\text{Kat.}}}$$
(5-3)

Nach dem Verstreichen der durch die Leitung zwischen dem MFC und dem Reaktor verursachten Totzeit wurde die gaschromatographische Analyse gestartet. Aufgrund der Dauer der Produktanalyse konnte jede Stunde eine Probe analysiert werden. Zum Beenden der Reaktion wurde der Reaktor entspannt, und das Reaktionsvolumen wurde für 30 min mit Stickstoff (50 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) gespült. Daraufhin wurde der verkokte Katalysator entnommen und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für die Regenerierung im Festbettreaktor wurde der verkokte Katalysator in den Festbettreaktor befüllt, wobei die Kontaktzeit mit der Luft möglichst gering gehalten wurde. Die Apparatur wurde mit Stickstoff auf Dichtheit bei Regenerierungsdruck geprüft. Anschließend wurden der jeweilige Wasserstoffdruck und ein Volumenstrom von 40 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> eingestellt, und das Temperaturprogramm für die Regenerierung

wurde gestartet. Hierbei wurde die Reaktortemperatur mit einer Heizrate von 100 K·h<sup>-1</sup> auf die gewünschte Regenerierungsendtemperatur erhöht, die dann bis zum Erreichen einer Regenerierungsgesamtdauer von 7,75 h konstant gehalten wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, entspannt, und der regenerierte Katalysator wurde entnommen. Während der Regenerierung wurden die Produktgase gaschromatographisch untersucht, auch hier konnte jede Stunde eine Probe analysiert werden.

Für die Regenerierung in der IR-Druckzelle wurde der verkokte Katalysator in einer Kugelmühle zermahlen und zu einem selbsttragenden Pressling gepresst (d = 1.3 cm, m = 10-20 mg). Dieser wurde in die IR-Zelle eingebaut und für ca. 16 h mit Wasserstoff bei 75 °C gespült (40 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>), um den Großteil des adsorbierten Wassers zu entfernen. Durch diese Behandlung wurde keine sichtbare Veränderung der Banden der Koksdeposite verursacht. Dann wurden der jeweilige Wasserstoffdruck und -volumenstrom (40 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>) eingestellt, und die Temperaturrampe für die Regenerierung wurde gestartet. Es wurde analog zur Regenerierung im Festbettreaktor mit 100 K·h<sup>-1</sup> auf die Regenerierungsendtemperatur erhitzt. Diese Temperatur wurde für die gleiche Dauer gehalten wie bei der Regenerierung im Festbettreaktor; da jedoch das Temperaturprogramm bereits bei 75 °C begann (im Vergleich zu 25 °C im Festbettreaktor), verringerte sich die Gesamtdauer der Regenerierung auf 7.25 h. Im Verlauf dieser Zeit wurde alle 5 min ein Infrarotspektrum des Katalysators aufgenommen (spektrale Auflösung: 2 cm<sup>-1</sup>, Messbereich: 4000 bis 1250 cm<sup>-1</sup>, 64 Interferogramme wurden akkumuliert und einer Fouriertransformation unterzogen).

Da es aufgrund der Zellengestaltung bei der Hochdruckzelle nicht möglich ist, vor jedem aufzunehmendem Spektrum ein Leerkanalspektrum zu messen, wurden die Spektren nachbearbeitet. Dies war nötig, da sich im Verlauf des Experiments der Anteil des Wassers in der im Probengang des Spektrometers befindlichen Luft änderte. Zur Nachbearbeitung wurden vom Spektrum mit einem Korrekturfaktor multiplizierte Banden des gasförmigen Wassers subtrahiert. Um die Spektren besser dreidimensional darstellen zu können, wurde darüber hinaus eine Grundlinienkorrektur durchgeführt.

#### 5.2.4 Auswertung

Die Auswertung der katalytischen Experimente erfolgte aus den Ergebnissen der Gaschromatographie. Da ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet wurde, konnte aus den erhaltenen Signalflächen der jeweiligen Substanzen unter Verwendung eines Korrekturfaktors die relative Masse der Substanz, bezogen auf einen Standard (Benzol), berechnet werden. Der Korrekturfaktor ist wie folgt definiert:

$$f_{i} = \frac{m_{i}A_{st.}}{m_{st.}A_{i}}$$
(5-4)

Dabei sind  $f_i$  der Korrekturfaktor, *m* die Masse und *A* die Signalfläche des Standards st. bzw. der jeweiligen Komponente i.

Die Berechnung der Zusammensetzung des Produktgemischs erfolgte unter Anwendung der Methode der Normierung auf 100 % [111]. Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Methode sind, dass die gesamte Probe vom Detektor korrekt detektiert wird sowie dass alle Korrekturfaktoren bekannt sind. Unter diesen Voraussetzungen wird der Anteil der Einzelkomponente berechnet nach:

$$X_{i} = \frac{A_{i}f_{i}}{\sum_{i=1}^{n}A_{i}f_{i}}$$
(5-5)

(*x*<sub>i</sub>: Anteil der Komponente i / Ma.-%)

Für die Berechnung des Umsatzes wurde die Doppelbindungsisomerisierung nicht berücksichtigt. Die Berechnung des Umsatzes  $X_{Buten}$  erfolgte daher nach der Gleichung:

$$X_{\text{Butene}} = \frac{X_{\text{Butene,ein}} - X_{\text{Butene,aus}}}{X_{\text{Butene,ein}}}$$
(5-6)

Aufgrund des Verweilzeitverhaltens des Reaktors würde die Verwendung exakt dieser Gleichung zu falschen Ergebnissen führen: Zu Beginn der Reaktion ist durch Start der Zugabe des Eduktgemischs die Konzentration von 1-Buten durch das vorgelegte Isobutan auch ohne Reaktion im Reaktor noch sehr gering; diese Konzentration wird gaschromatographisch detektiert und würde so Umsatz vortäuschen. Deshalb wird anstelle von  $x_{i,ein}$  der theoretisch berechnete Butenanteil im Reaktor verwendet. Dieser wird folgendermaßen berechnet:

$$\boldsymbol{x}_{\text{Buten}} = \left(1 - \boldsymbol{e}^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}\right) \cdot \boldsymbol{x}_{\text{Buten,Eduktgemisch}}$$
(5-7)

 $\tau$  berechnet sich nach:

$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktion}}}{\dot{V}_{\text{Eduktgemisch}}}$$
(5-8)

### 5.3 Charakterisierung der Koksdeposite

### 5.3.1 Elementaranalyse

Der Kohlenstoffgehalt der verkokten sowie der regenerierten Katalysatoren wurde mittels CHN-Analyse an einem Elementar Vario EL Elementar-Analysator bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt ist jeweils bezogen auf den feuchten (über gesättigter Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung gelagerten) und mit Koks beladenen Katalysator. Das  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnis des Kokses wurde durch Kombination der durch Thermogravimetrie (Setaram TG DTA 92) und durch CHN-Analyse bestimmten Werte ermittelt (Bild 14). Dabei war die Endtemperatur sowohl der CHN-Analyse als auch der Thermogravimetrie 950 °C. Die Heizrate der Thermogravimetrie betrug 20 K·min<sup>-1</sup>.

Aus der Differenz des Gesamtmassenverlustes bei Erhitzen in Luft und dem durch CHN-Analyse bestimmten Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil kann der Anteil an in Form von Wasser adsorbiertem Sauerstoff bestimmt werden. Durch Kenntnis dieses Anteils kann der durch CHN-Analyse bestimmte Wasserstoffanteil aufgeteilt werden in den Anteil von Wasserstoff, der in Form von Wasser auf dem Katalysator adsorbiert ist, und den für die Bestimmung des  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisses des Kokses wichtigen Anteil von Wasserstoff, der in Form von organischem Wasserstoff als Koks auf dem Katalysator vorliegt. Diese Bestimmungsmethode wurde durch Analyse eines Gemischs aus Zeolith X und Anthracen überprüft: Das  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnis von Anthracen beträgt 0,71, bestimmt wurde ein Verhältnis von 0,63.



Bild 14: Beispiel für die Bestimmung des  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisses des Kokses.

Zur weiteren Überprüfung der Bestimmungsmethode wurde der Wassergehalt eines unverkokten Katalysators La-X zum einen durch TGA bestimmt (29,3 Ma.-%), zum anderen aus dem durch CHN-Analyse bestimmten Wasserstoffgehalt berechnet (28,5 Ma.-%).

# 5.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Perkin Elmer Lambda 16-Spektrometer mit Photometerkugel durchgeführt. Die zu vermessenden Proben wurden zermahlen, in eine Küvette mit einer Dicke von 1 mm gefüllt, und es wurden Remissionsspektren aufgenommen (spektrale Auflösung: 1 nm, Messbereich: 650 bis 190 nm, 480 nm·min<sup>-1</sup>). Diese Remissionsspektren geben in guter Näherung die Gestalt des Absorptionsspektrums wieder [112].

# 5.3.3 FTIR-Spektroskopie

Es wurden FTIR-spektroskopische Untersuchungen der Katalysatoren nach der Regenerierung im Festbettreaktor durchgeführt. Hierfür wurden die regenerierten Katalysatoren wie oben beschrieben zu selbsttragenden Presslingen gepresst, in die FTIR-Zelle überführt und dort vor der spektroskopischen Untersuchung für 8 h bei 200 °C getrocknet, um den Großteil des adsorbierten Wassers zu entfernen. Daraufhin wurde im Zellkörper bei 80 °C das Spektrum der Probe aufgenommen (spektrale Auflösung: 2 cm<sup>-1</sup>, Messbereich: 7800 bis 1250 cm<sup>-1</sup>, 128 Interferogramme wurden akkumuliert und einer Fouriertransformation unterzogen). Vor jeder Messung wurde eine Leerkanalmessung durchgeführt, und das Signal der Leerkanalmessung wurde automatisch vom Probensignal abgezogen. Es wurde eine Grundlinienkorrektur durchgeführt.

## 5.3.4 NMR-Spektroskopie

Die festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Bruker MSL 400-Spektrometer durchgeführt. Es wurde eine Resonanzfrequenz von 100,63 MHz für <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Untersuchungen verwendet.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

#### 6.1 Charakterisierung des Katalysators

Der verwendete Katalysator La-X wurde, wie im Experimentalteil beschrieben, durch mehrfachen Ionenaustausch mit Zwischencalcinierung ausgehend von Zeolith Na-X hergestellt. Zwischen den einzelnen Modifizierungsschritten wurden Proben entnommen und charakterisiert (s. Tabelle 4).

	Bezeichnung/Präparationsstatus
Zeolith Na-X	Na-X
nach dem ersten La <sup>3+</sup> -Ionenaustausch	A
nach dem zweiten La <sup>3+</sup> -Ionenaustausch	В
nach der Zwischencalcinierung	C
nach zweimaligem NH4 <sup>+</sup> -Ionenaustausch	D
nach dem dritten La <sup>3+</sup> -Ionenaustausch	La-X

Alle Proben zeigten bei der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung ein  $n_{\rm Si}/n_{\rm Al}$ -Verhältnis von 1,3. Wie in Bild 15 dargestellt, wurde durch den zweimaligen lonenaustausch mit La<sup>3+</sup> ein Austauschgrad von *ca.* 80 % erreicht  $(3n_{\rm La}/n_{\rm Al} \approx 0.8)$ . Dieser Austauschgrad ist konsistent mit dem Natriumgehalt des Zeoliths  $(n_{\rm Na}/n_{\rm Al} \approx 0.2)$ . Um einen höheren Austauschgrad zu erreichen, wurde der Zeolith bei 400 °C zwischencalciniert. Unter diesen Bedingungen wird die Hydrathülle des Lanthans entfernt, und die Migration der Lanthankationen in die Sodalithkäfige wird ermöglicht [8]. Die dort vorhandenen Natriumionen können in die Superkäfige wandern und durch zweimaligen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionenaustausch entfernt werden. Durch den dritten Ionenaustausch mit La<sup>3+</sup> wurden Lanthanaustauschgrade von *ca.* 99 % erreicht. Der durch Thermogravimetrie ermittelte Wassergehalt der Materialien bezogen auf die Trockenmasse nimmt im Verlauf der Katalysatorpräparation leicht ab; der Zeolith Na-X hat einen Wassergehalt von *ca.* 31 %, der Katalysator La-X von *ca.* 28 %. Dies ist möglicherweise ein erstes Indiz für eine geringfügige Dealuminierung des Zeolithgerüsts.



Bild 15: Lanthan- bzw. Natriumgehalt zum jeweiligen Präparationsstatus (s. Tabelle 4 zur Erklärung).

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen beobachtet man eine wesentliche Abnahme der Reflexintensitäten nach dem Ionenaustausch mit La<sup>3+</sup> sowie nach der Zwischencalcinierung (s. Bild 16). Diese Abnahme wird durch die von Lanthan verursachte stärkere Streuung der Röntgenstrahlung verursacht [113]. Es ist daher nicht möglich, eine eventuell durch die Ionenaustauschschritte bzw. durch den Calcinierungsschritt verursachte Abnahme der Kristallinität des Materials durch Röntgenpulverdiffraktometrie zu beobachten.

In Bild 17 sind die <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektren der Materialien zum jeweiligen Präparationsstatus dargestellt. Bei allen Spektren ist die Intensität des Signals bei *ca*. 56 ppm, das tetraedrisch koordiniertem Gitteraluminium zugeordnet wird [4], am größten. Nach dem ersten Ionenaustauschschritt (Präparatiosstatus A) wird darüber hinaus ein weiteres Signal bei *ca*. 40 ppm beobachtet. Dieses Signal wird durch die Verzerrung der AlO<sub>4</sub>-Tetraeder durch Lanthankationen verursacht [114]. Mit dem im Verlauf der Präparationsschritte zunehmenden Lanthangehalt nimmt die Intensität dieses Signals zu. Nach der Zwischencalcinierung tritt außerdem ein Signal von geringer Intensität bei *ca*. 0 ppm auf, welches Extragerüstaluminium zugeordnet wird.



Bild 16: Röntgenpulverdiffraktogramme zum jeweiligen Präparationsstatus (s. Tabelle 4 zur Erklärung).



Bild 17: <sup>27</sup>AI-MAS-NMR-Spektren zum jeweiligen Präparationsstatus (s. Tabelle 4 zur Erklärung).

In Bild 18 sind die <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren des Ausgangsmaterials Na-X und des Katalysators La-X dargestellt. Durch die Modifizierungsschritte verschiebt sich, wie bereits von Chao und Chern beobachtet [115], die Lage der Signale zu höheren chemischen Verschiebungen. Dies wird durch die Verzerrung der Si-O-T-Bindung (T = Si oder AI) durch die La-Ionen verursacht. Unter Verwendung der Berechnungsmethode nach Engelhardt [116] wurden Gerüst- $n_{Si}/n_{AI}$ -Verhältnisse von 1,21 für Na-X und von 1,28 für La-X berechnet. Diese Zunahme des Gerüst- $n_{Si}/n_{AI}$ -Verhältnisses zusammen mit der Beobachtung von Extragerüstaluminium im <sup>27</sup>AI-MAS-NMR-Spektrum zeigt, dass das Zeolithgerüst durch die Modifizierung in geringem Maße dealuminiert wird.



Bild 18: <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren von Na-X und La-X.

Das <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum der bei 300 °C getrockneten Probe La-X ist in Bild 19 dargestellt. Durch Simulation wurden fünf Signale ermittelt, aus denen sich das Spektrum zusammensetzt. Bei einer chemischen Verschiebung von 1,8 ppm werden die Silanolgruppen beobachtet, bei 2,9 ppm Hydroxylgruppen an Extra-Gerüst-Aluminium, bei 4,0 und 5,5 ppm Brücken-OH-Gruppen in den Superkäfigen bzw. Sodalitheinheiten und bei 6,5 ppm LaOH-Gruppen [117,118].



Bild 19: <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum von La-X.

Das FTIR-Spektrum des La-X-Katalysators nach Trocknung bei T = 300 °C ist in Bild 20 dargestellt (A). Die Bande bei 3745 cm<sup>-1</sup> wird nicht-sauren terminalen Silanolgruppen zugeordnet. Die Banden bei 3640 cm<sup>-1</sup> und 3600 cm<sup>-1</sup> stammen von OH-Streckschwingungen der Brønsted-Säurezentren [119], wobei die unterschiedlichen Wellenzahlen durch unterschiedlich Positionen der Säurezentren im Zeolithgerüst (in den Superkäfigen bzw. in den Sodalithkäfigen [118]) verursacht werden. Die Bande bei 3515 cm<sup>-1</sup> stammt von der Streckschwingung von Hydroxylgruppen, die direkt mit den Lanthankationen assoziiert sind [47,120]. Das Spektrum nach Pyridinadsorption ist ebenfalls in Bild 20 dargestellt (B). Die Bande bei 1540 cm<sup>-1</sup> wird an Brønsted-Säurezentren gebundenem Pyridin zugeordnet, die Banden bei 1455 cm<sup>-1</sup> und 1445 cm<sup>-1</sup> werden von an Lewis-Säurezentren gebundenem Pyridin verursacht, wobei die Bande bei 1455 cm<sup>-1</sup> durch Interaktion von Pyridin mit den Lanthankationen verursacht wird [121]. Die OH-Schwingungen der Brønsted-Säurezentren sind nach Pyridinadsorption nicht mehr beobachtbar; die Bande bei 3650 cm<sup>-1</sup> wird vermutlich durch OH-Gruppen an Extra-Gerüst-Aluminium verursacht [122] und wird im Spektrum A vermutlich von der Bande der Säurezentren bei 3640 cm<sup>-1</sup> verdeckt.



Bild 20: IR-Spektren von La-X nach Trocknung bei 300 °C (A) und nach anschließender Pyridinadsorption (B).

## 6.2 Alkylierung von Isobutan mit 1-Buten

### 6.2.1 Einfluss der Aktivierungsbedingungen

Um die Aktivität der regenerierten Katalysatoren unter definierten Bedingungen verlässlich ermitteln zu können, wurde zunächst der Einfluss der Aktivierungsbedingungen untersucht. Hierfür wurde der Katalysator 0,4Pt/La-X, wie im Experimentalteil beschrieben, nach dem Edelmetallaustausch bei 300 °C mit Luft und danach mit Wasserstoff behandelt. Daraufhin wurde der Katalysator über gesättigter Calciumnitratlösung befeuchtet, bei verschiedenen Temperaturen in der IR-Zelle unter Vakuum getrocknet (in 2 h 30 min von 80 °C auf *T*, dann für 6 h bei *T*, *p* < 10<sup>-8</sup> bar) und mittels IR-Spektroskopie charakterisiert.

Beobachtet man die Schwingungen der Hydroxylgruppen des Katalysators nach Trocknung bei verschiedenen Temperaturen (s. Bild 21), sieht man nach Trocknung bei 200 °C eine deutlich stärkere Absorption im Wellenzahlbereich zwischen 3800 und 3400 cm<sup>-1</sup> als nach Trocknung bei 300 bzw. 400 °C. Dies wird durch die Überlagerung der Schwingungen der Hydroxylgruppen des Katalysators mit den Schwingungen des adsorbierten Wassers verursacht [123]; das adsorbierte Wasser kann durch sechsstündige Trocknung bei 200 °C nicht vollständig vom Katalysator entfernt werden. Die Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Brønsted-Säurezentren bei 3600 und 3640 cm<sup>-1</sup> nehmen mit zunehmender Temperatur ab.

Beobachtet man darüber hinaus die Adsorption von Pyridin bei 200 °C an den Säurezentren nach vorheriger Trocknung des Katalysators bei verschiedenen Temperaturen, stellt man mit zunehmender Trocknungstemperatur eine Abnahme der Intensität der charakteristischen Schwingungen für Brønsted- sowie eine annähernd gleichbleibende Intensität der charakteristischen Schwingungen für Lewis-Säurezentren fest. Aus den Intensitäten der jeweiligen Banden wurde, wie im Experimentalteil beschrieben, die Konzentration der Säurezentren berechnet (s. Bild 22).



Bild 21: Absorptionsbanden der Hydroxylgruppen von 0,4Pt/La-X im FTIR-Spektrum nach Trocknung bei verschiedenen Temperaturen.



Bild 22: Konzentration der Säurezentren von 0,4Pt/La-X nach Trocknung bei verschiedenen Temperaturen.

Die starke Abnahme der Konzentration der Brønsted-Säurezentren (BS) zwischen 200 und 400 °C stimmt mit der von Ward an RE-Y-Zeolithen beobachteten Abnahme der Intensität der Brücken-OH-Bande überein [121]. Bolton beobachtete ebenfalls eine deutliche Abnahme der Intensität der Brücken-OH-Bande an La-Y, allerdings erst ab *ca.* 300 °C [124]. Diese Abnahme der Konzentration der Brønsted-Säurezentren war nicht von einer Zunahme der Konzentration der Lewis-Säurezentren (LS) begleitet. Auch Ward stellte nach Trocknung bei 480 °C und anschließender Pyridinadsorption an RE-Y nur eine schwache Absorption aufgrund von Lewis-Säurezentren fest. Darüber hinaus wurden nach der Dehydroxylierung von La-Y keine Sauerstofffehlstellen im Zeolithgerüst beobachtet [125]. In dem beobachteten Temperaturbereich wird demnach die Dehydroxylierung nicht – wie bei H-Y-Zeolithen bei Temperaturen > 500 °C beobachtet [126] – von der Ausbildung einer hohen Konzentration von Lewis-Säurezentren begleitet.

Es stellt sich die Frage, wodurch die Abnahme der Konzentration der Brønsted-Säurezentren verursacht wird. In Bild 23 ist die thermogravimetrische Analyse (TGA) des befeuchteten 0,4Pt/La-X-Katalysators dargestellt. Der Katalysator wurde bei einer Heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> im Stickstoffstrom erhitzt, und die Änderung der Masse wurde gemessen. Bis zu einer Temperatur von *ca.* 300 °C nahm die Masse des Katalysators durch Desorption von physisorbiertem Wasser stark ab. Ab 300 °C war im Infrarotspektrum keine Bande bei *ca.* 1640 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O) mehr beobachtbar, der Großteil des physisorbierten Wassers wurde entfernt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nahm die Masse des Katalysators nur noch wenig ab. Ein ähnlicher Kurvenverlauf wurde von Costenoble *et al.* an La-Y beobachtet [127].

Da die Desorption von Wasser mit der Abnahme der Konzentration der Brønsted-Säurezentren einhergeht, dabei jedoch keine weiteren Lewis-Säurezentren erzeugt werden, liegt eine mögliche Erklärung im Mechanismus nach Hirschler und Plank (s. Bild 23 und Bild 2). Diesem liegt die Bildung von nichtaciden Hydroxylgruppen an Lanthankationen sowie Protonen aus Wasser zugrunde. Wie beobachtet, sind die Säurezentren bei *ca.* 200 °C weitestgehend ausgebildet. Bei der Rückreaktion rekombiniert das an das Zeolithgerüst gebundene Proton mit der an das Lanthankation gebundenen Hydroxylgruppe zu Wasser, das dann möglicherweise desorbiert. Dieser Mechanismus wurde von Lee und Rees [128] für die Dehydroxylierung von La-Y postuliert, allerdings wurden nur Temperaturen oberhalb 580 °C untersucht. An Lanthan würde dabei kein weiteres Lewis-Säurezentrum entstehen, da es mit dem negativ geladenen Brückensauerstoff in Koordination treten kann.



Bild 23: Thermogravimetrische Analyse von 0,4Pt/La-X beim Erhitzen im Stickstoffstrom.

Der Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Standzeit des Katalysators ist in Bild 24 dargestellt. Proben des Katalysators 0,4Pt/La-X wurden bei 300 °C mit Luft und anschließend mit Wasserstoff behandelt, um den Edelmetallkomplex zu zersetzen bzw. um das Edelmetall zu reduzieren. Daraufhin wurde der Katalysator für eine Dauer von mindestens 24 h über gesättigter Calciumnitratlösung vollständig befeuchtet. Vor der Verwendung in der Alkylierung wurden die Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. Die Trocknung bei 200 °C konnte direkt im für die Alkylierung verwendeten Reaktor geschehen, die Trocknung bei höherer Temperatur wurde extern im Festbettreaktor durchgeführt. Nach externer Trocknung wurden die Katalysatoren in den Reaktor für die Alkylierung überführt und dort bei 135 °C für 16 h mit Stickstoff gespült. Die Standzeit des Katalysators erreicht nach Trocknung bei 300 °C ihr Maximum.



Bild 24: Umsatz sowie Zusammensetzung des Produktgemischs an 0,4Pt/La-X in Abhängigkeit von der Zeit nach Trocknung bei verschiedenen Temperaturen.

Die Abnahme der katalytischen Aktivität bei einer Erhöhung der Trocknungstemperatur von 300 °C auf 400 °C lässt sich durch die Abnahme der Konzentration der Brønsted-Säurezentren erklären. Weiß *et al.* [129] beobachteten bei der Ethylbenzoldisproportionierung, einer Testreaktion zur Charakterisierung der Brønsted-Säurezentren, im Temperaturbereich von 250 bis 350 °C an La-Y-Zeolithen eine Abnahme der katalytischen Aktivität bei Erhöhung der Aktivierungstemperatur. Auch diese Abnahme der Aktivität wurde durch eine verringerte Konzentration von Brønsted-Säurezentren interpretiert.

An 0,4Pt/La-X ist nach Trocknung bei 200 °C die Konzentration der Brønsted-Säurezentren am höchsten; dennoch ist die Standzeit am so behandelten Katalysator am geringsten. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der Zeolith bei dieser Temperatur noch eine relativ große Menge adsorbierten Wassers enthält. Dieses ist vermutlich mit den Brücken-OH-Gruppen des Zeolithgerüsts koordiniert [130] und kann so die Konzentration der direkt erreichbaren Säurezentren herabsetzen, was zu einer schnelleren Desaktivierung des Katalysators und damit zu einer kürzeren Standzeit führen würde. In Bild 25 ist die Zahl umgesetzter Butenmoleküle je für Pyridin zugänglichem Säurezentrum (*TON*,  $n_{\text{Buten}}/n_{\text{BS}}$ ) bis zur Abnahme des Umsatzes dargestellt. Die Anwesenheit von Wasser könnte die geringere *TON* nach Trocknung bei 200 °C erklären.



Bild 25: Zahl der katalytischen Umläufe (*TON*) bei Alkylierung an 0,4Pt/La-X bis zur Abnahme des Umsatzes in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur.

Die Zusammensetzung des Produktgemischs ist in Bild 24 dargestellt. Üblicherweise ändern sich im Verlauf der Reaktion die Anteile der jeweiligen Komponenten im Produktgemisch wie folgt:

- Der Anteil der C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe nimmt von 80 bis 90 auf 60 bis 70 Ma.-% ab.
- Der Anteil der C<sub>9+</sub>-Kohlenwasserstoffe nimmt deutlich zu. Dies zeigt, dass die Aktivität des Katalysators für die Alkylierung und für die Spaltung der C<sub>12+</sub>-Kohlenwasserstoffe abnimmt, während ein gewisser Anteil der Aktivität für die Oligomerisierung erhalten bleibt [58].
- Der Anteil an n-Butan nimmt ab.

 Der Anteil der nach Mechanismus 2 durch Spaltung höherkettiger Kohlenwasserstoffe entstandenen Produktfraktion C<sub>5</sub> bis C<sub>7</sub> nimmt zunächst zu und durchläuft ein Maximum.

Zwischen den Alkylierungsexperimenten nach unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung sind keine wesentlichen Änderungen der Anteile dieser Produktgruppen beobachtbar. Allerdings ist die Zusammensetzung der C<sub>8</sub>-Fraktion unterschiedlich (s. Bild 26). Es ist eine Korrelation zwischen der Standzeit und dem Anteil an 2,2,4-TM-Pn beobachtbar. Diese Korrelation wird in Kapitel 6.4.2 näher diskutiert. Allgemein kann beobachtet werden, dass der Anteil des 2,2,4-TM-Pn ein Maximum durchläuft [131]. Auch der Anteil des 2,2,3-TM-Pn durchläuft ein Maximum, die Anteile der Isomere 2,3,3- und 2,3,4-TM-Pn durchlaufen dagegen ein Minimum. Der Anteil der DM-Hexane nimmt kontinuierlich zu.



Bild 26: Zusammensetzung der C<sub>8</sub>-Fraktion an 0,4Pt/La-X in Abhängigkeit von der Zeit nach Trocknung bei verschiedenen Temperaturen.

Durch Variation der Trocknungsdauer wurde untersucht, ob das adsorbierte Wasser bei längerer Trocknung bei 135 °C vom befeuchteten Katalysator entfernt werden kann. Hierfür wurde die Dauer der Trocknung im Reaktor von 16 h auf 60 h erhöht. Der durch TGA gemessene Massenverlust zeigt, dass durch die längere Dauer der Desorption nur ein unwesentlich größerer Teil des Wassers desorbiert werden kann (s. Bild 27). Dementsprechend ändert sich auch die Standzeit durch die unterschiedliche Vorbehandlungsdauer nur unwesentlich.



Bild 27: Umsatz der Alkylierung an 0,4Pt/La-X nach unterschiedlicher Trocknungsdauer und Abnahme der Masse beim Trocknen bei T = 135 °C in Abhängigkeit von der Zeit.

Da die Standzeit des Katalysators nach Trocknung bei 300 °C maximal ist, wurde diese Vorbehandlungstemperatur im Folgenden, sofern nicht anders erwähnt, verwendet. Dabei wurden die Katalysatoren nach der reduktiven Behandlung im Wasserstoffstrom bei 300 °C direkt verwendet, ohne sie zwischenzeitlich zu befeuchten und erneut zu trocknen.

### 6.2.2 Aufbau und Charakterisierung der Koksdeposite

Im Folgenden wurde der Aufbau der Koksdeposite im Verlauf der Alkylierungsreaktion untersucht. Die Reaktion wurde nach verschiedenen Zeiten (4 h, 7 h, 10 h) abgebrochen. Nach 4 h beträgt der Umsatz noch 100 %, nach 7 h beträgt der Umsatz bereits etwas weniger als 100 % und nach 10 h ist der Katalysator so stark desaktiviert, dass der Umsatz auf Werte kleiner 80 % abgefallen ist (s. Bild 28). Nach 10 h sind Produktgemisch signifikante Mengen ungesättigter im  $C_{8}$ -Kohlenwasserstoffe enthalten, die den Großteil der sonstigen C<sub>8</sub>-Produkte in Bild 29 ausmachen. Die Zusammensetzung der C8-Fraktion bezüglich des Anteils der Trimethylpentane ist aufgrund der unterschiedlichen Vorbehandlung in Bild 29 anders als in Bild 26.

Der Verlauf des Umsatzes erlaubt es, die Reaktion in verschiedene zeitliche Phasen einzuteilen [40]. Phase 1 ist der Zeitraum, in dem vollständiger Umsatz erzielt wird, in Phase 2 nimmt der Umsatz mit der Zeit ab. Durch die graue, gestrichelte Linie wird der Zeitpunkt markiert, zu dem erstmals eine Abnahme des Umsatzes beobachtet wurde. Damit entspricht Phase 1 der Alkylierungsphase und Phase 2 der Oligomerisierungsphase [40].



Bild 28: Umsatz und Produktzusammensetzung bei Alkylierung an 0,4Pt/La-X.



Bild 29: Zusammensetzung der C<sub>8</sub>-Fraktion bei Alkylierung an 0,4Pt/La-X.

Der Kohlenstoffgehalt des Katalysators nimmt, wie in Bild 30 gezeigt, im Verlauf der Reaktion zu. Dies erfolgt jedoch nicht kontinuierlich, sondern die Zunahme des Kohlenstoffgehalts lässt sich, ähnlich wie die Alkylierung selbst, in verschiedene Phasen einteilen. In Phase 1 erfolgt zunächst nur eine relativ geringe Zunahme des Kohlenstoffgehalts bis zu *ca.* 2 Ma.-% nach 4 h. Beim Übergang von Phase 1 zu Phase 2 wird eine sprunghafte Zunahme des Kohlenstoffgehalts von *ca.* 2 Ma.-% auf *ca.* 7 Ma.-% beobachtet. Danach erhöht sich der Kohlenstoffgehalt nur noch wenig.

Nicht nur der Kohlenstoffgehalt des Katalysators, sondern auch das  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnis der Koksdeposite ändert sich im Verlauf der Reaktion wesentlich. Die in Phase 1 gebildeten Koksdeposite zeigen mit einem Wert von *ca*. 1,1 ein deutlich geringeres  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnis als die in Phase 2 auf dem Katalysator vorhandenen Deposite mit einem Wert von *ca*. 1,8. Es stellen sich die Fragen, welche Spezies auf dem Katalysator gebildet werden und durch welchen Mechanismus sie entstehen.



Bild 30: Kohlenstoffgehalte sowie  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisse auf dem Katalysator 0,4Pt/La-X nach unterschiedlicher Alkylierungsdauer.

Um Aussagen zu dieser Fragestellung machen zu können, wurden die verkokten Katalysatoren unter Verwendung mehrerer spektroskopischer Methoden charakterisiert. In Bild 31 sind FTIR-Spektren der Katalysatoren nach 4 und nach 7 h Alkylierung dargestellt; die Zuordnung der einzelnen Banden ist in Tabelle 5 gezeigt. Die Bande bei 1590 bis 1540 cm<sup>-1</sup> wird im auf die Tabelle folgenden Abschnitt diskutiert.





Wellenzahl / cm <sup>-1</sup>	Zuordnung	Referenz
3600	OH-Streckschwingung der Brønsted-Säurezentren	[47]
3525	OH-Streckschwingung der LaOH-Gruppen	[47]
2960	asymmetrische Streckschwingung von CH <sub>3</sub> -Gruppen	[132]
2935	asymmetrische Streckschwingung von CH <sub>2</sub> -Gruppen	[133]
2870	symmetrische Streckschwingung von CH <sub>3</sub> -Gruppen	[132]
1650	C=C-Streckschwingung	[134]
1590 bis 1540	s. Text	s. Text
1465	asymmetrische Deformationsschwingung von CH <sub>3</sub> -Gruppen	[132]
1385 und 1370	symmetrische Deformationsschwingung von CH <sub>3</sub> - Gruppen sowie (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-Deformationsschwingung: zwei Banden annähernd gleicher Intensität durch Interaktion zweier Methylgruppen an einem	[135]
	gesättigten Kohlenstoffatom.	

Tabelle 5: Zuordnung der Banden im FTIR-Spektrum.
Eine Bande bei 1570 cm<sup>-1</sup> wurde von Lange *et al.* bei der Adsorption von Ethen an Zeolithen bei erhöhten Temperaturen beobachtet [136]. Sie wurde überlappenden Banden von Polyalkenen und/oder Aromaten (*ca.* 1600 cm<sup>-1</sup>) und Alkylnaphthalinen (*ca.* 1540 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet. Die Intensität dieser "Koksbande" ist nach Eisenbach und Gallei ein Maß für die Menge von Koksdepositen auf festen Katalysatoren [137]. Diaz-Mendoza *et al.* beobachteten nach der Alkylierung auf einem verkokten USY-Katalysator eine Bande bei 1584 cm<sup>-1</sup>, die sie ebenfalls als Koksbande bezeichneten und olefinischen oder polyolefinischen Spezies zuordneten [138]. Paze *et al.* beobachteten andererseits bei der Adsorption von Buten an H-Ferrierit bei 1580 cm<sup>-1</sup> eine Bande, die sie Alkenyl-Kationen zuordneten [77].

Die gemessenen Spektren sind in sehr guter Übereinstimung mit der von Pater *et al.* durchgeführten spektroskopischen Untersuchung verkokter Alkylierungskatalysatoren [72]. Die Schwingungen der Hydroxylgruppen sind bis auf die Bande der nichtaciden LaOH-Gruppen nicht mehr beobachtbar. Die Intensitäten der Banden der aliphatischen Gruppen sind nach einer Alkylierungsdauer von 7 h deutlich größer als nach 4 h; die Intensitäten der Banden der ungesättigten Verbindungen nehmen hingegen ab. Diese Abnahme des olefinischen Charakters des Kokses korreliert mit der Zunahme des beobachteten  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisses. Dies lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- Zu Beginn der Alkylierung bilden sich relativ wenige, jedoch stark ungesättigte Koksdeposite auf dem Katalysator.
- Kurz vor der Abnahme des Umsatzes des Butens steigt der Kohlenstoffgehalt der Katalysatoren durch die Butenoligomerisierung drastisch an, darüber hinaus wandelt sich ein Teil des ungesättigten Kokses in gesättigte Deposite um. Das n<sub>H</sub>/n<sub>C</sub>-Verhältnis der Deposite deutet nun auf einen eher paraffinischen Koks hin.

Weitere Informationen über die anfänglich gebildeten ungesättigten Deposite können durch UV/Vis-Spektroskopie gewonnen werden. In Bild 32 sind die UV/Vis-Spektren nach einer Alkylierungsdauer von 4, 7 und 10 h dargestellt. Man beobachtet Banden bei *ca*. 315 und *ca*. 380 nm. Diese Banden werden von Monoenyl- bzw. Dienyl-Kationen hervorgerufen und wurden von Förster *et al.* bei der Adsorption von Olefinen an sauren Zeolithen beobachtet [139,140]. Die Intensität der Bande bei 315

nm ist nach 4 h Reaktion schon fast vollständig ausgebildet; bei längerer Dauer der Reaktion erhöht sie sich nur noch in geringem Umfang. Die Intensität der Bande der Dienyl-Kationen nimmt zwischen 4 und 7 h zu; auch Förster und Kiricsi beobachteten eine Zunahme der Intensität der Bande der Dienyl-Kationen mit längerer Kontaktzeit bei der Adsorption von Buten [141]. Diese Banden wurden von Flego *et al.* in durch Alkylierung verursachten Depositen beobachtet [68]. Schöllner und Hölzel postulierten, dass diese Alkenyl-Kationen für die Desaktivierung des Katalysators verantwortlich sind [75]. Der Bildungsmechanismus dieser ungesättigten kationischen Verbindungen wurde von Poutsma dargestellt [76] (s. Bild 8).



Bild 32: UV/Vis-Spektren von 0,4Pt/La-X nach unterschiedlicher Alkylierungsdauer.

Man beobachtet darüber hinaus, dass sich die Banden der Alkenyl-Kationen mit zunehmender Dauer der Alkylierung geringfügig zu höheren Wellenlängen verschieben. Dies wurde in ähnlicher Form von Kiricsi *et al.* bei der Adsorption von Olefinen beobachtet und durch eine zunehmende Verzweigung der Verbindungen begründet [142].

Nach Kiricsi und Förster besitzen die Alkenyl-Kationen Banden im FTIR-Spektrum zwischen 1505 und 1540 cm<sup>-1</sup> [143], nach Yang *et al.* zwischen 1490 und 1530 cm<sup>-1</sup> [144]. Diese Banden konnten jedoch in dieser Untersuchung durch Infrarotspektroskopie nicht nachgewiesen werden. Sie wurden auch von Datka bzw. von Geobaldo *et al.* bei der Butenoligomerisierung nicht beobachtet, wo sie ebenfalls zu erwarten wären [145,146]. Dies wurde der geringen Konzentration dieser Kationen zugeschrieben, die zu gering für eine infrarotspektroskopische Untersuchung sein könnte. Der Extinktionskoeffizient der UV/Vis-Bande ist wesentlich höher als der Extinktionskoeffizient der IR-Bande.

Eine geringe Konzentration von *beobachtbaren* Alkenyl-Kationen impliziert allerdings nicht, dass diese Verbindungen nur in geringer Konzentration auf dem Katalysator vorhanden sein können. Es wurde postuliert, dass diese Verbindungen die Säurezentren des Katalysators vergiften. Dies resultiert in einer Bindung zwischen dem negativ geladenen Zeolithgerüst und dem Alkenyl-Kation. Dies wiederum erklärt, dass die freien, beobachtbaren Alkenyl-Kationen nur in geringer Konzentration vorhanden sein können. Infrarotspektroskopisch beobachtbar sind demzufolge nur die Doppelbindungen bei einer Wellenzahl von 1650 cm<sup>-1</sup>.

Diese Beobachtungen führen gemeinsam mit dem Bildungsmechanismus der Alkenyl-Kationen zu dem Schluss, dass die Desaktivierung des Katalysators durch den Hydridtransfer von einem Olefin an ein Kation zustande kommt. Als Olefine kommen dabei in Frage:

- das Buten als Edukt,
- durch Cracken der längerkettigen Oligomere entstandene Olefine (s. Mechanismus 2) und
- durch Deprotonierung von Kationen gebildete Olefine.

Da der Hydridtransfer von tertiären Kohlenstoffatomen gegenüber dem Hydridtransfer von sekundären und primären Kohlenstoffatomen aufgrund der Stabilität der resultierenden Kationen bevorzugt ist [147], ist die Bildung von Alkenyl-Kationen aus durch Cracken bzw. durch Desorption entstandenen Olefinen (die eine oder mehrere Verzweigungen aufweisen) wahrscheinlicher als aus dem n-Buten.

Der Hydridtransfer besitzt einen ambivalenten Einfluss auf die Alkylierung. Zum einen ist er essentiell für den Reaktionsmechanismus, zum anderen ist er jedoch auch verantwortlich für die Desaktivierung des Katalysators. Es bilden sich Alkenyl-Kationen, die an die Säurezentren des Katalysators gebunden werden und diese dadurch vergiften. Es stehen im Verlauf der Reaktion immer weniger Säurezentren zur Verfügung, an denen sich ein tert.-Butyl-Kation ausbilden kann, um mit einem Buten zu einem C<sub>8</sub>-Alkan zu reagieren. Dadurch sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung, die Konzentration an Buten auf der Katalysatoroberfläche erhöht sich geringfügig, und damit steigt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Butenmolekül mit einem C<sub>8</sub>-Kation unter Bildung eines C<sub>12</sub>-Kations reagiert bzw. mit einem Alkenyl-Kation zu höhermolekularen Verbindungen kombiniert. Der sprunghafte Anstieg der Masse der Koksdeposite auf dem Katalysator zeigt gemeinsam mit der Zunahme des  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisses sowie der Abnahme der olefinischen Banden im FTIR-Spektrum, dass sich der Mechanismus der Bildung der Koksdeposite vom Mechanismus nach Schöllner et al. (durch Hydridtransfer von einem Olefin an ein Kation) [74,75] zum Koksaufbau durch Oligomerisierung wandelt.

Durch diese Beobachtungen wird der zuvor beobachtete Zusammenhang zwischen der Konzentration der Säurezentren und der Standzeit des Katalysators verständlich. An einem Katalysator mit höherer Konzentration der Säurezentren bildet sich eine größere Zahl von *tert.*-Butyl-Kationen aus. Dies führt dazu, dass mehr Alkenyl-Kationen gebildet werden können, bis der Katalysator nicht mehr ausreichend aktiv für die Alkylierung ist. Eine höhere Konzentration der Säurezentren ist darüber hinaus vorteilhaft für den Hydridtransfer [148,149]. Durch einen möglichst raschen Hydridtransfer an die C<sub>8</sub>-Kationen kann deren Weiterreaktion zu C<sub>12</sub>-Kationen, die dann möglicherweise cracken und Olefine bilden können, unterbunden werden. Auch die Desorption der Kationen als Olefine wird dadurch weniger wahrscheinlich. Durch diese beiden Faktoren wird die Konzentration der Olefine auf der Katalysatoroberfläche verringert; weniger Olefine bilden im Gegenzug weniger Alkenyl-Kationen.

Die Natur der an den für Pyridin zugänglichen Säurezentren gebildeten Kohlenwasserstoffen soll durch folgende Abschätzung gezeigt werden:

 Der Katalysator zeigt nach Trocknung bei 300 °C eine Konzentration der Brønsted-Säurezentren von *ca*. 0,38 mmol·g<sup>-1</sup>.

- Auf dem Katalysator befinden sich während der aktiven Alkylierungsphase nach einer Alkylierungsdauer von 4 h *ca*. 2,1 Ma.-% kohlenstoffhaltige Deposite.
- Unter der Annahme, dass sich auf allen für Pyridin zugänglichen Säurezentren unabhängig von ihrer Position im Zeolithgerüst Kohlenstoffverbindungen befinden, führt dies zu einer Molmasse dieser Verbindungen von 55,3 g·mol<sup>-1</sup>.
- Ein *tert.*-Butyl-Kation besitzt eine Molmasse von *ca*. 57 g·mol<sup>-1</sup>. Die berechnete Molmasse stärkt die Vermutung, dass nach 4 h hauptsächlich C₄-Kationen (*tert.*-Butyl-Kationen bzw. Alkenyl-Kationen) an die Säurezentren gebunden sind.

Diese Abschätzung zeigt jedoch Schwächen bezüglich der Bilanzierbarkeit der Deposite nach dem Ausbau aus dem Reaktor und bezüglich der Belegung der Säurezentren. Ein Teil der Deposite wird möglicherweise vom Katalysator desorbieren, bevor der Kohlenstoffgehalt in der CHN-Analyse bestimmt werden kann. Darüber hinaus kann nicht geklärt werden, ob zum jeweiligen Zeitpunkt der Alkylierung alle Säurezentren mit Kohlenwasserstoffen belegt sind, da *In-situ*-Experimente in flüssiger Phase nicht durchgeführt werden konnten.

Trotz dieser berechtigten Zweifel zeigt die berechnete Molmasse dennoch, dass nach einer Alkylierungsdauer von 4 h vermutlich nur relativ geringe Anteile langkettiger kationischer Kohlenwasserstoffe an die Säurezentren gebunden sind. Aus diesen langkettigen Kohlenwasserstoffen resultieren nach Mechanismus 2 die C<sub>5</sub>- bis C<sub>7</sub>- sowie die C<sub>9+</sub>-Produkte. Allerdings ist aufgrund der Bilanzierung unwahrscheinlich, dass auch wesentliche Anteile der C<sub>8</sub>-Produkte, die den Großteil der Produkte ausmachen, durch diesen Mechanismus gebildet werden, da nur geringe Anteile langkettiger Kohlenwasserstoffe als Edukte für diesen Mechanismus zur Verfügung stehen; eine Entstehung dieser Produkte nach Mechanismus 1 erscheint wahrscheinlicher. Nach einer Alkylierungsdauer von 7 h befindet sich die 3-bis 4fache Masse an Depositen auf dem Katalysator; durch die Oligomerisierung des Butens sind dieser einfachen Abschätzung zufolge C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffe entstanden. Feller *et al.* beobachteten auf dem in der Alkylierung verkokten Katalysator La-X unter Verwendung von MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS und GC-MS

eine Verteilung der Kohlenstoffzahl der Deposite von  $C_{12}$  bis  $C_{35}$  mit einem Maximum bei  $C_{20}$  [150].

Um das Massenverhältnis zwischen ungesättigten bzw. aromatischen und aliphatischen Koksdepositen zeigen zu können, wurde nach einer Alkylierungsdauer von 7 h ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen (s. Bild 33). Die Bande bei *ca*. 140 ppm ist charakteristisch für ungesättigte bzw. aromatische Kohlenstoffatome, die Banden zwischen 0 und 40 ppm sind charakteristisch für aliphatische Kohlenwasserstoffe. Es wird offensichtlich, dass vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe vorliegen; die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden nach 7 h Alkylierung nur noch einen geringen Anteil der Koksdeposite. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass man beim Hydrocracken der nach 7 h gebildeten Koksdeposite ein annähernd aliphatisches Eduktgemisch annehmen kann. Dies wiederum macht es möglich, die Ergebnisse des Hydrocrackens der Koksdeposite mit einer Vielzahl von Arbeiten zum Hydrocracken gesättigter, langkettiger Kohlenwasserstoffe zu vergleichen.



Bild 33: <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektrum von 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 7 h.

## 6.3 Regenerierung der verkokten Katalysatoren

#### 6.3.1 Einfluss der Temperatur

Der 7 h bei der Alkylierung verkokte Katalysator 0,4Pt/La-X wurde in der jeweiligen Regenerierungsapparatur bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar mit einer Aufheizrate von 100 K·h<sup>-1</sup> bis zum Erreichen der Regenerierungsendtemperatur  $T_{End}$  erhitzt. In Vorexperimenten hatte sich erwiesen, dass die Aufheizrate keinen wesentlichen Einfluss auf den Restkohlenstoffgehalt des Katalysators nach der Regenerierung und somit auf den Erfolg der Regenerierung besitzt. Um die Ergebnisse, die bei Verwendung unterschiedlicher Temperaturprogramme erzielt wurden, vergleichen zu können, wurde die Gesamtdauer der Regenerierung konstant gehalten.

Die bei der Regenerierung im Festbettreaktor vom Katalysator entfernten Regenerierungsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. In Bild 34 sind die Gesamtfläche des FID-Signals sowie das verwendete Temperaturprogramm im Verlauf der Regenerierung bis 200, 300 und 400 °C aufgetragen. Die Größe des FID-Signals ist dabei ungefähr proportional zur Masse der aus dem Produktstrom entnommenen Kohlenwasserstoffe und somit zur Masse der vom Katalysator desorbierten Verbindungen. Das FID-Signal durchläuft beim Erreichen von 300 °C ein Maximum und geht danach auf sehr geringe Werte zurück. Auch Querini beobachtete bei der Regenerierung eines in der Alkylierung verkokten Pt/H-Y-Katalysators in Wasserstoff ein Maximum des FID-Signals bei 300 °C [86]. Bei Regenerierung bis 200 °C ist das Maximum bei 200 °C, und es werden über einen längeren Zeitraum geringe Mengen von Depositen entfernt.

Pichler *et al.* beobachteten beim Hydrocracken langkettiger Kohlenwasserstoffe, dass der Spaltumsatz von n-Dodecan an Pt/Ca-Y beim Erreichen von 250 °C zunächst exponentiell mit der Temperatur ansteigt und dann bei *ca.* 300 °C dem Wert 100 % zustrebt [96]. Dieses Verhalten korreliert sehr gut mit der Temperaturabhängigkeit der Regenerierung, was ein erstes Indiz dafür ist, dass es sich beim Hydrocracken langkettiger Kohlenwasserstoffe und bei der Regenerierung von in der Alkylierung verkokten edelmetallhaltigen Katalysatoren um ähnliche Reaktionen handelt.



Bild 34: Gesamtfläche des FID-Signals und verwendetes Temperaturprogramm im Verlauf der Regenerierung von 0,4Pt/La-X bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar.

Die Temperaturabhängigkeit der Regenerierung des Katalysators zeigt sich auch in den Restkohlenstoffgehalten nach der Regenerierung im Festbettreaktor (s. Bild 35). Der Restkohlenstoffgehalt des Katalysators nimmt zwischen 200 und 300 °C mit zunehmender Temperatur ab. Nach Regenerierung bei 300 °C ist der verbleibende Kohlenstoffgehalt sehr gering; durch eine weitere Erhöhung der Regenerierungstemperatur kann keine wesentliche Verringerung des Kohlenstoffgehalts mehr erreicht werden. Da das Ziel der Regenerierung die Wiederherstellung der katalytischen Aktivität ist und da dieses Ziel durch die vollständige Entfernung der Koksdeposite erreicht werden soll, dient der Restkohlenstoffgehalt nach der Regenerierung im Folgenden als Maß für den Erfolg der Regenerierung.

Der hohe Restkohlenstoffgehalt nach Regenerierung bis 200 °C kann unterschiedliche Ursachen haben. Eine Möglichkeit ist, dass die Regenerierung bei 200 °C mit sehr geringer Geschwindigkeit abläuft, der Restkohlenstoffgehalt wäre dann abhängig von der Dauer der Regenerierung. In Bild 34 wird allerdings offensichtlich, dass auch während der Regenerierung bis zu einer Temperatur von 200 °C zum Ende der Regenerierung nach 7,75 h nur noch geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen desorbieren. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich auf dem Katalysator unterschiedliche Deposite befinden, für deren Spaltung unterschiedliche Temperaturen notwendig sind.



Bild 35: Restkohlenstoffgehalte nach Regenerierung von 0,4Pt/La-X bis zu verschiedenen Regenerierungsendtemperaturen bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar.

Um näher zu untersuchen, wie die Koksdeposite vom Katalysator entfernt werden, wurde die Produktverteilung beim Erreichen von 200, 300 und 400 °C analysiert (s. Bild 36). Es wurden jeweils nur gesättigte Kohlenwasserstoffe detektiert. Bei 200 °C bestehen die Regenerierungsprodukte zu *ca*. 30 Mol-% aus C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen eine ähnliche Verteilung wie die bei der Alkylierung entstehenden Kohlenwasserstoffe. Es handelt sich vorrangig um Trimethylpentane, die vermutlich aufgrund der Temperaturerhöhung desorbieren. Den weitaus größten Anteil der Regenerierungsprodukte bilden mit fast 50 Mol-% die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe, vor allem entsteht Isobutan (*n*<sub>Isobutan</sub>/*n*<sub>n-Butan</sub> = 15).

Bei 300 °C werden nur noch geringe Mengen von C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen detektiert, im Gegenzug entsteht Propan mit einem Anteil von *ca.* 12 Mol-%. Das Maximum ist bei einer C-Zahl von 4 (*ca.* 40 Mol-%). Isobutan ist das Hauptprodukt der Regenerierung; dies ist vorteilhaft, da das Isobutan in einem industriellen Prozess erneut der Alkylierung zugeführt werden kann. Schon bei 300 °C wird die Entstehung von Methan beobachtet; bei 400 °C besteht das Produktgemisch zu *ca.* 60 Mol-% aus Methan.



Bild 36: Anteil der bei Regenerierung von 0,4Pt/La-X detektierten Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl bei verschiedenen Regenerierungsendtemperaturen und einem Wasserstoffdruck von 15 bar.

Die Produktzusammensetzung bei 300 °C ähnelt dabei der von Pichler *et al.* beobachteten Produktzusammensetzung beim Hydrocracken von n-Dodecan an Pt/Ca-Y (s. Bild 37) [96]. Wie oben dargestellt, wird beim Erreichen dieser Temperatur der Großteil der Deposite gespalten. Die Koksdeposite verhalten sich auch bezüglich der zur Spaltung notwendigen Temperatur analog zu den aus der Gasphase adsorbierten langkettigen Kohlenwasserstoffen.

Dieses Ergebnis zeigt den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Koksdeposite und den erzielten Spaltprodukten. Da es sich nach 7 h Alkylierung größtenteils um durch Butenoligomerisierung entstandene Deposite handelt, ist zu erwarten, dass sie durch Hydrocracken zu ähnlichen Produkten gespalten werden wie analoge Verbindungen aus der Gasphase. Bei 100 % Umsatz wird beim Hydrocracken von n-Dodecan Sekundärspaltung beobachtet. Da im Verlauf der Regenerierung keine weiteren Edukte in Form von langkettigen Kohlenwasserstoffen zugeführt werden, die mit den Spaltprodukten um die Säurezentren konkurrieren könnten, wird auch bei der Regenerierung ein hoher Anteil von Sekundärspaltung erwartet. Dies erklärt, dass vorrangig  $C_4$  entsteht, obwohl sich durch die Butenoligomerisierung auf dem Katalysator unterschiedlichste  $C_{4n}$ -Produkte ablagern.



Bild 37: Anteil der bei Regenerierung von 0,4Pt/La-X detektierten Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl bei einer Regenerierungstemperatur von 300 °C sowie beim Hydrocracken von n-Dodecan bei 325 °C [96].

Auffällig bei der Verteilung der Regenerierungsprodukte (Bild 36) ist, dass der Anteil an Methan mit steigender Temperatur zunimmt. Dies wird durch die Zunahme des

#### 6 Ergebnisse und Diskussion

Anteils der Hydrogenolyse an der Spaltung der Deposite interpretiert. Diese Zunahme ist vermutlich zumindest teilweise durch eine Änderung der Art der gespaltenen Deposite verursacht. Bei der Regenerierung eines 1,9Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators, der bei hoher Temperatur (400 °C) im Stickstoffstrom mit Cyclopentan verkokt wurde, entstand als Regenerierungsprodukt ausschließlich Methan [151]. Die Regenerierung erfolgte im Wasserstoffstrom bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung. Ab einer Temperatur von *ca.* 250 °C wurden signifikante Mengen an Methan beobachtet, bei einer Temperatur von 600 °C trat ein Maximum der Menge an Methan auf. Dieses Maximum verschob sich mit zunehmender Metallbeladung zu niedrigeren Temperaturen, was die wesentliche Rolle des Metalls für die Regenerierung aufzeigt. Die Hydrogenolyse wurde dadurch für dieses System als Mechanismus der Regenerierung identifiziert.

Um die Koksdeposite auf der Katalysatoroberfläche beobachten zu können, wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die im Verlauf der Regenerierung bis zu einer Endtemperatur von 300 °C in der IR-Zelle aufgenommenen Spektren sind in Bild 38 dargestellt. Es wird hier zunächst nur der für Kohlenwasserstoffreaktionen sehr aussagekräftige Bereich zwischen 1800 und 1300 cm<sup>-1</sup> dargestellt. Man beobachtet, dass die Intensitäten aller Banden bis auf einen sehr niedrigen Wert abnehmen. Die Koksdeposite können, wie bereits durch die Elementaranalyse gezeigt, zu einem großen Teil entfernt werden. Die Verschiebung der Bande bei *ca*. 1650 cm<sup>-1</sup> zu geringeren Wellenzahlen wird dadurch verursacht, dass diese Bande von der Wasserbande (*ca*. 1630 cm<sup>-1</sup>) überlagert ist, deren Intensität langsamer abnimmt. Bis zu einer Temperatur von *ca*. 300 °C ist die Anwesenheit einer von adsorbiertem Wasser verursachten Bande zu erwarten [123].

Vergleicht man die bei Regenerierung bis 300 °C aufgenommenen Spektren mit den Spektren bei Regenerierung bis 200 °C (s. Bild 39), so beobachtet man, dass bei Regenerierung bis 200 °C die Intensität der Banden der Deposite nicht so weit verringert werden kann wie bei Regenerierung bis 300 °C. Dies korreliert sehr gut mit dem höheren Restkohlenstoffgehalt nach der Regenerierung bis 200 °C und mit den Ergebnissen aus der gaschromatographischen Analyse der Regenerierungsprodukte.



Bild 38: FTIR-Spektrum des Katalysators 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 7 h im Verlauf der Regenerierung bis 300 °C bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar.



Bild 39: FTIR-Spektrum des Katalysators 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 7 h im Verlauf der Regenerierung bis 200 °C bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar. Bei genauerer Betrachtung erkennt man in den Spektren einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Entfernung der verschiedenen Strukturmerkmale der Koksdeposite. Die Intensitäten der durch IR-Spektroskopie beobachtbaren Banden aliphatischer Verbindungen (1460, 1385 und 1370 cm<sup>-1</sup>) werden durch die Regenerierung bis 200 °C stärker verringert als die Intensität der Koksbande bei 1565 cm<sup>-1</sup>. Zur Verdeutlichung dieses Effektes sind in Bild 40 die relativen Intensitäten der Banden bei 1565 und 1460 cm<sup>-1</sup> im Verlauf der Regenerierung dargestellt. Durch die Verwendung relativer Intensitäten der Banden wurde die für die spektroskopischen Experimente verwendete Masse an Katalysator für die Interpretation der Spektren irrelevant.



Bild 40: Relative Intensitäten der Banden bei 1565 und 1460 cm<sup>-1</sup> im Verlauf der Regenerierung von 0,4Pt/La-X bei verschiedenen Endtemperaturen und einem Wasserstoffdruck von 15 bar.

Dass die aliphatischen Anteile der Koksdeposite bei einer niedrigeren Temperatur entfernt werden können, legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Koksdepositen um mindestens zwei grundsätzlich verschiedene Verbindungen handelt. Dies wurde schon in Kapitel 6.2.2 gezeigt. Um die anfänglich gebildeten stark ungesättigten Deposite durch Hydrocracken zu entfernen, sind höhere Temperaturen notwendig als für die Entfernung der durch Butenoligomerisierung entstandenen langkettigen und stark verzweigten Deposite. Darüber hinaus fungieren diese stark ungesättigten Deposite möglicherweise als Vorläufer für die Bildung von Hochtemperaturkoks. Bei der Behandlung von Hochtemperaturkoks bei 400 °C mit Wasserstoff entsteht als Regenerierungsprodukt ausschließlich Methan [151]. Dies korreliert mit der Produktverteilung der Regenerierung bei 400 °C (s. Bild 36).

Ein weiterer interessanter Bereich im Infrarotspektrum ist der Wellenzahlbereich zwischen 3800 und 3400 cm<sup>-1</sup>. In diesem Bereich werden, wie oben beschrieben (Kap. 6.2.1), die Schwingungen der Hydroxylgruppen, und somit der Säurezentren, beobachtet. Leider sind diese Schwingungen zu Beginn der Regenerierung nicht zu beobachten, da sie von einer breiten Wasserbande überlagert sind. Dies ist auch bei dem unverkokten Katalysator der Fall. Erst nach deutlicher Temperaturerhöhung sinkt die Intensität der Wasserbande so weit, dass die Säurezentren beobachtbar werden.



Bild 41: FTIR-Spektren von 0,4Pt/La-X nach Trocknung in der IR-Zelle bei 300 °C bzw. nach einer Alkylierungsdauer von 7 h und anschließender Regenerierung bis 300 °C bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar.

Die Intensität der Bande bei 3600 cm<sup>-1</sup> des Katalysators 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 7 h und Regenerierung bis 300 °C unterscheidet sich in ihrer Intensität nur geringfügig von der des frischen Katalysators nach gleicher Vorbehandlung (s. Bild 41). Die Säurezentren werden durch die Entfernung der Koksdeposite regeneriert.

Wird die Regenerierung bei einer höheren Temperatur durchgeführt als die Aktivierung des Katalysators vor der Alkylierung, so wird, da die Konzentration der Säurezentren mit zunehmender Temperatur abnimmt, ein zusätzlicher Rehydratisierungsschritt notwendig, um die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wiederherzustellen. Dies wurde bereits in einem 1972 von der Sun Oil Company veröffentlichten Patent erwähnt [152]. Um diesen Schritt einzusparen, sollte die Regenerierung maximal bei derselben Temperatur wie die Aktivierung durchgeführt werden. Da sich einerseits eine Aktivierungstemperatur von 300 °C als optimal erwiesen hat und andererseits die Erhöhung der Regenerierungstemperatur ab 300 °C keine wesentliche Verringerung des Restkohlenstoffgehalts mehr bewirkt, wird eine Temperatur von 300 °C als optimal für die Regenerierung eingestuft.

### 6.3.2 Einfluss des Wasserstoffdrucks

Der Wasserstoffdruck besitzt einen wesentlichen Einfluss auf das Hydrocracken. Hohe Temperaturen oder geringe Wasserstoffdrücke können zu einer signifikanten Erhöhung der Bildung kondensierter Polyaromaten führen. Hohe Konzentrationen dieser Komponenten können aufgrund ihrer starken Adsorption die Katalysatordesaktivierung beim Hydrocracken beschleunigen [99]. In Bild 42 sind die Restkohlenstoffgehalte nach Regenerierung bei verschiedenen Temperaturen und Wasserstoffdrücken aufgetragen. Man beobachtet mit abnehmendem Wasserstoffdruck eine Zunahme des Restkohlenstoffgehalts.



Bild 42: Restkohlenstoffgehalte nach Regenerierung von 0,4Pt/La-X bis zu verschiedenen Regenerierungsendtemperaturen bei verschiedenen Wasserstoffdrücken.

Um den Ursprung dieser Zunahme des Restkohlenstoffgehalts untersuchen zu können, wurde die Regenerierung bis 300 °C bei 1 bar Wasserstoffdruck unter Verwendung von Infrarotspektroskopie untersucht (s. Bild 43). Vergleicht man diese Regenerierung mit der Regenerierung bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar (s. Bild 38), so fällt auf, dass bei 1 bar nicht die Intensitäten aller Banden bei Temperaturerhöhung abnehmen. Die Intensität der Bande bei *ca*. 1565 cm<sup>-1</sup>

durchläuft ein Maximum; um dies zu verdeutlichen, sind in Bild 44 die relativen Intensitäten der Banden bei 1565 und 1460 cm<sup>-1</sup> bei Regenerierung bei 1 und 15 bar gegenübergestellt.



Bild 43: FTIR-Spektrum des Katalysators 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 7 h im Verlauf der Regenerierung bis 300 °C bei einem Wasserstoffdruck von 1 bar.

Bei einem Wasserstoffdruck von 1 bar nimmt die Intensität der Koksbande bei 1565 cm<sup>-1</sup> ab einer Temperatur von *ca.* 150 °C zu und erreicht bei *ca.* 220 °C ihr Maximum. In dieser Phase der Regenerierung entstehen aus dem vor allem aliphatischen Koks ungesättigte, vermutlich polyaromatische Spezies. Dies ist dadurch erklärbar, dass sich durch die Verringerung des Wasserstoffdrucks der Mechanismus in Richtung des katalytischen Crackens verschiebt; die beim Cracken entstandenen Olefine können nicht mehr ausreichend schnell hydriert werden und bilden Hochtemperaturkoks. Im Verlauf der Regenerierung bei 15 bar ist dieses Maximum fast verschwunden. Ein erhöhter Wasserstoffdruck ist offensichtlich notwendig, um die Bildung von Hochtemperaturkoks zu vermeiden. Auch die Intensität der Koksbande am Ende der Regenerierung bei 15 bar ist deutlich geringer



als nach Regenerierung bei 1 bar, es konnte quantitativ mehr Koks vom Katalysator entfernt werden.

Bild 44: Relative Intensitäten der Banden bei 1565 und 1460 cm<sup>-1</sup> im Verlauf der Regenerierung von 0,4Pt/La-X bis 300 °C bei verschiedenen Wasserstoffdrücken.

Eine Variation des Wasserstoffdrucks führt auch zu einer Veränderung der bei Erreichen von 300 °C beobachteten Spaltprodukte (s. Bild 45). Bei Erhöhung des Wasserstoffdrucks nimmt der Anteil an Methan ab; die Geschwindigkeit der Hydrogenolyse nimmt, wie schon von Bond [106] beobachtet, bei höherem Wasserstoffdruck ab. Dies unterstützt die Annahme, dass das gebildete Methan auf die Hydrogenolyse am Edelmetall zurückzuführen ist.



Bild 45: C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Produkte der Regenerierung von 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 7 h detektiert bei Erreichen von 300 °C in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck.

Damit ist ein hoher Wasserstoffdruck eindeutig von Vorteil für die Regenerierung der Katalysatoren. Allerdings verursacht ein hoher Druck bei einem industriellen Prozess auch erhöhten technischen Aufwand. Bei einem Verfahren zur Alkylierung mit integrierter Regenerierung des Katalysators wäre es von Vorteil, die Regenerierung bei ähnlichen Drücken wie die Alkylierung durchzuführen. Deswegen wurde ein Regenerierungsdruck von 15 bar angestrebt.

## 6.3.3 Einfluss der Dauer der Alkylierung

Im Verlauf der Alkylierung bauen sich auf dem Katalysator zunehmende Mengen an Koksdepositen auf, die durch die Regenerierung wieder entfernt werden müssen. Dies lässt vermuten, dass die Katalysatoren einfacher bzw. vollständiger regeneriert werden können, wenn man die Alkylierung zu einem früheren Zeitpunkt abbricht. Um dies zu untersuchen, wurde die Alkylierung nach 4, 7 und 10 h beendet, und die Katalysatoren wurden bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar und verschiedenen Temperaturen regeneriert. Die erzielten Restkohlenstoffgehalte sind in Bild 46 aufgetragen.



Bild 46: Restkohlenstoffgehalte nach Regenerierung von 0,4Pt/La-X bis zu verschiedenen Regenerierungsendtemperaturen bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar nach verschiedener Dauer der Alkylierung.

Die beobachteten Restkohlenstoffgehalte widerlegen die oben formulierte Vermutung: Nur nach Regenerierung bei 200 °C sind Unterschiede in den Restkohlenstoffgehalten beobachtbar. Diese sind durch die unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte vor der Regenerierung verursacht. Bei erhöhten Temperaturen sind die erzielten Restkohlenstoffgehalte annähernd identisch. Eine mögliche Erklärung diese Sachverhaltes liegt in der unterschiedlichen Art der Koksdeposite

nach unterschiedlichen Standzeiten (s. Kapitel 6.2.2). Die zu Beginn der Alkylierung gebildeten Deposite sind stark ungesättigt. Erst bei dem späteren Wandel des Mechanismus zur Butenoligomerisierung entstehen die gesättigten, langkettigen Koksdeposite, die durch Hydrocracken relativ einfach vom Katalysator entfernt werden können.

Auch zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden *in-situ*-FTIR-spektroskopische Experimente durchgeführt; die Regenerierung des Katalysators 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 4 h ist in Bild 47 dargestellt. Wie bereits erwähnt, ist die Intensität der Banden der aliphatischen Verbindungen hier deutlich geringer als nach einer Alkylierungsdauer von 7 h (s. Bild 31). Um den zeitlichen Verlauf der Regenerierung deutlicher zeigen zu können, sind die relativen Intensitäten der Koksbanden nach einer Alkylierungsdauer von 4 und 7 h in Bild 48 aufgetragen.



Bild 47: FTIR-Spektrum des Katalysators 0,4Pt/La-X nach einer Alkylierungsdauer von 4 h im Verlauf der Regenerierung bis 300 °C bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar.



Bild 48: Relative Intensitäten der Banden bei 1565 und 1460 cm<sup>-1</sup> im Verlauf der Regenerierung von 0,4Pt/La-X bis 300 °C bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar nach verschiedener Dauer der Alkylierung.

Der Unterschied in den relativen Intensitäten zu Beginn der Regenerierung entspricht den unterschiedlichen Intensitäten der Banden der verkokten Katalysatoren. Man beobachtet, dass die Koksbande nach einer Alkylierungsdauer von 4 h deutlich intensiver ist als nach 7 h; in der Regenerierung nimmt ihre Intensität jedoch deutlich schneller ab. Am Ende der Regenerierung sind nur noch geringe Unterschiede zwischen den Banden bei 1565 cm<sup>-1</sup> nach einer Alkylierungsdauer von 4 und 7 h zu beobachten. Die Bande der aliphatischen Verbindungen ist nach einer Alkylierungsdauer von 4 h schon zu Beginn deutlich weniger intensiv als nach 7 h. Eine mögliche Erklärung für die schnellere Abnahme der Intensität der Koksbande am Katalysator nach einer Alkylierungsdauer von 4 h ist, dass die stark ungesättigten Verbindungen im Verlauf der Alkylierung zuerst auf dem Katalysator entstehen. Zu einem späteren Zeitpunkt, kurz vor dem Ende der Standzeit des Katalysators, entstehen die aliphatischen Verbindungen in großem Umfang. Diese aliphatischen Verbindungen verstopfen die Poren und führen möglicherweise dazu, dass der Wasserstoff bei der Regenerierung nach einer Alkylierungsdauer von 7 h langsamer an die stark ungesättigten Deposite gelangt als bei Regenerierung nach einer Alkylierungsdauer von 4 h. Gerade bei der Spaltung ungesättigter Verbindungen ist ein ausreichender Wasserstoffdruck essentiell: Beim FCC-Prozess (bei dem die Spaltung über den Mechanismus des katalytischen Crackens erfolgt) wurde beobachtet, dass ein wasserstoffärmeres Eduktgemisch zu verstärktem Aufbau von Hochtemperaturkoks führt [153].

Die Verteilung der Spaltprodukte ändert sich ebenfalls bei Regenerierung nach unterschiedlicher Alkylierungsdauer. In Bild 49 ist der interessante C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Bereich der Spaltprodukte beim Erreichen von 300 °C dargestellt. Bei einer Alkylierungsdauer von 4 h wird ein größerer Anteil von Methan beobachtet als nach längerer Alkylierung. Dies lässt auf einen größeren Anteil der Hydrogenolyse schließen, der möglicherweise durch eine geringere Geschwindigkeit des Hydrocrackens verursacht wird. Der energetisch begünstigte Typ A der  $\beta$ -Spaltung ist erst ab C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffen möglich; bei kleineren Verbindungen ist das Hydrocracken energetisch benachteiligt. Dies korreliert sehr gut mit der Annahme, dass zu Beginn der Alkylierung vor allem relativ kurzkettige und stark ungesättigte Verbindungen die aktiven Zentren des Katalysators vergiften (s. Kap. 6.2.2).



Bild 49: C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Produkte der Regenerierung von 0,4Pt/La-X bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar detektiert bei Erreichen von 300 °C in Abhängigkeit von der Alkylierungsdauer.

### 6.3.4 Einfluss des Edelmetallgehaltes

Zunächst wurde untersucht, ob das für die Regenerierung eingeführte Edelmetall bereits bei der Alkylierung einen Einfluss auf den Aufbau der Koksdeposite besitzt. Z.B. wurde von Arroyo *et al.* beobachtet, dass Nickel die Bildung von Koksdepositen während der Alkylierung auf H-USY verringert [154]. In Bild 50 sind die Kohlenstoffgehalte sowie die  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisse der Deposite auf dem Katalysator La-X mit unterschiedlichem Edelmetallgehalt nach einer Alkylierungsdauer von 7 h dargestellt. Es geht klar hervor, dass beide Parameter allenfalls unwesentlich vom Edelmetallgehalt des Katalysators abhängen. Das Edelmetall auf diesen Katalysatoren verhält sich demzufolge während der Alkylierung neutral und greift nicht in den Verlauf der Reaktion ein.



Bild 50: Kohlenstoffgehalte sowie  $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ -Verhältnisse auf La-X-Katalysatoren mit unterschiedlichem Edelmetallgehalt nach 7 h Alkylierung.

Für das Hydrocracken von Kohlenwasserstoffen bei der Regenerierung ist jedoch ein ausreichender Edelmetallgehalt aus folgenden Gründen unerlässlich:

- die Edukte werden am Edelmetall dehydriert,
- die entstandenen Olefine werden am Edelmetall hydriert.

Aktivität Bei abnehmender der Hydrierkomponente im Vergleich zur Säurekomponente des Katalysators verschiebt sich der Crackmechanismus in Richtung des katalytischen Crackens. Bei diesem Mechanismus bilden sich Koksdeposite auf dem Katalysator. Dies ist bei der Regenerierung verkokter Katalysatoren durch Hydrocracken unerwünscht, zumal die bei der Temperatur des Crackens gebildeten Deposite "hard coke" entsprechen und durch Cracken nicht mehr zu entfernen sind. In Bild 51 sind die Restkohlenstoffgehalte nach Regenerierung von La-X-Katalysatoren mit unterschiedlichem Edelmetallgehalt dargestellt, die Dauer der Alkylierung betrug jeweils 7 h.



Bild 51: Restkohlenstoffgehalte von La-X-Katalysatoren mit unterschiedlichem Edelmetallgehalt nach der Regenerierung bei verschiedenen Temperaturen und einem Wasserstoffdruck von 15 bar.

Die Restkohlenstoffgehalte sind nach Regenerierung bei gleicher Temperatur auf dem edelmetallfreien Katalysator am größten. Am Katalysator mit einem Platingehalt von 0,2 Ma.-% sind die Restkohlenstoffgehalte bereits deutlich geringer, zwischen 0,3 Ma.-% und 0,4 Ma.-% sind keine Unterschiede mehr zu beobachten. Ein Platingehalt von mindestens 0,3 Ma.-% ist daher empfehlenswert für die Regenerierung der Katalysatoren.

Es wurde auch ein palladiumhaltiger Katalysator untersucht, wobei sich herausstellte, dass 0,1 Ma.-% Pd sich bezüglich der Regenerierung ungefähr gleich verhalten wie 0,2 Ma.-% Pt. 0,1 Ma.-% Pd und 0,2 Ma.-% Pt entsprechen ungefähr der gleichen Stoffmenge. Weiterhin wurde durch Variation der Aktivierungsbedingungen die Dispersion des Metalls verändert, wobei festgestellt wurde, dass eine hohe Dispersion, wie sie durch die in dieser Arbeit in der Regel verwendeten Aktivierungsbedingungen erzielt wird, vorteilhaft für die Regenerierung ist. Diese Beobachtungen führen zu der Schlussfolgerung, dass die Zahl der Metallzentren entscheidend für den Erfolg der Regenerierung ist.

In Bild 52 sind die bei 300 °C desorbierten Spaltprodukte der jeweiligen Katalysatoren dargestellt. Man beobachtet bei allen C-Zahlen einen wesentlichen Unterschied zwischen dem edelmetallfreien und den edelmetallhaltigen Katalysatoren. Am edelmetallfreien Katalysator entsteht vor allem deutlich mehr Ethan. Dies könnte auf die Beteiligung des nichtklassischen Haag-Dessau-Mechanismus an der Spaltung der Deposite hindeuten. Das CMR berechnet sich am edelmetallfreien Katalysator bei 300 °C zu ca. 0,7. Nach Wielers et al. [102] ist erst ab einem CMR > 1 eine wesentliche Beteiligung des protolytischen Haag-Dessau-Mechanismus anzunehmen; Werte < 1 deuten auf den klassischen Mechanismus hin. Demzufolge sind, trotz der Koksdeposite im Porensystem und im Gegensatz zu Zeolithen mit engeren Poren [155], wie z.B. H-ZSM-5, der bimolekulare Übergangszustand des katalytischen Crackens und somit die Bildung von Kationen durch Hydridtransfer möglich.

Auffällig ist darüber hinaus, dass bei der Regenerierung des edelmetallfreien Katalysators keine Olefine detektiert werden. Dies wurde in ähnlicher Form von Chen [156] beim Cracken von Hexadecan an edelmetallfreien RE-X-Katalysatoren unter Wasserstoffdruck beobachtet. Da sich die beobachteten Produkte bei Reaktion unter Stickstoff nicht wesentlich von denen bei Reaktion unter Wasserstoff unterscheiden, wurde die Abwesenheit der Olefine als Ergebnis von Wasserstofftransferreaktionen interpretiert. Diese führen zur Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, die desorbieren können, und gleichzeitig zur Bildung von stark ungesättigten Komponenten, die auf dem Katalysator verbleiben. Durch eine einfache Bilanzierung der Deposite wurde diese Theorie bestätigt; dabei wurde die Vereinfachung

vorgenommen, dass nur Butane ( $n_{\rm H}/n_{\rm C}$ = 2,5) desorbieren. Nach dieser Berechnung bleiben auf dem Katalysator 2,2 Ma.-% Kohlenstoff zurück. Dies korreliert in etwa mit den Restkohlenstoffgehalten nach der Regenerierung.

Die Regenerierungsprodukte der edelmetallhaltigen Katalysatoren unterscheiden sich untereinander nur im Anteil des gebildeten Methans. Mit zunehmendem Edelmetallgehalt entsteht mehr Methan. Der Methananteil korreliert interessanterweise sehr gut mit dem Restkohlenstoffgehalt der Katalysatoren: Je mehr Methan entsteht, desto geringer ist der Restkohlenstoffgehalt auf dem Katalysator.



Bild 52: C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Produkte der Regenerierung von La-X-Katalysatoren nach einer Alkylierungsdauer von 7 h bei einem Wasserstoffdruck von 15 bar detektiert bei Erreichen von 300 °C in Abhängigkeit vom Edelmetallgehalt.

Lanewala *et al.* beobachteten bei der Isomerisierung von n-Hexan an edelmetallhaltigen, sauren Zeolithen zunächst eine lineare Zunahme der Ausbeute an Isomerisierungsprodukten mit dem Gehalt an Edelmetall und ein Plateau ab einem Platingehalt von 0,4 Ma.-% [157]. Dies deutet darauf hin, dass die Isomerisierung nicht am Edelmetall stattfindet. Da die Isomerisierung prinzipiell über denselben Mechanismus startet wie das Hydrocracken, die Kationen also durch Dehydrierung und anschließende Protonierung erzeugt werden, liegt die Vermutung nahe, dass ab einem Platingehalt von *ca*. 0,4 Ma.-% die Hydrieraktivität des Katalysators wesentlich größer ist als die Aktivität der Säurezentren. Dies führt dazu, dass ungesättigte Verbindungen hydriert werden können, bevor sie weiterreagieren. Dadurch wird die Umwandlung dieser ungesättigten Verbindungen in Polyaromaten unterdrückt.

Wang *et al.* beobachteten bei der Hydrierung von Benzol an Pt/USY eine drastische Zunahme der Katalysatoraktivität mit zunehmendem Gehalt an Platin bei geringen Platingehalten, jedoch nur noch eine geringe Zunahme bei Platingehalten über 0,5 Ma.-% [158]. Es wurde postuliert, dass die Hydrierung sowohl an den Metall- als auch an den Säurezentren stattfindet. Ab diesem Metallgehalt ist die Hydrieraktivität des Katalysators dieser Argumentation zufolge groß genug, um genügend Spillover-Wasserstoff (also atomaren Wasserstoff, der vom Ort seiner Entstehung an den Metallzentren auf den Träger wandert) für die Hydrierung an den Säurezentren bereitzustellen. Dass auch die Hydrierung an den Metallzentren mit zunehmendem Edelmetallgehalt nicht zunahm, wurde durch abnehmende Dispersion des Platins erklärt. Auch Lin und Vannice beobachteten eine Zunahme der Hydrieraktivität von Edelmetallen auf einem sauren Träger verglichen mit einem neutralen Träger [159]. Als Mechanismus postulierten sie ebenfalls die Wanderung von Wasserstoff vom Metall zu dem an den Säurezentren adsorbierten Benzol.

Die Zunahme des Methananteils ist durch einen verstärkten Anteil der Hydrogenolyse an der Spaltung des Kokses interpretierbar. Da es sich bei den zu crackenden Koksdepositen um stark verzweigte Verbindungen handelt und da die Demethylierung (also die Spaltung der Bindungen zwischen primären und sekundären bzw. zwischen primären und tertiären Kohlenstoffatomen) an Platinkatalysatoren die bevorzugte Crackreaktion ist [160], wird bei hydrogenolytischer Spaltung am Edelmetall ein großer Anteil an Methan erwartet. Ähnliche Ergebnisse wurden von Pichler *et al.* beim Cracken von n-Hexadecan an Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> erzielt [96]: Durch Schwefelung des Katalysators wurden die Metalle in ihre Sulfide überführt und dadurch ihre Aktivität verringert. Dies verursachte einen geringeren Anteil der Hydrogenolyse und dadurch einen geringeren Anteil des Methans am Produktgemisch. Bond und Gelsthorpe zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrogenolyse an einem Katalysator mit 0,6 Ma.-% Pt doppelt so hoch ist wie an einem Katalysator mit 0,3 Ma.-% Pt [161]. Es stellt sich deshalb die Frage, warum der Anteil des gebildeten Methans bei der Regenerierung an den hier vorgestellten Katalysatoren mit 0,3 und 0,4 Ma.-% Pt gleich bleibt (s. Bild 51). Dies ist durch die limiterte Anwesenheit von Edukten für die Regenerierung erklärbar: Beide Katalysatoren zeigen nach der Regenerierung einen sehr geringen Restkohlenstoffgehalt.

Die nach der Regenerierung auf dem Katalysator zurückbleibenden Koksdeposite wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie (s. Bild 53) sowie mittels IR-Spektroskopie (s. Bild 54) untersucht. Beide Spektroskopiearten zeigen, dass am edelmetallfreien Katalysator bei jeder Regenerierungsendtemperatur ungesättigte Verbindungen zurückbleiben, während am Katalysator mit Edelmetall nur nach Regenerierung bis 200 °C noch signifikante Banden ungesättigter Verbindungen beobachtbar sind.

Die Absorption des edelmetallfreien Katalysators im UV/Vis-Bereich zwischen 200 und 400 nm ähnelt nach Regenerierung bis 200 °C der Absorption von Verbindungen wie Xylol; bei höheren Regenerierungstemperaturen verschiebt sich die Bande zu höheren Wellenlängen und ähnelt dann der Absorption von Verbindungen wie Naphthalin oder Anthracen. Durch höhere Regenerierungstemperaturen erfolgt hier offenbar eine Umwandlung der Koksdeposite zu höher kondensierten Aromaten.

Im Infrarotspektrum erkennt man eine Koksbande bei einer Wellenzahl von *ca*. 1600 cm<sup>-1</sup>. Die Banden bei Wellenzahlen < 1500 cm<sup>-1</sup> werden durch Streck- sowie Deformationsschwingungen von CH-, CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen verursacht. Bei Wellenzahlen von *ca*. 1630 cm<sup>-1</sup> tritt eine weitere Bande auf, die von adsorbiertem Wasser herrührt, das durch die Vorbehandlung bei 200 °C nicht vom Katalysator entfernt werden konnte.



Bild 53: UV/Vis-Spektren von La-X (linkes Bild) und 0,4Pt/La-X (rechtes Bild) nach Regenerierung bei verschiedenen Regenerierungsendtemperaturen.



Bild 54: FTIR-Spektren von La-X (linkes Bild) und 0,4Pt/La-X (rechtes Bild) nach Regenerierung bei verschiedenen Regenerierungsendtemperaturen.

Durch die Infrarotspektroskopie werden die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie bestätigt: Bei der Regenerierung des edelmetallfreien Katalysators entstehen stark ungesättigte Verbindungen; nach Regenerierung bis 400 °C wird fast ausschließlich die Koksbande, die repräsentativ für Aromaten ist, beobachtet. Am Katalysator mit 0,4 Ma.-% Pt sind nur nach Regenerierung bis 200 °C noch deutliche Banden von Koksdepositen beobachtbar, wobei das Verhältnis von ungesättigten zu gesättigten Verbindungen kleiner ist als am edelmetallfreien Katalysator.

Am edelmetallfreien Katalysator findet das Cracken der Kohlenwasserstoffe über einen anderen Mechanismus statt als an einem Katalysator mit starker Hydrierfunktion. Die Kationen, die gespalten werden, entstehen am edelmetallfreien Katalysator nicht über Dehydrierung und anschließende Deprotonierung, sondern über einen bimolekularen Hydridtransfer. Da bei der Regenerierung kein weiteres Edukt zugegeben wird, die durch Cracken gebildeten Kationen also nicht durch Hydridtransfer von einem Eduktmolekül neutralisiert werden können, muss die Weiterreaktion dieser Kationen über einen anderen Mechanismus stattfinden. Auch die durch das Cracken entstandenen Olefine können nicht durch Hydrierung am Edelmetall rasch entfernt werden. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von Koksdepositen aus diesen Verbindungen ist in Bild 8 und in Bild 9 dargestellt. Durch den Crackmechanismus am edelmetallfreien Katalysator erklärt sich demzufolge der Aufbau ungesättigter Verbindungen.

# 6.4 Aktivität regenerierter Katalysatoren in der Alkylierung

## 6.4.1 Aktivität nach Regenerierung unter optimierten Bedingungen

Nachdem die Regenerierungsparameter bezüglich der Entfernung der Koksdeposite optimiert wurden, sollte untersucht werden, ob und inwiefern das Entfernen der Koksdeposite die Aktivität des Katalysators wiederherstellt. Für die Regenerierung wurden die folgenden optimierten Parameter verwendet:

- Eine Regenerierungsendtemperatur von 300 °C.
  - Eine höhere Temperatur verursacht nur eine unwesentlich stärkere Verringerung der Menge der Koksdeposite, die Konzentration der Säurezentren wird jedoch deutlich verringert.
- Ein Platingehalt von 0,4 Ma.-%.
- Ein möglichst hoher Wasserstoffdruck.
  - Aus Gründen der technischen Durchführbarkeit im industriellen Zielprozess wurde dieser auf 15 bar limitiert.

Die Alkylierung wurde wie oben beschrieben durchgeführt, bis eine Abnahme des Umsatzes zu beobachten war. Daraufhin wurde der Katalysator 0,4Pt/La-X im Festbettreaktor regeneriert. Für eine erneute Alkylierung wurde der Katalysator ohne weitere Zwischenbehandlung in den Reaktor für die Alkylierung transferiert. In Bild 55 sind die Alkylierung und die Regenerierung über mehrere Zyklen an 0,4Pt/La-X dargestellt. Die Regenerierung wird durch die grauen senkrechten Linien symbolisiert. Über vier Zyklen bleibt die Standzeit annähernd gleich, die Aktivität des Katalysators kann vollständig wiederhergestellt werden. Auch die Zusammensetzung des Produktgemischs sowie die Zusammensetzung der C<sub>8</sub>-Fraktion (s. Bild 56) bleiben annähernd gleich.



Bild 55: Alkylierung / Regenerierung über mehrere Zyklen an 0,4Pt/La-X. Die Regenerierung erfolgte bis 300 °C bei 15 bar.



Bild 56: Alkylierung / Regenerierung über mehrere Zyklen an 0,4Pt/La-X. Die Regenerierung erfolgte bis 300 °C bei 15 bar.

Der Katalysator wurde nach Alkylierung und nach Regenerierung mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert (s. Bild 57). Diese Methode eignet sich hierfür besonders gut, da die gepressten Katalysatoren untersucht und nach der Charakterisierung wieder verwendet werden können.

Mit jedem weiteren Alkylierungsschritt beobachtet man eine leichte Abnahme der Bande der Monoenyl-Kationen, was eventuell durch eine geringe Abnahme der Konzentration der zugänglichen Säurezentren erklärt werden kann. Sind weniger Säurezentren zugänglich, so können auch weniger Säurezentren durch den Aufbau solcher Kationen vergiftet werden. Der regenerierte Katalysator zeigt auch nach vier Zyklen noch keine Bande ungesättigter Verbindungen. Die optimierten Parameter haben sich in diesem Experiment als geeignet erwiesen, um den Katalysator auch über mehrere Zyklen erfolgreich zu regenerieren.



Bild 57: UV/Vis-Spektren von 0,4Pt/La-X nach Alkylierung (linkes Bild) und nach Regenerierung (rechtes Bild) über mehrere Zyklen.

#### 6.4.2 Aktivität des edelmetallfreien Katalysators nach Regenerierung

Zum Vergleich mit der Regenerierung unter optimierten Bedingungen und um Informationen über den Einfluss der Koksdeposite nach der Regenerierung auf die nächste Alkylierung zu gewinnen, wurde ein edelmetallfreier Katalysator in der Alkylierung und der Regenerierung über mehrere Zyklen verwendet. Die Regenerierung erfolgte bis 300 °C bei 15 bar. Erwartungsgemäß werden die Aktivität und somit die Standzeit des Katalysators im Verlauf mehrerer Zyklen durch die Anhäufung nicht entfernter Koksdeposite herabgesetzt (s. Bild 58). Daraus resultiert eine schnellere Zunahme des Anteils der C<sub>9+</sub>-Produkte. Darüber hinaus wird beobachtet, dass sich die Zusammensetzung der C<sub>8</sub>-Fraktion ändert (s. Bild 59). Mit kürzerer Standzeit nimmt der Anteil der Dimethylhexane zu. Dies zeigt, dass die Aktivität für die Butenoligomerisierung mit abnehmender Aktivität des Katalysators für die Alkylierung relativ zur Alkylierungsaktivität zunimmt. Besonders auffällig ist, dass um so weniger 2,2,4-TM-Pn gebildet wird, je kürzer die Standzeit des Katalysators ist.



Bild 58: Alkylierung / Regenerierung über mehrere Zyklen an La-X. Die Regenerierung erfolgte bis 300 °C bei 15 bar.


Bild 59: Alkylierung / Regenerierung über mehrere Zyklen an La-X. Die Regenerierung erfolgte bis 300 °C bei 15 bar.

Auch bei der Untersuchung der Aktivierungsbedingungen wurde bereits beobachtet, dass der Anteil des 2,2,4-TM-Pn mit abnehmender Standzeit abnimmt. Der Grund hierfür könnte sein, dass sich der Mechanismus für die Bildung des 2,2,4-TM-Pn-Isomers von dem Mechanismus für die Bildung der anderen TM-Pn-Isomere unterscheidet [162]. Das 2,2,4-Isomer wird vermutlich vorrangig durch Alkylierung von Isobutan mit Isobuten gebildet. Isobuten kann seinerseits über verschiedene Mechanismen gebildet werden:

- durch die Isomerisierung des n-Butens (bei 75 °C unwahrscheinlich),
- durch Cracken von längerkettigen Kohlenwasserstoffen,

(Dieser Bildungsmechanismus würde gleichzeitig die anfängliche Zunahme des Anteils des 2,2,4-Isomers erklären, da sich die höherkettigen Kohlenwasserstoffe zuerst bilden müssten. Allerdings entstünden als Nebenprodukte auch längerkettige (z.B.  $C_{5+}$ -) Kohlenwasserstoffe, deren Anteil am Produktgemisch im Gegensatz zum Anteil des 2,2,4-Isomers im Verlauf der Alkylierung kontinuierlich zunimmt und erst nach geringfügiger Abnahme des Umsatzes abnimmt.)

- durch die Deprotonierung von tert.-Butyl-Kationen.

Die Deprotonierung von *tert.*-Butyl-Kationen setzt deren Ausbildung auf der Katalysatoroberfläche voraus. Die *tert.*-Butyl-Kationen entstehen durch Hydridtransfer von Isobutan zu sekundären Butyl-Kationen [163] in der Initiierungsreaktion der Alkylierung. Der Anteil des dabei entstehenden n-Butans nimmt mit der Zahl der Zyklen ab; an dem weniger aktiven Katalysator bilden sich demzufolge weniger *tert.*-Butyl-Kationen aus. Der Verlauf des Anteils an 2,2,4-TM-Pn ist dadurch erklärbar, dass sich die *tert.*-Butyl-Kationen nach Start der Reaktion zunächst auf dem Katalysator ausbilden müssen. Sie erreichen dann eine maximale Konzentration, bevor sie allmählich durch die UV/Vis-spektroskopisch beobachtbaren ungesättigten Kationen abgelöst werden, die die aktiven Zentren des Katalysators blockieren und so zu dessen Desaktivierung führen.

Die Konzentration von Isobuten ist, legt man diesen Bildungsmechanismus zugrunde, proportional zur Konzentration von *tert.*-Butyl-Kationen auf der Katalysatoroberfläche. Daraus folgt, dass sich bei der Bildung von viel 2,2,4-TM-Pn viele *tert.*-Butyl-Kationen auf der Oberfläche des Katalysators befinden müssen. Die *tert.*-Butyl-Kationen sind aufgrund ihrer zentralen Stellung im Reaktionsmechanismus für die Langzeitstabilität des Katalysators verantwortlich. Daraus könnte sich eine Möglichkeit ergeben, die Katalysatoraktivität bei Langzeitexperimenten durch Kontrolle des Anteils des 2,2,4-TM-Pn-Isomers zu überprüfen, ohne dabei den Katalysator bis zum Ende seiner Standzeit zu belasten und Alkylat geringerer Qualität zu produzieren.

Ein ähnlicher Indikator für die Desaktivierung eines Katalysators wird beim MTG-Prozess verwendet [164]. Bei diesem Prozess bewegt sich der Bereich, in dem der Hauptteil der Reaktion stattfindet, langsam durch das Katalysatorfestbett und lässt dabei eine zunehmende Menge des desaktivierten Katalysators zurück. Nähert sich dieses Band dem Reaktorausgang, so wird das Reaktionsprodukt verstärkt olefinisch und weniger aromatisch, bis schließlich der Durchbruch des Methanols stattfindet. Die Änderung der Produktverteilung zeigt also das Ende des aktiven Zyklus und den Bedarf nach Regenerierung, die bei diesem Prozess durch Calcinierung mit Luft stattfindet, im Voraus an. Von den Katalysatoren wurden jeweils nach Alkylierung und nach Regenerierung UV/Vis-Spektren aufgenommen. Diese verändern sich im Gegensatz zu den Spektren des Katalysators mit Regenerierung unter optimierten Bedingungen drastisch (s. Bild 60); man beobachtet eine deutliche Abnahme der Bande der Monoenyl-Kationen mit der Zahl der Zyklen. Diese Abnahme geht mit der zunehmenden Desaktivierung des Katalysators einher; es stehen bei der Alkylierung im Verlauf der Zyklen weniger Säurezentren zur Verfügung, an denen sich die kationischen Koksdeposite ausbilden können.



Bild 60: UV/Vis-Spektren von La-X nach Alkylierung (linkes Bild) und nach Regenerierung (rechtes Bild) über mehrere Zyklen.

Dieses Ergebnis zeigt erneut die Wichtigkeit der kationischen Koksdeposite bei der Desaktivierung des Katalysators; die Alkenyl-Kationen konkurrieren mit den für den Alkylierungsmechanismus wichtigen *tert.*-Butyl-Kationen um negative Gerüstladungen (bzw. um Säurezentren). Sind zu viele Säurezentren durch Alkenyl-Kationen vergiftet, kann die Alkylierung nicht mehr in ausreichendem Umfang stattfinden, um alle Butenmoleküle schnell genug umzusetzen, bevor sie polymerisieren. Dies wiederum führt zur Beschleunigung des Koksaufbaus am Ende der Alkylierungsphase des Katalysators. Nach der Regenerierung zeigen sich in den UV/Vis-Spektren mit der Zahl der Zyklen zunehmende Intensitäten der Banden von Polyaromaten bei 460 nm; im Verlauf der Zyklen akkumulieren Koksdeposite aromatischen Charakters auf dem Katalysator.

## 6.4.3 Akkumulation von Koksdepositen über mehrere Zyklen

Eine Akkumulation der Koksdeposite über mehrere Zyklen würde sich negativ auf die Langzeitstabilität des Katalysators in einem industriellen Prozess auswirken. In Bild 61 sind Restkohlenstoffgehalte auf den Katalysatoren 0,4Pt/La-X und La-X gezeigt. An dem edelmetallfreien Katalysator findet eine starke Akkumulation der Koksdeposite statt, diese sorgen für die rasche Abnahme der Standzeit des Katalysators in dem Zyklenexperiment. Doch auch an dem Katalysator 0,4Pt/La-X, bei dem keine Verkürzung der Standzeit beobachtbar war, ist eine sehr geringe Akkumulation von Depositen beobachtbar. Dies könnte im Verlauf vieler Zyklen zu einem Aktivitätsverlust des Katalysators führen.



Bild 61: Restkohlenstoffgehalte nach Alkylierung / Regenerierung über mehrere Zyklen. Die Regenerierung erfolgte bis 300 °C bei 15 bar.

Die Charakterisierung der akkumulierten Koksdeposite mittels UV/Vis-Spektroskopie wurde bereits in den vorigen Kapiteln gezeigt. Nach vier Zyklen wurden die

Katalysatoren auch mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert (s. Bild 62). Am edelmetallfreien Katalysator ist eine Bande bei *ca*. 1600 cm<sup>-1</sup> beobachtbar, die den mittels UV/Vis-Spektroskopie gezeigten aromatischen Charakter der akkumulierten Deposite bestätigt. Am Katalysator mit einem Platingehalt von 0,4 Ma.-% ist diese Bande allenfalls sehr klein, vor allem die Bande von adsorbiertem Wasser bei *ca*. 1630 cm<sup>-1</sup> wird beobachtet.



Bild 62: FTIR-Spektren von La-X und 0,4Pt/La-X nach vier Zyklen Alkylierung / Regenerierung. Die Regenerierung erfolgte bis 300 °C bei 15 bar.

Die Zusammensetzung der Spaltprodukte über mehrere Zyklen beim Erreichen einer Regenerierungstemperatur von 300 °C bleibt sowohl am edelmetallfreien Katalysator La-X als auch am edelmetallhaltigen Katalysator 0,4Pt/La-X über 4 Zyklen konstant (s. Bild 63). Dies lässt darauf schließen, dass auch die Edukte der Crackreaktion sehr ähnlich sind. Überraschend ist dies vor allem beim edelmetallfreien Katalysator, an dem nach der Regenerierung eine große Menge von Depositen zurückbleibt. Die nach der jeweiligen Regenerierung zurückbleibenden Restkohlenwasserstoffe werden demzufolge auch in der auf den nächsten Alkylierungsschritt folgenden Regenerierung nicht gecrackt. Sie verbleiben auf dem Katalysator und führen zur Akkumulation von Koksdepositen.



Bild 63: C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Produkte der Regenerierung detektiert bei Erreichen von 300 °C in Abhängigkeit von der Zyklenzahl und dem Edelmetallgehalt.

Möglicherweise kann diese Akkumulation bei Verwendung höheren von Temperaturen vermieden werden. In Bild 64 sind die Restkohlenstoffgehalte nach Regenerierung über mehrere Zyklen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Da die Temperatur der Regenerierung als "Aktivierungstemperatur" für den nächsten Alkylierungsschritt einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Alkylierung besitzt, wurden die Katalysatoren zur Einstellung der Konzentration der Säurezentren nach der Regenerierung über gesättigter Calciumnitratlösung befeuchtet und vor der Alkylierung bei 135 °C im Reaktor getrocknet.

Man beobachtet eine deutliche Akkumulation der Koksdeposite bei der Regenerierung bei 200 °C. Der Aufbau der Deposite nimmt, wie oben postuliert, mit der Zahl der Zyklen annähernd linear zu. Dies ist, wie oben beschrieben, in sehr geringem Umfang auch der Fall bei Regenerierung bis 300 °C. Bei Regenerierung bis 400 °C scheint diese Zunahme nicht mehr zu erfolgen, allerdings sind die beobachteten Gehalte an Depositen so gering, dass aufgrund der Genauigkeit des Elementaranalysators die Frage besteht, ob die Beobachtung aussagekräftig ist.



Bild 64: Restkohlenstoffgehalte nach Alkylierung / Regenerierung über mehrere Zyklen bei Regenerierung bis zu verschiedenen Endtemperaturen.

Sollte die Regenerierung bis 400 °C die Akkumulation der Deposite unterbinden, würde die Regenerierung bis 400 °C jedoch zu einem erhöhten technischen Aufwand führen, da die Katalysatoren zwischen Regenerierung und Alkylierung befeuchtet werden müssen, um die katalytische Aktivität wiederherzustellen.

Eine weitere Möglichkeit, der Akkumulation der Deposite entgegenzuwirken, wäre, den Katalysator in regelmäßigen Abständen oxidativ zu regenerieren. Mit Ausnahme des Zyklenexperiments mit dem edelmetallfreien Katalysator wurde immer eine streng lineare Akkumulation der Deposite beobachtet. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass ein Restkohlenstoffgehalt von 1,8 Ma.-% die Standzeit des edelmetallfreien Katalysators von 7 auf 5 h verringert. Bei Regenerierung des Katalysators 0,4Pt/La-X verbleiben nach der Regenerierung bei 300 °C *ca.* 0,05 Ma. % Koks auf dem Katalysator. Dieser Koks akkumuliert im Verlauf vieler Zyklen: Nach 36 Zyklen verringert sich dieser Abschätzung zufolge die Standzeit auf 5/7 der ursprünglichen Standzeit. Die oxidative Regenerierung müsste demzufolge nur in sehr großen Abständen durchgeführt werden. Sie könnte der im FCC-Prozess implementierten Regenerierung ähneln. Der Zeitpunkt, zu dem eine oxidative

Regenerierung notwendig würde, könnte, wie oben beschrieben, durch den Anteil des 2,2,4-TM-Pn-Isomers im Produktgemisch abgeschätzt werden.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175-188.
- [2] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G.I. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S.S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmans, G. Vezzalini, Can. Mineralogist 35 (1997) 1571-1606.
- [3] L.B. McCusker, C. Baerlocher, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Hrsg.), Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 37-67.
- [4] H. Klein, H. Fuess, M. Hunger, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91 (1995) 1813-1824.
- [5] R.P. Townsend, E.N. Coker, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Hrsg.), Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 467-524.
- [6] H.S. Sherry, J. Coll. Interf. Sci. 28 (1968) 288-292.
- [7] G.H. Kühl, in: J. Weitkamp, L. Puppe (Hrsg.), Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Springer, Berlin, 1999, S. 81-197.
- [8] E.F.T. Lee, L.V.C. Rees, Zeolites 7 (1987) 143-147.
- [9] A.E. Hirschler, J. Catal. 2 (1963) 428-439.
- [10] C.S. Plank, in: W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit, P. Zwietering (Hrsg.), 3<sup>rd</sup> International Congress on Catalysis, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> ICC, North-Holland, Amsterdam, 1964, S. 568.
- [11] P. Fletcher, R.P. Townsend, Zeolites 3 (1983) 129-133.
- P. Gallezot, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Hrsg.), Molecular Sieves Science and Technology, Bd. 3, Post-Synthesis Modification I, Springer, Berlin, 2002, S. 257-305.
- [13] R.A. Dalla Betta, M. Boudart, in: J.W. Hightower (Hrsg.), 5<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICC, North-Holland, Amsterdam, 1973, 1329-1341.
- [14] W.J. Reagan, A.W. Chester, G.T. Kerr, J. Catal. 69 (1981) 89-100.

- [15] T. Kubo, H. Arai, H. Tominaga, T. Kunugi, Bull. Chem. Soc. Japan 45 (1972) 607-612.
- [16] P. Gallezot, A. Alarcon-Diaz, J.-A. Dalmon, A.J. Renouprez, B. Imelik, J. Catal. 39 (1975) 334-349.
- [17] R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie Academic & Professional, London, 1997, S. 265-337.
- [18] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, Appl. Catal. A: General 212 (2001) 3-16.
- [19] P. Forzatti, L. Lietti, Catal. Today 52 (1999) 165-181.
- [20] D.L. Trimm, Appl. Catal. A: General 212 (2001) 153-160.
- [21] D.L. Trimm, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997, S. 1263-1282.
- [22] H.G. Karge, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Hrsg.), Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, Elsevier, Amsterdam, 2001, S. 531-570.
- [23] H.S. Cerqueira, P. Magnoux, D. Martin, M. Guisnet, Appl. Catal. A: General 208 (2001) 359-367.
- [24] M. Guisnet, P. Magnoux, Appl. Catal. A: General 212 (2001) 83-96.
- [25] Team Technik 1, Führungsebene der MIRO, Erdöl, Erdgas, Kohle 7/8 (1999) 356-369.
- [26] J. Weitkamp, Y. Traa, Catal. Today 49 (1999) 193-199.
- [27] P. Rao, S.R. Vatcha, Oil Gas J. 94/37 (1996) 56-61.
- [28] S. Rossini, Catal. Today. 77 (2003) 467-484.
- [29] C. Achten, A. Kolb, W. Püttmann, P. Seel, R. Gihr, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3652-3661.
- [30] T. Chang, Oil Gas J. 98/35 (2000) 17.
- [31] G. Parkinson, Chem. Eng., Januar (2001) 27-33.
- [32] D. Nakamura, Oil Gas J. 101/49 (2003) 64 und ogj.pennnet.com
- [33] L.F. Albright, Chemtech, Juli (1998) 46-53.
- [34] www.stratco.com.
- [35] A.B. Charlisle, T.F. Daniels, T.C. Fischer, L.A. Frederickson, T.G. Golden, J.G. Grant, G.L. Hamilton, M.G. Hunter, D. Knepper, R.G. McClung, B.M. Moyse,

G. Pazmanyi, L.L. Pritzel, S.D. Williams, H.W. Bruch, T.S. Higgins, Oil Gas J. 90/14 (1992) 67-72.

- [36] L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 275-281.
- [37] R. Miethchen, F.-D. Zeiseler, H. Franke, Chem. Techn. 35/1 (1983) 1-7.
- [38] J. Weitkamp, Ind. Eng. Chem. Prod. Dev. Res. 21 (1982) 550-558.
- [39] F.W. Kirsch, J.D. Potts, D.S. Barmby, J. Catal. 27 (1972) 142-150.
- [40] J. Weitkamp, Y. Traa, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997, S. 2039-2069.
- [41] F. Cardonna, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, Appl. Catal.A: General 128 (1995) 243-257.
- [42] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, J. Catal. 146 (1994) 185-192.
- [43] J. Weitkamp, in: B. Imelik (Hrsg.), Catalysis by Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 5, Elsevier, Amsterdam, 1980, S. 65-75.
- [44] L.F. Albright, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 4283-4289.
- [45] A. Corma, A. Martinez, Catal. Rev. Sci. Eng. 35 (1993) 483-570.
- [46] Y.F. Chu, A.W. Chester, Zeolites 6 (1986) 195-200.
- [47] A. Feller, Dissertation, Technische Universität München (2003).
- [48] G. Clet, J.M. Goupil, G. Szabo, D. Cornet, Appl. Catal A: General 202 (2000) 37-47.
- [49] G. Clet, J.M. Goupil, G. Szabo, D. Cornet, J. Molec. Catal. A: Chemical 148 (1999) 253-264.
- [50] A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J.M. Lopez-Nieto, A. Martinez, C. Martinez, Appl. Catal. A: General 111 (1994) 175-189.
- [51] C. Guo, S. Yao, J. Cao, Z. Qian, Appl. Catal. A: General 107 (1994) 229-238.
- [52] P.Y. Gayraud, I.H. Stewart, S.B. Derouane-Abd Hamid, N. Essayem, E.G. Derouane, J.C. Vedrine, Catal. Today 63 (2000) 223-228.
- [53] Y. He, Y. He, Catal. Today 74 (2002) 45-51.
- [54] T. Rørvik, I.M. Dahl, H.B. Mostad, O.H. Ellestad, Catal. Lett. 33 (1995) 127-134.
- [55] W.E. Garwood, P.B. Venuto, J. Catal. 11 (1968) 175-181.
- [56] F.W. Kirsch, J.D. Potts, D.S. Barmby, Proc. Div. Refining, Amer. Petr. Inst. 48 (1968) 1000-1016.

- [57] J. Weitkamp, Erdöl, Kohle Erdgas Petrochem. Compendium (1978/1979) 525-550.
- [58] R.J. Taylor, D.E. Sherwood Jr., Appl. Catal. A: General 155 (1997) 195-215.
- [59] K.P. de Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. van Brugge, C. de Groot, Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 2053-2060.
- [60] G.S. Nivarthy, K. Seshan, J.A. Lercher, Microporous Mesoporous Mater. 22 (1998) 379-388.
- [61] G.S. Nivarthy, Y. He, K. Seshan, J.A. Lercher, J. Catal. 176 (1998) 192-203.
- [62] H.B. Mostad, M. Stöcker, A. Karlsson, T. Rørvik, Appl. Catal. A: General 144 (1996) 305-317.
- [63] A. Corma, V. Gomez, A. Martinez, Appl. Catal. A: General 119 (1994) 83-96.
- [64] K. Yoo, E.C. Burckle, P.G. Smirniotis, J. Catal. 211 (2002) 6-18.
- [65] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, in: L. Guczi, F. Solymosi, P. Tetenyi (Hrsg.), New Frontiers in Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 75, Elsevier, Amsterdam, 1993, S. 1735-1738.
- [66] K. Yoo, P.G. Smirniotis, Appl. Catal. A: General 246 (2003) 243-251.
- [67] J. Weitkamp, S. Maixner, Zeolites 7 (1987) 6-8.
- [68] C. Flego, I. Kiricsi, W.O. Parker Jr., M.G. Clerici, Applied Catalysis A: General 124 (1995) 107-119.
- [69] C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, M.G. Clerici, in: B. Delmon, G.F. Froment (Hrsg.), Catalyst Deactivation 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 88, Elsevier, Amsterdam, 1994, S. 585-590.
- [70] A.S. Berenblyum, L.V. Ovsyannikova, E.A. Katsman, J. Zavilla, S.I. Hommeltoft, Y.Z. Karasev, Appl. Catal A: General 232 (2002) 51-58.
- [71] L.F. Albright, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5627-5631.
- [72] J. Pater, F. Cardona, C. Canaff, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3822-3829.
- [73] S. Sahebdelfar, M. Kazemeini, F. Khorasheh, A. Badakhshan, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 3611-3620.
- [74] R. Schöllner, H. Hölzel, M. Partisch, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, math.naturwiss. R. 23 (1974) 631.
- [75] R. Schöllner, H. Hölzel, Z. Chem. 15 (1975) 469-475.

- [76] M.L. Poutsma, in J.A. Rabo (Hrsg.), Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph, Bd. 171, American Chemical Society, Washington, 1976, S. 488.
- [77] C. Pazè, B. Sazak, A. Zecchina, J. Dwyer, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 9978-9986.
- [78] A. Feller, I. Zuazo, A. Guzman, J.O. Barth, J.A. Lercher, J. Catal. 216 (2003) 313-323.
- [79] D.N. Thompson, D.M. Ginosar, K. Coates, Fuel Chem. Div. Prep. 46 (2001) 422-425.
- [80] C.-L. Yang, US Patent 3851004, 26. November 1974 (Union Carbide Corporation).
- [81] Y. Zhuang, F.T.T. Ng, Appl. Catal. A: General 190 (2000) 137-147.
- [82] C.A. Querini, E. Roa, Appl. Catal. A: General 163 (1997) 199-215.
- [83] C.A. Querini, E. Roa, C.L. Pieck, J.M. Parera, in: C.H. Bartholomew, G.A. Fuentes (Hrsg.), Catalyst Deactivation 1997, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 111, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 407-414.
- [84] E.H. van Broekhoven, F.R. Mas Cabré, P. Boogard, G. Klaver, M. Vonhof, WO Patent 98/23560, 4. Juni 1998 (Akzo Nobel).
- [85] E.J.A. Schweitzer, P.F. van den Oosterkamp, Petroleum and Coal 40 (1998) 27-32.
- [86] C.A. Querini, Catal. Today 62 (2000) 135-143.
- [87] G. Panattoni, C.A. Querini, in: J.J. Spivey, G.W. Roberts, B.H. Davis (Hrsg.), Catalyst Deactivation 2001, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 139, Elsevier, Amsterdam, 2001, S.181-188.
- [88] A.K. Nowak, C.M.A.M. Mesters, A.M. Rigby, D. Schulze, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem. 41 (1996) 668-672.
- [89] C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, J.P. Gilson, C. de Groot, P.T.M. van Brugge, K.P. de Jong, in: J. Weitkamp, B. Lücke (Hrsg.), Proceedings of the DGMK Conference on Catalysis on Solid Acids and Bases, Berlin, 14-15 March 1996, DGMK German Society for Petroleum and Coal Science and Technology, Hamburg, 1996, S. 57-58.
- [90] E.H. van Broekhoven, V.J. D'Amico, <u>www.akzonobel-catalysts.com/eco-</u> <u>magic/html/conference/abstracts/main.htm</u>, Proceedings of the Akzo Nobel

Catalysts Symposium "ECO-MAGIC", Noordwijk, the Netherlands, June 10-13, 2001.

- [91] C.-L. Yang, US Patent 3893942, 8. Juli 1975 (Union Carbide Corporation).
- [92] P.A. Agaskar, T.J. Huang, US Patent 5824835, 20. Oktober 1998 (Mobil Oil Corporation).
- [93] E.H. van Broekhoven, J.W.M. Sonnemans, S. Zuijdendorp, US Patent 2002/0198422, 26. Dezember 2002 (Akzo Nobel Inc.).
- [94] C.D. Gosling, D.L. Weiler, R.A. de Villiers, US Patent 5849976, 15. Dezember 1998 (UOP LLC).
- [95] D.J. Shields, P.A. Sechrist, US Patent 6392114, 21. Mai 2002 (UOP LLC).
- [96] H. Pichler, H. Schulz, H.O. Reitemeyer, J. Weitkamp, Erdöl, Kohle Erdgas -Petrochem. 25 (1972) 494-505.
- [97] J. Weitkamp, Erdöl, Kohle Erdgas Petrochem. 31 (1978) 13-22.
- [98] H.L. Coonradt, W.E. Garwood, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 3 (1964) 38-45.
- [99] I.E. Maxwell, J.K. Minderhoud, W.H.J. Stork, J.A.R. van Veen, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997, S. 2017-2039.
- [100] B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2573-2584.
- [101] W.O. Haag, R.M. Dessau, Proceedings of the 8th ICC, Bd. 2, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1984, S. 305-316.
- [102] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, J. Catal. 127 (1991) 51-66.
- [103] H.C. Beirnaert, J.R. Alleman, G.B. Marin, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1337-1347.
- [104] J.H. Sinfelt, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Hrsg.), Advances in Catalysis, Bd. 23, Academic Press, New York, 1973, S. 91-119.
- [105] J.H. Sinfelt, Catal. Rev. 3 (1969) 175-205.
- [106] G.C. Bond, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 3173-3179.
- [107] U. Rymsa, Dissertation, Universität Stuttgart (2001).
- [108] C.A. Emeis, J. Catal. 141 (1993) 347-359.
- [109] R. Klingmann, Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [110] www.sge.com

- [111] E. Leibnitz, H.G. Struppe, Handbuch der Gaschromatographie, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1984, S. 421-422.
- [112] R. Gade, D. Faßler, Z. Chem. 29 (1989) 1-6.
- [113] S. Xiao, R.L. Van Mao, G. Denes, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1251-1255.
- [114] M. Hunger, G. Engelhardt, J. Weitkamp, Microporous Mater. 3 (1995) 497-510.
- [115] K.J. Chao, J.Y. Chern, J. Phys. Chem. 93 (1989) 1401-1404.
- [116] G. Engelhardt, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen (Hrsg.), Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 58, Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 285-315.
- [117] M. Hunger, Catal. Rev. Sci. Eng. 39 (1997) 345-393.
- [118] M. Weihe, M. Hunger, M. Breuninger, H.G. Karge, J. Weitkamp, J. Catal. 198 (2001) 256-265.
- [119] S.E. Dolinski, V.A. Plakhotnik, E.A. Mortikov, A.L. Bachurikhin, Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem. 46 (2001) 246-249.
- [120] J.W. Ward, in: J.A. Rabo (Hrsg.), Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976, S. 124-131.
- [121] J.W. Ward, J. Catal. 13 (1969) 321-327.
- [122] E.F. Sousa-Aguiar, V.L.D. Camorim, F.M.Z. Zotin, R.L.C. dos Santos, Microporous Mesoporous Mater. 25 (1998) 25-34.
- [123] J.W. Ward, J. Phys. Chem. 72 (1968) 4211-4223.
- [124] A.P. Bolton, J. Catal. 22 (1971) 9-15.
- [125] J.V. Smith, J.M. Bennett, E.M. Flanigen, Nature 215 (1967) 241-244.
- [126] J.W. Ward, J. Catal. 9 (1967) 225-236.
- [127] M.L. Costenoble, W.J. Mortier, J.B. Uytterhoeven, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 74 (1978) 466-483.
- [128] E.F.T. Lee, L.V.C. Rees, Zeolites 7 (1987) 545-548.
- [129] U. Weiß, M. Weihe, M. Hunger, H.G. Karge, J. Weitkamp, in: H. Chon, S.-K. Ihm, Y.S. Uh (Hrsg.), Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 105, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 973-980.

- [130] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J.A. Lercher, J. Phys. Chem. 93 (1989) 4837-4843.
- [131] T. Rørvik, H.B. Mostad, A. Karlsson, O.H. Ellestad, Appl. Catal. A: General 156 (1997) 267-283.
- [132] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Bd. 2, Academic Press, New York, 1975, S. 222.
- [133] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Bd. 2, Academic Press, New York, 1975, S. 228.
- [134] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Bd. 2, Academic Press, New York, 1975, S. 248.
- [135] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Bd. 2, Academic Press, New York, 1975, S. 229.
- [136] J.-P. Lange, A. Gutsze, J. Allgeier, H.G. Karge, Appl. Catal. 45 (1988) 345-356.
- [137] D. Eisenbach, E. Gallei, J. Catal. 56 (1979) 377-389.
- [138] F.A. Diaz-Mendoza, L. Pernett-Bolano, N. Cardona-Martinez, Thermochim. Acta 312 (1998) 47-61.
- [139] H. Förster, I. Kiricsi, Catal. Today 3 (1988) 65-74.
- [140] H. Förster, S. Franke, J. Seebode, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 79 (1983) 373-382.
- [141] H. Förster, I. Kiricsi, Zeolites 7 (1987) 508-510.
- [142] I. Kiricsi, G. Tasi, H. Förster, P. Fejes, J. Molec. Structure 218 (1990) 369-374.
- [143] I. Kiricsi, H. Förster, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 84 (1988) 491-499.
- [144] S. Yang, J.N. Kondo, K. Domen, Catal. Today 73 (2002) 113-125.
- [145] J. Datka, Zeolites 1 (1981) 113-116.
- [146] F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, A. Zecchina, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 1243-1249.
- [147] N.Y. Chen, W.O. Haag, in: Z. Paal, P.G. Menon (Hrsg.), Hydrogen Effects in Catalysis, Fundamentals and Practical Applications, Chemical Industries, Bd. 31, Marcel Dekker, Inc., 1988, S. 695-722.
- [148] L.A. Pine, P.J. Maher, W.A. Wachter, J. Catal. 85 (1984) 466-476.
- [149] G. de la Puente, E.F. Souza-Aguiar, F.M.Z. Zotin, V.L.D. Camorim, U. Sedran, Appl. Catal. A: General 197 (2000) 41-46.

- [150] A. Feller, J.-O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, J. Catal. 220 (2003) 192-206.
- [151] P. Marecot, S. Peyrovi, D. Bahloul, J. Barbier, Appl. Catal. 66 (1990) 181-190.
- [152] F.W. Kirsch, D.S. Barmby, J.D. Potts, US Patent 3706814, 19. Dezember 1972 (Sun Oil Company).
- [153] R. von Ballmoos, D.H. Harris, J.S. Magee, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997, S. 1955-1986.
- [154] P.A. Arroyo, C.A. Henriques, E.F. Sousa-Aguiar, A. Martinez, J.L.F. Monteiro, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Hrsg.), 12<sup>th</sup> International Congress of Catalysis, Proceedings of the 12<sup>th</sup> ICC, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 130, Elsevier, Amsterdam, 2000, S. 2555-2560.
- [155] S. Kotrel, H. Knözinger, B.C. Gates, Microporous Mesoporous Mater. 35-36 (2000) 11-20.
- [156] N.Y. Chen, J. Catal. 50 (1977) 252-257.
- [157] M.A. Lanewala, P.E. Pickert, A.P. Bolton, J. Catal. 9 (1967) 95-97.
- [158] J. Wang, Q. Li, J. Yao, Appl. Catal. A: General 184 (1999) 181-188.
- [159] S.D. Lin, M.A. Vannice, J. Catal. 143 (1993) 539-553.
- [160] F.G. Gault, in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Hrsg.), Advances in Catalysis, Bd. 30, Academic Press, New York, 1981, S. 1-95.
- [161] G.C. Bond, M.R. Gelsthorpe, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 85 (1989) 3767-3783.
- [162] A.L. Bachurikhin, E.S. Mortikov, V.Yu. Gribanov, I.A. Abronin, Russ. Chem. Bull 51 (2002) 783-788.
- [163] F.W. Kirsch, J.D. Potts, D.S. Barmby, Oil Gas J. 66/29 (1968) 120-127.
- [164] C.D. Chang, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Bd. 4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997, S. 1894-1908.

## 8 Anhang

Tabelle A: Retentionszeiten der detektierten Verbindungen.

	Retentionszeit	Retentionszeit
Substanz	Analytik	Analytik
Substanz	Alkylierung /	Regenerierung /
	min	min
Methan (Me)		2,5
Ethan (Et)		2,6
Propan (Pr)	8,0	2,8
Isobutan (2-M-Pr)	8,3	3,0
1-Buten	8,5	
n-Butan (Bu)	8,6	3,3
trans-2-Buten	8,7	
cis-2-Buten	8,8	
2-Methylbutan (2-M-Bu)	9,6	4,1
n-Pentan (Pn)		4,5
2,2-Dimethylbutan (2,2-DM-Bu)	11,0	5,3
2,3-Dimethylbutan (2,3-DM-Bu)	12,1	6,2
2-Methylpentan (2-M-Pn)	12,2	6,5
3-Methylpentan (3-M-Pn)	12,8	7,0
n-Hexan (n-Hx)		7,8
2,2-Dimethylpentan (2,2-DM-Pn)		8,9
Methylcyclopentan (M-CPn)		9,1
2,4-Dimethylpentan (2,4-DM-Pn)	15,4	9,3
2,2,3-Trimethylbutan (2,2,3-TM-Bu)	15,9	9,6
3,3-Dimethylpentan (3,3-DM-Pn)		11,1
Cyclohexan (CHx)		11,4
2-Methylhexan (2-M-Hx)	18,4	12,2
2,3-Dimethylpentan (2,3-DM-Pn)	18,6	12,3
1,1-Dimethylcyclopentan (1,1-DM-CPn)		12,6
3-Methylhexan (3-M-Hx)	19,3	13,0
cis-1,3-Dimethylcyclopentan (1c3-DM-CPn)		13,6

trans-1,3-Dimethylcyclopentan (1t3-DM-CPn)		13,9
3-Ethylpentan (3-Et-Pn)		14,1
1,2-Dimethylcyclopentan (1,2-DM-CPn)		14,2
2,2,4-Trimethylpentan (2,2,4-TM-Pn)	20,8	14,3
n-Heptan (n-Hp)		16,4
Methylcyclohexan (M-CHx)		17,8
2,2-Dimethylhexan (2,2-DM-Hx)		18,2
2,5-Dimethylhexan (2,5-DM-Hx)		19,2
2,4-Dimethylhexan (2,4-DM-Hx)	25,0	19,3
2,2,3-Trimethylpentan (2,2,3-TM-Pn)	25,2	19,5
2,3,4-Trimethylpentan (2,3,4-TM-Pn)	26,3	21,1
2,3,3-Trimethylpentan (2,3,3-TM-Pn)	26,7	21,4
2,3-Dimethylhexan (2,3-DM-Hx)	27,0	22,3
2-Methyl-3-Ethylpentan (2-M-3-E-Pn)	27,1	22,8
2-Methylheptan (2-M-Hp)	27,3	23,1
4-Methylheptan (4-M-Hp)	27,5	23,4
3,4-Dimethylhexan (3,4-DM-Hx)	27,6	23,8
3-Methylheptan (3-M-Hp)	27,8	24,3
3-Ethylhexan (3-E-Hx)	27,9	



Bild A: Beispielchromatogramm Alkylierung.



Bild B: Beispielchromatogramm Regenerierung.