



Diplomstudiengang Chemie

DIPLOMARBEIT

Oligomerisierung von Propen am ZSM-5

Vorgelegt von Michael Jeske

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, 13. Dezember 2000

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2000 bis Dezember 2000 in der Abteilung Technische Chemie 2 des Fachbereichs Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Rößner für die Überlassung des Themas sowie für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken.

Bei Herrn Professor Dr. Brehm bedanke ich mich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Herrn Gerold Bruns danke ich für die anregenden Diskussionen und Hilfestellungen zur Problembeseitigung in der Chromatographie.

Mein Dank gilt der ganzen Arbeitsgruppe für eine sehr gute Laboratmosphäre und der ständigen Diskussionsbereitschaft.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Frau Gerlinde und meiner Tochter Helene für ihre Geduld und Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	3
1 EINLEITUNG.....	5
2 LITERATURÜBERSICHT	7
2.1. STRUKTUR UND FORMSELEKTIVITÄT VON ZEOLITHEN.....	7
2.2 EIGENSCHAFTEN IONENAUSGETAUSCHTER ZEOLITHE.....	13
2.3 KATALYTISCHE REAKTIONEN VERSCHIEDENER ZEOLITHE.....	15
2.3.1 Reaktionsbedingungen.....	18
2.3.2 Einfluß von Wasserstoff.....	21
2.3.3 Verkokung.....	22
2.4 REAKTIONSMECHANISMUS	22
2.5 INDUSTRIELLE VERFAHREN ZUR KRAFTSTOFFHERSTELLUNG.....	26
3 EXPERIMENTELLER TEIL	33
3.1 KATALYSATOREN	33
3.1.2 Katalysatorpräparation.....	34
3.1.3 Charakterisierung.....	35
3.1.4 Kalzinierung und Aktivierung.....	35
3.2 VERSUCHSANLAGE.....	36
3.3 GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE.....	41
3.4 ANALYTIK UND AUSWERTUNG.....	43
3.5 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	44
3.6 BESCHREIBUNG DER VORVERSUCHE UND EXPERIMENTE.....	45
3.6.1 Funktions- und Inertprüfung der Anlage.....	45
3.6.2 Vorversuche mit H-ZSM-5.....	46
3.6.3 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion.....	47
3.6.4 Aktivität und Laufzeitverhalten der Katalysatorsysteme.....	47
3.6.5 Verweilzeitverhalten am Katalysator NiO+H-ZSM-5.....	47
3.6.6 Reaktion am NiO+H-ZSM-5 bei atmosphärischem Druck.....	48
3.6.7 Einfluß eines Pt/H-ZSM-5 Katalysators auf das Produktspektrum.....	48
3.6.8 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Katalysatoren	49
3.6.9 Vergleich mit einem kommerziellen Kraftstoff.....	50

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	51
4.1	CHARAKTERISIERUNG DER KATALYSATOREN	51
4.2	FUNKTIONS- UND INERTPRÜFUNG DER ANLAGE	51
4.3	VORVERSUCHE MIT H-ZSM-5	52
4.4	TEMPERATUR- UND DRUCKABHÄNGIGKEIT DER REAKTION	53
4.4.1	<i>Temperaturabhängigkeit der Reaktion</i>	54
4.4.2	<i>Druckabhängigkeit der Reaktion</i>	55
4.5	AKTIVITÄT UND LAUFZEITVERHALTEN DER KATALYSATORSYSTEME	57
4.5.1	<i>H-ZSM-5</i>	57
4.5.2	<i>NiH-ZSM-5</i>	58
4.5.3	<i>NiZnH-ZSM-5</i>	59
4.5.4	<i>NiO+H-ZSM-5</i>	60
4.5.5	<i>ZnO+H-ZSM-5</i>	62
4.5.6	<i>NiO+ZnO+H-ZSM-5</i>	63
4.6	VERWEILZEITVERHALTEN DES NiO+H-ZSM-5	68
4.6.1	<i>NiO+H-ZSM-5 bei einem Volumenstrom von 4 ml/min (t = 24 s)</i>	68
4.6.2	<i>NiO+H-ZSM-5 bei einem Volumenstrom von 12 ml/min (t = 8 s)</i>	69
4.7	REAKTION DES NiO+H-ZSM-5 BEI ATMOSPHERISCHEN DRUCK	71
4.8	PT/H-ZSM-5 ALS HYDRIERKOMPONENTE	72
4.9	VERGLEICH MIT EINEM KOMMERZIELLEN KRAFTSTOFF	74
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	76
6	LITERATUR	78
7	ANHANG	81

1 Einleitung

Die Oligomerisierung kurzkettiger Alkane und Alkene ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung und wird seit Jahrzehnten intensiv untersucht. Allgemein nimmt das industrielle Interesse an der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch Isomerisierungsreaktionen vor dem Hintergrund eines stetig wachsenden Energiebedarfs und einer effektiveren Ressourcennutzung weiterhin zu. Durch die Umsetzung von Ethen, Propen und Buten werden wichtige Produkte wie Diesel- und Vergaserkraftstoffe, Schmier- und Reinigungsmittel sowie Zwischenprodukte für die Pharmazie gewonnen.

Dabei ist insbesondere der Einsatz von heterogenen Katalysatoren interessant, da sie sich in der praktischen Anwendung durch einfache Techniken wie Filtrieren oder Zentrifugieren abtrennen lassen.

Bereits in den 30er Jahren ist bei der *United Oil Production* (UOP) der sog. *Catpoly-Process* zum Einsatz gekommen, bei dem Propen und Butengemische über Phosphorsäure auf Silikaten zu Flüssigprodukten umgesetzt wurden [1]. In den 50er und 60er Jahren sind weitere Verfahren wie das *Platforming* entwickelt worden, welche auf heterogenen Katalysatorsystemen basieren und zur großtechnischen Anwendung gekommen sind [2]. Mitte der 80er Jahre kommt bei der *Mobil Oil Company* der MOGD-Process (*Mobil Olefins to Gasoline and Distillate*) zum kommerziellen Einsatz [3,4,5]. Dieser basiert auf der Verwendung von synthetischen Zeolithen ZSM-5 und führt in der Produktpalette zu Diesel- und Benzinfraktionen.

Dies ist auch der Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit, in der durch Untersuchungen an verschiedenen Katalysatorsystemen die Voraussetzungen für ein Niederdruck-Verfahren zur Oligomerisierung von Propen geprüft werden soll. Zielsetzung ist es dabei einen Umsatz der Edukte vor Ort, also am Förderstandort zu ermöglichen, da ein Transport der Gase immer noch mit einem erheblichen technischen Aufwand und entsprechend hohen Kosten verbunden ist.

Ein Hauptaugenmerk richtet sich dabei auf die Gewinnung von verzweigten Kohlenwasserstoffen die als Kraftstoffkomponenten eingesetzt werden und die Klopfestigkeit erhöhen. Sie dienen damit in zunehmenden

Maße als Ersatzstoffe für die als carcinogen eingestuft Aromaten. Von besonderem Interesse ist dabei die Synthese der Isomere des Hexans, 2-Methyl- und 3-Methylpentan die als Vorstufen für Antiklopfmittelkomponenten eingesetzt werden sollen.

Des weiteren soll geklärt werden, inwiefern eine Gewinnung von Diesel- und Benzinartigen Fraktionen durch das angewandte Verfahren und die eingesetzten Katalysatoren möglich ist. Zu diesem Zweck werden auf Basis des Zeolithen ZSM-5 verschiedene Katalysatorsysteme unter Verwendung der Übergangsmetalle Nickel und Zink hergestellt und deren Einfluß auf die Reaktion und das Produktspektrum untersucht.

2 Literaturübersicht

2.1. Struktur und Formselektivität von Zeolithen

Schon in den 50er Jahren ist neben den amorphen Silikaten und den Schichtsilikaten auch die große Gruppe der natürlich vorkommenden Zeolithe für den Einsatz in der heterogenen Katalyse entdeckt worden. Den Mineralogen sind Zeolithe schon lange bekannt und ihre Struktur und Eigenschaften wie beispielsweise ihr Adsorptionsvermögen sind intensiv erforscht [6,7].

Die Primäreinheit dieser Alumosilikate sind Silikat- und Aluminattetraeder. Diese wiederum bauen die sekundären Baueinheiten, die 4-6- und 8-Ringe auf, welche sich dann zur endgültigen Zeolithstruktur, der tertiären Baueinheit (Abbildung 2-1) zusammen lagern. Es resultiert ein sehr geordnetes System aus Hohlräumen und Kanälen. Da die Porendurchmesser im Bereich von Moleküldurchmessern liegen, ist die Nutzung formselektiver Effekte möglich. So werden beispielsweise aus einem Eduktgemisch nur diejenigen Moleküle umgesetzt, die in die katalytisch aktiven Bereiche des Zeolithen gelangen können. Durch ihre regelmäßige Struktur bieten sich Zeolithe für den Einsatz in der heterogenen Katalyse an.

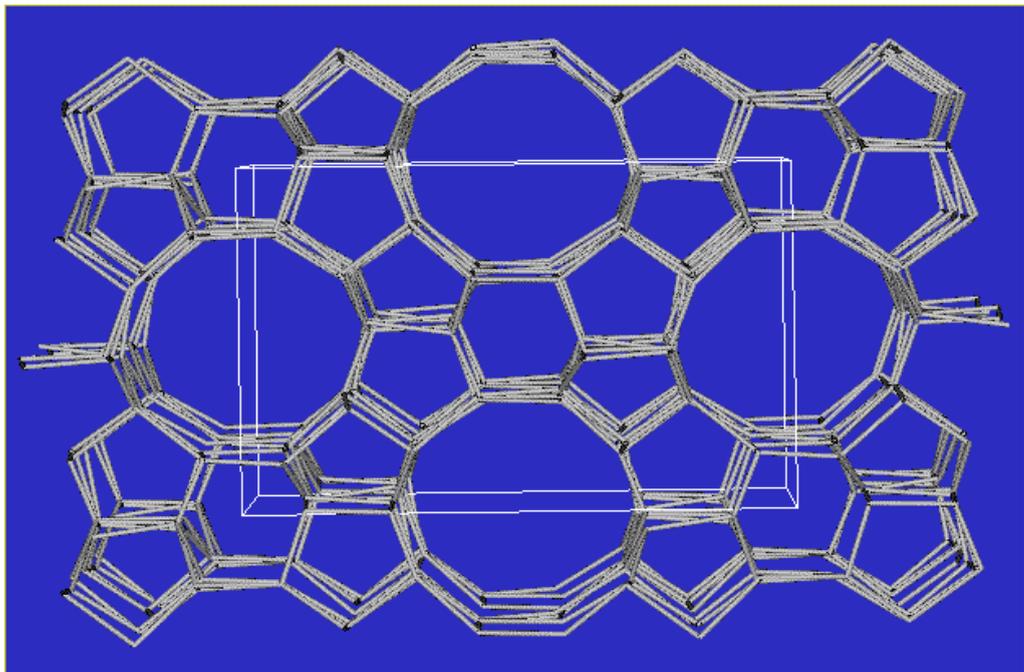


Abbildung 2-1: Struktur des ZSM-5.

Breck et al. [8] haben 1956 über erste synthetische Zeolithe wie den Zeolith A mit der Formel $\text{Na}_{12}\{(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}\} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ berichtet. Mittels Röntgenstrukturanalyse wird eine für Zeolithe typische dreidimensionale Raumnetzstruktur mit abwechselnden AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern identifiziert. Jeweils 12 solcher Tetraeder bauen demnach eine Zelle der Gitterstruktur auf. Der Zeolith A gehört zu der Gruppe der engporigen Zeolithe. Die Herstellung erfolgt durch Kristallisation aus Natriumalumosilikat-Gel.

Die Struktur des Zeolithen A ist bei atmosphärischem Druck im Luftstrom bis 700 °C beständig. Ab 800 °C rekristallisiert der A-Typ und geht in eine der β -Cristobalit ähnlichen Struktur über. Ähnliches Verhalten zeigt auch der mit Calcium getauschte A-Zeolith, der sich ebenfalls bis 700 °C als thermisch stabil erweist und bei 800 °C in eine röntgenamorphe Struktur übergeht.

Der ZSM-5 ist bereits 1972 von Argauer und Landolt [9] erstmals bei der Mobil Oil Company synthetisiert und untersucht worden. Mit seinem Porensystem zählt der ZSM-5 zu den mittelporigen Zeolithen. Er weist eine Serie von Kanälen (Abb. 2-2) auf, die in zwei Richtungen verlaufen und zwar horizontal und vertikal. Die vertikalen Kanäle haben einen Durchmesser von $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$, die horizontalen einen Durchmesser von $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$.

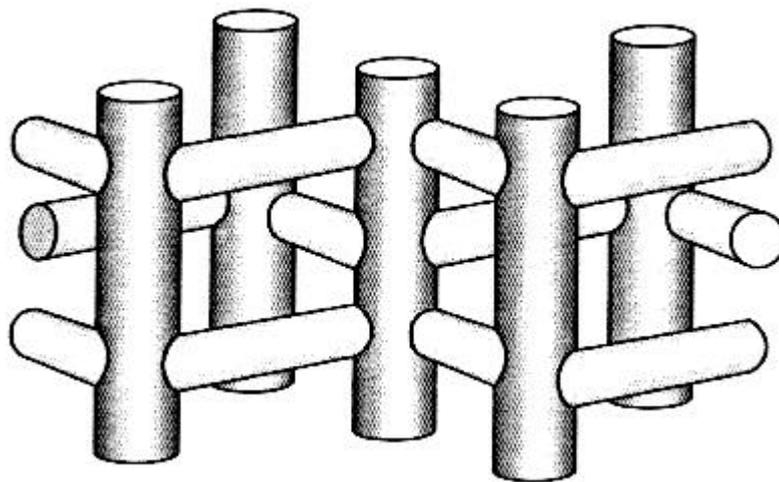


Abbildung 2-2: Anordnung der Kanäle des ZSM-5.

Vertikale Kanäle: $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$; Horizontale Kanäle: $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$.

Aus dieser speziellen Struktur der Zeolithe leitet sich, wie schon erwähnt, ihre formselektive Eigenschaft ab. Es lassen sich im wesentlichen drei Arten der Formselektivität unterscheiden. In Abbildung 2-3 sind diese schematisch dargestellt.

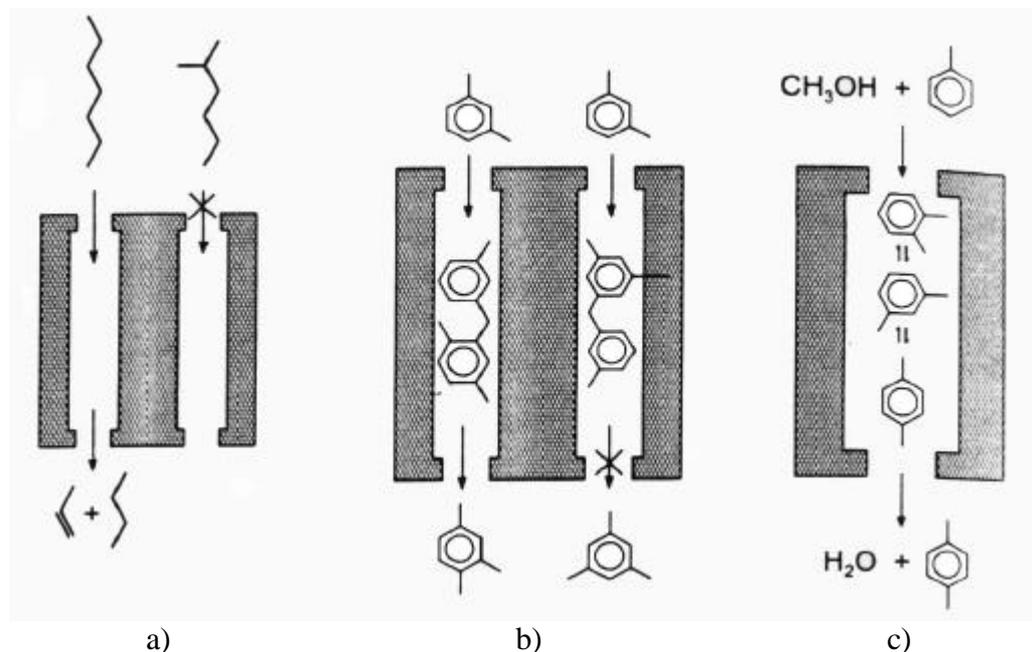


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Formselektivität.

a) Reaktand-Selektivität, b) Übergangs-Formselektivität, c) Produkt-Selektivität

Im Falle der Reaktant-Selektivität können nur Ausgangsstoffe einer bestimmten Form und Größe in das Innere der Zeolithporen eindringen und dort an den katalytischen Zentren umgesetzt werden. Die Übergangs-Formselektivität beruht auf dem Effekt, daß ein großer Teil der chemischen Reaktionen über Übergangszustände ablaufen. Durch die vorgegebenen Hohlräume der Zeolithstruktur werden nur die Übergangszustände ausgebildet, die geometrisch in die Hohlräume des Zeolithen passen. Die von der Übergangs-Formselektivität in der Praxis nur schwer zu unterscheidende Produkt-Selektivität kommt dadurch zustande, daß in den Hohlräumen nur Produktmoleküle gebildet werden, welche das Porensystem des Zeolithen auf Grund ihrer Form und Größe verlassen können.

Bereits 1960 haben Weisz und Frilette [10] über ihre Untersuchungen in den *Paulsboro Laboratories* der *Socony Mobil Oil Company N.J.* zur formselektiven Katalyse mit zeolithischen Salzen berichtet. Sie verwenden

einen dem Faujasit isostrukturellen Zeolithen mit der Bezeichnung „13X“ der eine relativ hohe Aktivität beim *Cracken* von n-Decan aufweist und dessen katalytische Wirkung durch den Austausch von Natrium durch Calcium-Ionen verstärkt wird. Die Ergebnisse werden auf den Effekt zurückgeführt, daß die katalytischen Zentren in den Zwischenräumen des Zeolithen angeordnet sind und nur Moleküle einer bestimmten Größe, in diesem Fall mit den kritischen Abmessungen kleiner 9 Å, diese Zentren erreichen können. Um diesen formselektiven Effekt zu verdeutlichen wird der CaX-Zeolith mit einem CaA-Typ, dessen Porenweite im Bereich von 4-5 Å liegt, verglichen. Letzterer erzeugt beim *Cracken* von n-Paraffinen tatsächlich nur geradkettige Produkte. Durch Experimente unter Verwendung des A-Typs wird gezeigt, daß nicht alle katalytischen Vorgänge im intrakristallinen Bereich des Zeolithen ablaufen. So werden bei der katalytischen Hydrierung von Ethylenoxid zu Ethylenglykol und Polyglykolen die Produkte ohne eine Behinderung durch die Porengröße gebildet. Dies Ergebnis deutet darauf hin, daß die Katalyse hier an der äußeren Oberfläche stattfindet.

Sie konnten ferner zeigen, daß sich durch Dehydratisierung das intrakristalline Volumen der Alumosilikate erhöht, wodurch die gleichmäßig großen Kammern bzw. Hohlräume freigegeben werden und es Molekülen mit der entsprechenden Größe ermöglicht wird durch das Porensystem der Zeolithstruktur zu diffundieren [11]. Größere Moleküle können demnach nur an der, im Verhältnis dazu kleineren, äußeren Oberfläche mit dem Zeolithen kontaktieren. Die katalytisch aktiven Bereiche sind insbesondere im Inneren des Zeolithen lokalisiert.

Miale et al. [12] haben 1966 die hohe Formselektivität und Aktivität verschiedener Zeolithe beim *Cracken* von n-Hexan bei Normaldruck und einer Temperatur von 232 °C beschrieben. In ihrer Arbeit werden Alumosilikate mit unterschiedlichen Kristallstrukturen und verschiedenen ionischen Formen mit den üblichen Crackkatalysatoren, den amorphen Silikaten, verglichen. Auch n-Pentan reagiert unter diesen Bedingungen mit einem Umsatz von rund 96% zu seinen Spaltprodukten. Die Reaktion von n-Butan liegt mit einem Umsatz von 45% deutlich niedriger. Der Effekt der Formselektivität der Zeolithe Offretit, Gmelinit, Chabazit und Zeolith A wird deutlich beim Einsatz von n-Hexan und Methylcyclopentan als Edukt. Die Diffusion des geradkettigen

Kohlenwasserstoffs ist sehr effektiv. Dieses spiegelt sich in den hohen Umsätzen wieder. Dagegen diffundiert der verzweigte Kohlenwasserstoff nicht in die katalytisch aktiven Bereiche. Er unterliegt dem Crackprozeß nicht. Offretit weicht vom gebildeten Produktspektrum der anderen Katalysatoren ab, da verzweigte Moleküle wie das Isobutan fehlen. Die Autoren erklären diesen Effekt dadurch, daß verzweigte Spezies nach ihrer Bildung nicht mehr aus dem intrakristallinen System des Katalysators entweichen können und dort internen Rückreaktionen unterliegen.

Rollmann [13] hat 1977 das formselektive Verhalten einer Serie von Zeolithen mit stark unterschiedlichen Porensystemen beim Umsatz eines 5 Komponenten-Feeds, bestehend aus Isomeren des Hexans, Benzol und Toluol, verglichen. Er verwendet Erionit, Ferrierit, Offretit, Mordenit, Zeolith L, ZSM-4 und Zeolith Y. Die verschiedenen Katalysatoren werden den gleichen Reaktionen wie Cracken und Isomerisieren von Paraffinen, Alkylierung von Aromaten und der Verkokung unterworfen. So kann eine direkte Beziehung zwischen den unterschiedlichen Porensystemen der Katalysatoren und deren Sorptionseigenschaften, sowie dem katalytischen Verhalten festgestellt werden. Kleinporige Strukturen wie im Falle des Erionit zeigen beispielsweise keine Adsorption der verzweigten und der cyclischen Kohlenwasserstoffe. Ähnliches läßt sich auch im Falle des 10-Ring-Systems des Ferrierits beobachten. Der Offretit mit seinem binären Kanalsystem läßt nur in einem der Kanäle die Diffusion der größeren cyclischen Kohlenwasserstoffe zu, n-Paraffine gelangen durch beide Systeme. Zeolith L und Y, sowie der ZSM-4 adsorbieren beide Gruppen der Kohlenwasserstoffe in ihrem 12-Ring-System. Mordenit läßt ebenfalls eine Diffusion beider Gruppen in seinem 12-Ring-System zu, nicht aber durch sein 8-Ring-System. So zeigen die Zeolithe Erionit und Ferrierit in Übereinstimmung mit ihren selektiven Sorptionseigenschaften nur geringe Aktivität und eine bevorzugte Umsetzung beim *Cracken* des n-Hexans, während weder Isomerisierungen der Paraffine noch Alkylierungsreaktionen der Aromaten beobachtet werden. Zeolith L, ZSM-4 und der Zeolith Y zeigen gemeinsame Eigenschaften, indem sie bevorzugt für das Cracken verzweigter Kohlenwasserstoffe, deren Isomerisierung und der Alkylierung von Aromaten, insbesondere von Toluol geeignet sind. Die Alkylierung der Aromaten vollzieht sich demnach durch Reaktion mit olefinischen Fragmenten aus den

parallel ablaufenden Crackreaktionen. Im Falle des Offretit ist der Umsatz des n-Hexans des 2-Methylpentans und der Aromaten hoch.

Chen und Garwood [14] haben 1978 über katalytische und formselektive Eigenschaften des ZSM-5 berichtet. Die Experimente werden mit einem Feed aus äquivalenten Anteilen von n-Hexan, 3-Methylpentan und 2,3-Dimethylbutan sowohl bei atmosphärischen als auch bei 15 bar Druck durchgeführt und mit Erionit, Re-Y und amorphen Silikaten unter den gleichen Bedingungen verglichen. Wie zu erwarten, zeigt der großporige mit Rhenium getauschte Y-Zeolith keine Bevorzugung bei der Umsetzung eines der Isomeren. Die formselektiven Eigenschaften des Erionits zwischen der Umsetzung von n-Hexan und seinen verzweigten Isomeren sind bereits bekannt und insbesondere bei höheren Temperaturen über 400 °C mit den Ergebnissen der amorphen Silikate vergleichbar. Die Autoren haben einen möglichen Reaktionsablauf der verzweigten Isomere an der Oberfläche des Zeolithen postuliert. Zum einen zeigt der ZSM-5, daß Zeolithe ein Porensystem aufweisen, welches sowohl geradkettige als auch unterschiedlich verzweigte Moleküle mit einer bzw. mit zwei Methylgruppen katalysieren kann, zum anderen ist dieser Umsatz der verschiedenen Hexanisomere stark temperaturabhängig. So ist beispielsweise der Umsatz des n-Hexans bei 375 °C etwa 9mal höher als der des 3-Methylpentans. Mit Erhöhung der Temperatur auf 510 °C werden beide Moleküle mit gleicher Rate umgesetzt. Des weiteren wird beim ZSM-5 kein *cage effect* wie im Falle des Erionit beobachtet, bei dem die Diffusion von geradkettigen Molekülen im Bereich von C₇ bis C₉ blockiert ist. Im Gegensatz zu den üblichen Zeolithen mit 8-Ring-Systemen weist der ZSM-5 somit in diesen Untersuchungen einen sehr breiten und dynamischen Bereich in Bezug auf seine Formselektivität auf, welcher sich als stark temperaturabhängig zeigt und den Umsatz sowohl von großen Molekülen wie Alkylbenzolen als auch von kleineren Molekülen wie n-Hexan und 3-Methylpentan ermöglicht.

Tabak et al. [3,4,5] berichten Mitte der 80er Jahre über die kommerzielle Nutzung der formselektiven Eigenschaften des ZSM-5 in Form des MOGD-Prozesses (*Mobil Olefins to Gasoline and Distillate*) der Mobil Oil Company. Mittels dieses Verfahrens werden leichte Olefine an modifiziertem ZSM-5 zu Diesel- und Vergaserkraftstoffen umgesetzt.

2.2 Eigenschaften ionenausgetauschter Zeolithe

Breck et al. [8] beschreiben 1956 den ionenselektiven Charakter des synthetischen Zeolithen A. Hierbei wird die Austauschfähigkeit der Brönsted-Protonen gegen eine breite Palette an Kationen untersucht und eine gewisse Selektivität festgestellt. Für die zweiwertigen Kationen ergibt sich dabei die folgende Reihenfolge abnehmender Selektivität in Bezug auf einen möglichen Austausch:



So gelingt zwar der Austausch mit Ba^{2+} (1.35 Å), doch wird die Zeolithstruktur dabei komplett zerstört. Ähnliche Resultate sind auch beim Einbau von Cu^{2+} und Fe^{3+} in die Zeolithstruktur zu beobachten. Der Austausch von Ca^{2+} (0.99 Å) und Sr^{2+} (1.13 Å) gelingt jeweils problemlos. Durch den Ionenaustausch stellen sie eine Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zeolithen fest. Hierbei zeigt sich, daß die Adsorptionsfähigkeit des synthetischen Zeolithen A in seiner ionenausgetauschten Form mit Calcium, besser adsorbiert als beispielsweise Chabazit. Dies wird auf eine Aufweitung der Hohlräume innerhalb der Zeolithstruktur durch die eingebrachten Calciumionen und der sich dadurch ergebenden neuen Bindungsverhältnisse mit den Sauerstoffatomen der SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder zurückgeführt. Für die effektive Größe der Hohlräume ergibt sich eine Vergrößerung von 3,1 Å auf 4,2 Å. Begründet wird diese Vergrößerung durch die Präsenz von 8er statt 6er Sauerstoffringen.

Des weiteren können die Autoren eine gewisse Selektivität im Adsorptionsverhalten von Kohlenwasserstoffen aufzeigen. Der Zeolith A adsorbiert ungesättigte wie Propen, nicht aber gesättigte wie Propan. Der mit Calciumionen ausgetauschte A-Zeolith adsorbiert auch größere Moleküle wie Cyclopropan und n-Butan, nicht aber Benzol oder iso-Butan. Wie bereits oben erwähnt ist dieser Effekt auf eine Aufweitung der Gitter Hohlräume zurückzuführen und ermöglicht es dem Calcium-A-Zeolithen geradkettige Moleküle bis zum Tetradecan zu adsorbieren, während Chabazit im Vergleich nur Moleküle bis zur Größenordnung des n-Butans zu adsorbieren vermag.

Weisz und Frilette [15] haben 1962 für den X-Zeolithen bestätigt, daß es beim Austausch von Ionen zu teilweise drastischen Veränderungen in den

Eigenschaften, insbesondere der katalytischen Wirkung kommt. Die mit Natrium sowie die mit Calcium getauschte Form des Zeolithen wird zum *Cracken* eingesetzt. Bei dieser Reaktion hat der NaX-Zeolith eine höhere Aktivität als die der herkömmlichen Crackkatalysatoren aus Al_2O_3 . Die Produkte sind frei von verzweigten Kohlenwasserstoffen. Im Vergleich dazu, ist die CaX-Form aktiver und produziert zudem beträchtliche Mengen an verzweigten Kohlenwasserstoffen. Die Autoren erklären dies dadurch, daß sich die katalytischen Zentren in den Zwischenräumen der dehydratisierten Zeolithkristalle befinden. Insbesondere ist im Falle der CaX-Form von einem sauer katalysierten Mechanismus auszugehen. Weiterhin haben Weisz und Frilette gezeigt, daß der X-Typ beim katalytischen Cracken von 3-Methylpentan aktiver ist, als die mit Na und Ca ausgetauschten Formen des A-Typs. Letztere zeigen in der Reaktion keine Aktivität.

Rabo et al. [16] haben 1966 am *Union Carbide Research Institute* in *Tarrytown N.Y.* Untersuchungen über Kationen in Zeolithen vom Typ Linde X und Y durchgeführt. Kationen, die auf der intrakristallinen Porenoberfläche liegen sind nur mit drei Sauerstoffatomen verbunden. Aus diesem Grunde sind sie unvollständig in ihrer elektrischen Ladung abgeschirmt. Konsequenter Weise erzeugen sie dadurch ein ausgeprägtes elektrostatisches Feld, welches sich bis in die zeolithischen Hohlräume ausbreitet und durch Polarisierung der Substratmoleküle die katalytische Aktivität verursacht. Die katalytische Wirkung folgt der Änderung im elektrostatischen Feld und ist unabhängig von der Anwesenheit von OH-Gruppen; denn nach Entfernung von 99% der Hydroxid-Gruppen ist der Zeolith immer noch aktiv. Der Einbau von Ni-Ionen in die Zeolithstruktur der X- und Y-Typen und deren anschließende Reduktion hat Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften sowie auf das Adsorptionsverhalten in Bezug auf Kohlenmonoxid. So nimmt die katalytische Aktivität mit steigender Ladungszahl der Kationen und deren Größenabnahme zu. Die Adsorption von CO folgt der Langmuir-Isotherme und die Ergebnisse zeigen offensichtlich, daß jedes einzelne an der Oberfläche befindliche bivalente Kation in der Lage ist jeweils ein CO-Molekül zu binden.

O'Connor und Kojima [17] haben 1989 eine Übersicht über die Optimierung von Katalysatoren zur Oligomerisierung von Alkenen durch Einbau von Übergangsmetallionen gegeben. Verschiedene Untersuchungen

beschäftigen sich demnach mit der Optimierung der zeolithischen Katalysatoren, insbesondere des ZSM-5 durch Einbau von Nickel, Zink und anderen Übergangsmetallen in das Porensystem [18-20]. Allgemein wird durch den Ionenaustausch oder Imprägnierung mit Nickel und Zink die notwendige Reaktionstemperatur herabgesetzt. Zn als Co-Katalysator mit Ni auf H-ZSM-5 erweist sich als geeigneter Katalysator für die Dimerisierung von Propen bei hohen Drücken und einer Temperatur unter 50 °C, also Bedingungen unter denen der Feed in der Flüssigphase gehalten werden kann [21]. Der nur mit Zink getauschte Zeolith produziert hauptsächlich Trimere und unterliegt einer schnelleren Deaktivierung. Bei Einspeisung eines flüssigen Feeds hat der Ni-ZSM-5 eine hohe Aktivität mit größerer Selektivität in Bezug auf die Bildung von Dimeren. Der Zn-ZSM-5 erweist sich hingegen als effektiver bei Verwendung eines gasförmigen Feeds.

Ono und Kanae [22,23] haben durch Inkorporation von Zn oder Ga in den H-ZSM-5 die Selektivität zur Bildung von Aromaten erhöht. Auf Grund der höheren Acidität des Ga-ZSM-5 unterliegen die intermediär gebildeten Alkene in höherem Maße Wasserstofftransferreaktionen, so daß mit diesem Katalysator neben den Aromaten auch Alkane gebildet werden. Dadurch erweist sich die Ausbeute an Aromaten mittels des Zn-ZSM-5 als höher.

2.3 Katalytische Reaktionen verschiedener Zeolithe

Haag, Lago und Rodewald [24] haben 1982 die Umsetzung von Methanol zu Aromaten, leichten Olefinen und Kraftstoffen am ZSM-5 bei der Mobil Oil Company beschrieben. Die Untersuchungen basieren auf Arbeiten von Chang und Silvestri [25], die den ZSM-5 bereits 1977 als brauchbaren Katalysator für die Reaktion mit Methanol entdeckt haben. Die Reaktion ist sauer katalysiert und beinhaltet als Hauptschritte der Methanol-Umsetzung die Alkylierung der Olefine und Aromaten mit Isomerisierungen, Polymerisierungen, Crackreaktionen, Cyclisierungen sowie Aromatisierungen über Wasserstofftransfer als Begleit- und Folgereaktionen. Bei Verwendung von wasserhaltigem Methanol, einer Temperatur von 450 °C und 0,2 bar Druck haben die Autoren die folgenden prozentualen Anteile an Olefinen beobachtet: 5% Ethen, 42% Propen, und 22% Buten sowie 14% Penten. Während der Umsetzung unterliegen die Olefine hauptsächlich einer Alkylierung durch das

Methanol, wobei sie zunächst höhere Olefine bilden, die dann im Folgeschritt über Crackprozesse zu leichteren Olefinen umgewandelt werden. Diese beiden Prozesse bilden schließlich einen Gleichgewichtszustand in Bezug auf die Zusammensetzung der Olefine, welcher sich kontinuierlich dem thermodynamischen Gleichgewicht nähert.

Für die Aromatenbildung haben die Autoren eine starke Temperaturabhängigkeit beobachtet, wobei sich die Produktpalette mit höherer Temperatur zu leichteren Molekülen verschiebt. Die Autoren erklären dies über die Verteilung der Molekulargewichte der olefinischen Vorstufen, welche letztlich für die Bildung der verschiedenen Aromaten verantwortlich sind. Mit höherer Temperatur verschiebt sich der Anteil zu leichteren Olefinen und somit zu leichteren Vorstufen für die Aromatenbildung.

Ocelli et al. [26] haben 1985 bei der *Gulf Research and Development Company* Versuche zur Oligomerisierung von Propen unter Verwendung verschiedener Molekularsiebe durchgeführt. Um den Effekt der Zeolithe auf die Reaktivität und die Selektivität der Flüssigprodukte näher zu untersuchen, werden u.a. ZSM-5, Boralit, Offretit, HY und Mordenit (jeweils mit 20 Gew.-% Sepiolit verbunden), in Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen und bei einem Druck von 30-50 bar eingesetzt. Die Produktverteilung zeigt, daß die Größe und Struktur der Oligomere mit den Porendurchmessern der verwendeten Zeolithe korreliert. Die Bildung von Aromaten und verzweigten, gesättigten Substanzen in Verbindung mit C₆-C₁₂, sowie höheren Oligomeren werden durch die Einwirkung von Crackreaktionen in Verbindung mit Wasserstoff- und Methyltransferreaktionen, sowie Isomerisierungen und Dehydrocyclisierungen erklärt.

In diesen Untersuchungen wird der ZSM-5 als Referenz-Katalysator getestet. Bei einer Temperatur von 204 °C und einem Druck von 47,6 bar hat er eine geringe Aktivität. Eine Temperaturerhöhung auf 260, 315 und 371 °C erhöht den Umsatz auf 10,9, 64,4 und 98,4 Gew.-%. Das Flüssigprodukt enthält hauptsächlich Benzin (78,3 bis 84,9%). Bei 399 °C setzt der ZSM-5 95,4 Gewichts-% Propen um, wobei ab 371 °C eine verstärkte Verkokung zu beobachten ist und ein Teil des Propens zu Propan hydriert wird.

Im Vergleich resultieren im Falle des ZSM-5 und des Boralit ähnliche Flüssigprodukte, welche sich hauptsächlich aus Olefinen (>90%)

zusammensetzen. Beide Katalysatoren weisen ein ähnliches Temperaturverhalten in ihrer Reaktivität auf. Im Gegensatz dazu setzen sich die Flüssigprodukte die mit den acideren HY und dem Mordenit gewonnen werden in erster Linie aus gesättigten Verbindungen und Aromaten zusammen.

Allgemein haben die Autoren beobachtet, daß die Aktivität der Zeolithe mit dem Al_2O_3 -Gehalt und somit in direkter Verbindung mit der Dichte an Brönsted-Säurezentren zunimmt.

Ebenfalls 1985 haben Tabak, Krambeck und Garwood [3,4,5] ihre Forschungsarbeit bei der *Mobil Research and Development Corporation* in *Paulsboro, N.J.* vorgestellt, welche im gleichen Jahr zum kommerziellen Einsatz des MOGD-Prozesses (Mobil Olefin to Gasoline and Distillate) geführt hat. Auf Basis des synthetischen Zeolithen ZSM-5 werden in diesem Verfahren leichte Olefine zu Benzin in hoher Qualität umgesetzt. Die Versuchsbedingungen liegen bei 175 °C bis 352 °C und einem Druck bis etwa 20 bar. Als Produkte werden vornehmlich Iso-Olefine erhalten. Das Spektrum reicht von Ethen bis zu C_{40} -Olefinen und weist eine hohe Octanzahl im Siedebereich von Benzinen auf. Nach Hydrierung können ebenfalls hohe Cetanzahlen beobachtet werden, die den Einsatz als Dieselmotorkraftstoffe ermöglichen. Auf Grund der formselektiven Eigenschaften des ZSM-5 stellt sich das Produktspektrum als sehr einheitlich dar. Es handelt sich dabei um geradkettige Moleküle, die auf unterschiedliche Weise mit jeweils einer Methylgruppe besetzt sind. Die längste Kohlenstoffkette ohne eine Methylgruppe ist offensichtlich eine C_4 -Einheit. Beim Umsatz von Propen werden zunächst Oligomere insbesondere im Bereich C_6 , C_9 , C_{12} und höher gebildet, welche dann Isomerisieren und durch Crackreaktionen einen Bereich leichter Olefine bilden. Diese wiederum können repolymerisieren und die schon erwähnten Iso-Olefine bilden. Bei kurzer Reaktionszeit von 3.3 h dominieren die Anteile an C_6 , C_9 und C_{12} , mit längerer Reaktionszeit von 21 h bis 50 h werden in zunehmenden Maße die anderen Kohlenwasserstoffe gebildet. Im Hinblick auf den exothermen Charakter der Reaktion spielt die Kontrolle der entstehenden Hitze eine wesentliche Rolle bei der Prozessführung.

Pellet [27] hat 1998 über seine Untersuchungsergebnisse im *Texaco Fuels and Lubricants Technology Department, N.Y.* zum katalytischen

Wasserstofftransfer mittels Platin auf verschiedenen Zeolithen berichtet. Dazu hat er sowohl Alumosilikate mit der Struktur des ZSM-5 als auch Borosilikate in Beta-Struktur verwendet. Als Wasserstoffquelle dient Butan und dessen Isomere. Im Falle der Hydrierung von Propen zeigen die platindotierten aciden Zeolithe eine verstärkte Aktivität beim Wasserstofftransfer. Durch eine Anzahl konkurrierender Begleitreaktionen wird die Selektivität in Bezug auf die Bildung von Propan vermindert. Die vergleichbaren aluminiumarmen Borosilikate mit gleicher Struktur zeigen hier eine höhere Selektivität.

Die Dehydroisomerisierung von n-Butan über Pt-ZSM-5 haben 1999 Pirngruber et al. [28] untersucht. Sie haben versucht sowohl die Effekte der Ladung des Metalls als auch der Säurezentrenkonzentration festzustellen. Die katalytische Aktivität nimmt mit der Ladungszahl zu. Die über den Metallpartikeln zu Butenen dehydrierten Spezies wurden an den Brönsted-Säurezentren zu Isobuten umgesetzt. Die Aktivität in Bezug auf die Isomerisierung nimmt parallel zur Konzentration an Säurezentren zu und zeigt sich unabhängig von der Ladung der Metallionen. Die größten Umsätze von 12,5% werden bei 557 °C und einem Druck von 1,8 bar beobachtet. Als wesentliche Nebenreaktionen nennen die Autoren Oligomerisierungs- und Crackreaktionen, welche an den Brönsted-Säurezentren ablaufen und hauptsächlich zur Bildung von Propen und Penten führen. Das auf diese Weise gebildete Propen wurde in der Folge über das Platin zu Propan hydriert und taucht deshalb als häufigstes Nebenprodukt auf. Die Ladung der Metallionen hat nur einen geringen Einfluß auf die Selektivität des Katalysators.

2.3.1 Reaktionsbedingungen

Sealy et al. [29] haben 1994 bei verschiedenen Umsatzraten die Gleichgewichtskonzentration der Hexen-Isomere während der Oligomerisierung von Propen am ZSM-5 bei 5 bar und 250 °C untersucht. Ein Vergleich der Voraussagen für die Gleichgewichtslage mit den Daten aus verschiedenen Quellen zeigt, daß die Daten aus der NBS (National Bureau of Standards) die besten Voraussagen liefert. Ebenso wird die Annahme indiziert, daß im Falle des niedrigeren Umsatzes die Gleichgewichtslage nur im Hinblick auf die Isomerisierung der Doppelbindung erreicht wird, nicht aber was die Isomerisierung der Gerüststruktur der Moleküle angeht. Bei der gewählten niedrigen Umsatzrate werden auch nur Oligomerisierungsreaktionen

beobachtet, so daß bei diesen Reaktionsbedingungen eine Selektivität von 95% in Bezug auf die Bildung von Oligomeren vorliegt.

Tabak et al. [3,5] weisen darauf hin, daß es schwierig ist die Gleichgewichtslage der Reaktion zu bestimmen, da zum einen eine sehr große Anzahl von Komponenten und zum anderen nur eine geringe Menge an thermodynamischen Daten, z. B. über die freien Energien dieser Substanzen, vorliegt. Eine Vereinfachung der Berechnung der Gleichgewichtslage ist insofern möglich, als das man eine Gruppe von Isomeren die miteinander im Gleichgewicht steht, als eine Komponente behandeln kann. Die Autoren haben in ihrem Fall nur die Isomerengruppen berücksichtigt, welche die aktiven Zentren des ZSM-5 auf Grund ihrer Größe und sterischen Eigenschaften erreichen können. Sie haben die Berechnungen für eine genaue Festlegung der Reaktionsbedingungen benutzt um die Bereiche für die Produktion von Benzin (C_{10} und leichter) sowie von Dieseldieselkraftstoff (C_{11} - C_{20}) reaktionstechnisch besser erfassen zu können. Wie in Abbildung 2-4 zu sehen ist, liegt der optimale Temperaturbereich zur Bildung der Komponenten bis zu C_{10} demnach bei einer Temperatur zwischen $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $375\text{ }^{\circ}\text{C}$. In diesem Temperaturbereich wird hauptsächlich Benzin gewonnen, bei niedrigerer Temperatur wird bevorzugt Dieseldieselkraftstoff produziert.

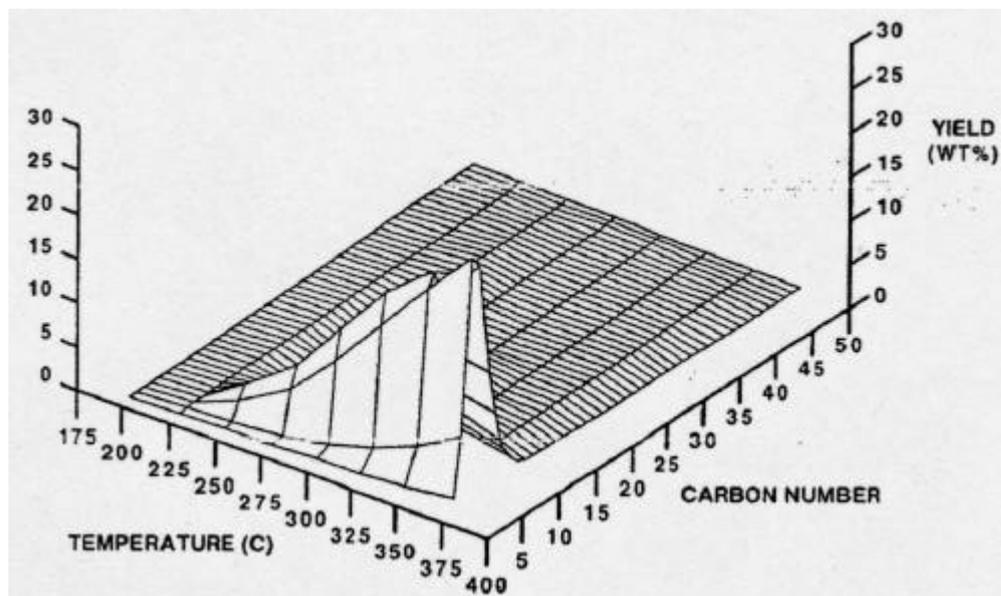


Abbildung 2-4: Temperaturabhängigkeit der Reaktion zur Oligomerisierung leichter Olefine am ZSM-5. $p = 1$ bar.

Die Druckabhängigkeit ist in Abbildung 2-5 zu sehen. Daraus geht hervor, daß die Reaktion zur Bildung der Komponenten bis zu C_{10} bei

verminderten Druck am besten verläuft. Das Verfahren wird dennoch bei höherem Druck durchgeführt, da zum einen ein möglichst breites Spektrum an Substanzen auch mit höheren Kohlenstoffzahlen angestrebt wird, insbesondere bei der Produktion von Dieselkraftstoffen. Zum anderen spielt bei industriellen Prozessen auch immer die Raum-Zeit-Ausbeute eine wesentliche Rolle.

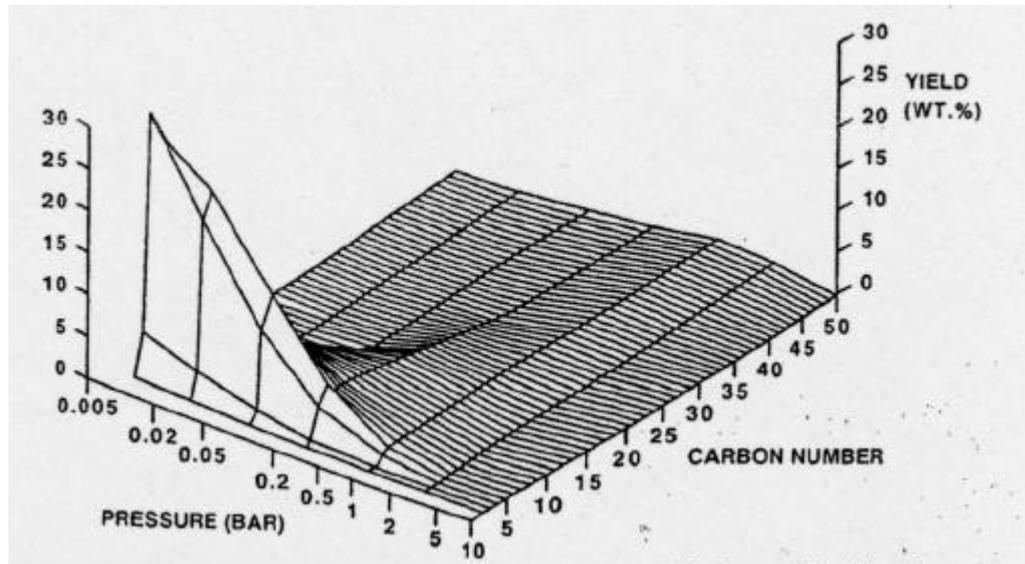


Abbildung 2-5: Druckabhängigkeit der Oligomerisierung leichter Olefine.
T = 232 °C.

In Abbildung 2-6 ist eine Gesamtübersicht der Temperatur- und Druckabhängigkeit sowie die Bereiche der thermodynamischen und kinetischen Grenzen der Oligomerisierungsreaktion wiedergegeben. Man erkennt, daß mit zunehmenden Druck verstärkt Komponenten mit höherer Kohlenstoffzahl gebildet werden. Zur Synthese von Dieselkraftstoffen ist daher eine Prozeßführung bei höherem Druck notwendig.

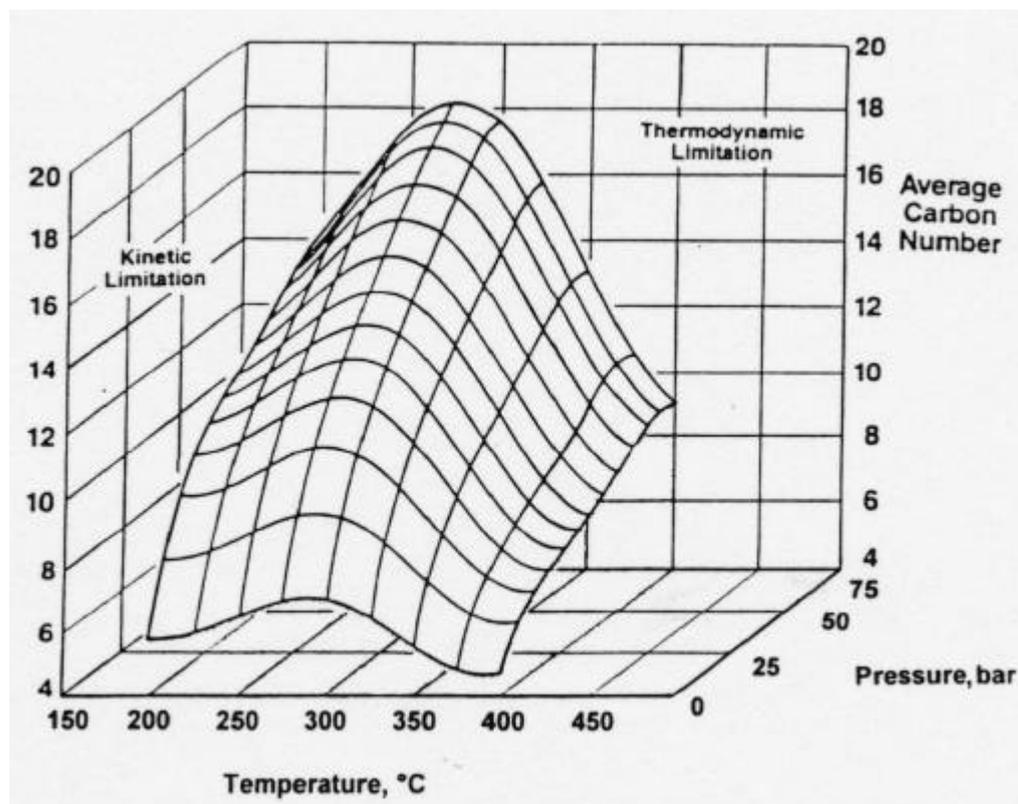


Abbildung 2-6: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Oligomerisierung leichter Olefine sowie die Bereiche der thermodynamischen und kinetischen Grenzen.

2.3.2 Einfluß von Wasserstoff

Meusinger et al. [30] haben 1994 über den Einfluß des Wasserstoffs beim Cracken von n-Heptan über H-ZSM-5 unter Hochdruckbedingungen berichtet. Die Produktverteilung der gesättigten Kohlenwasserstoffe ist vom Wasserstoffpartialdruck abhängig. Dies wird über einen Mechanismus von Wasserstofftransferreaktionen und direkter Hydrierung erklärt. Die Hydrierung der Alkene hat einen kompensierenden Effekt auf die Verkokung des Katalysators und hat kontrollierenden Einfluß auf die freien Säurezentren. Die Umsatzrate nimmt mit steigendem Wasserstoffpartialdruck zu und folgt in der Kinetik einer Reaktion 1. Ordnung. Die Aktivierungsenergie (70 ± 2 kJ/mol) dieser Crackreaktion erweist sich als unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck.

Den Einfluß von Wasserstoff und Alkanen auf die Reaktivierung von verkokten H-ZSM-5 haben Bauer et al. [31] anhand der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Sie haben keine Beeinflussung der Produktverteilung festgestellt. Jedoch ist die Deaktivierungsrate des Katalysators deutlich geringer als bei der Verwendung von Stickstoff als Regenerierungsgas. Mit leichteren Alkanen wie

Propan und Isobutan werden die besten Ergebnisse beobachtet. Allgemein haben die Autoren eine verbesserte Aktivität des Katalysators bei Verwendung von wasserstoffhaltigen Gasen festgestellt.

2.3.3 Verkokung

Der Vorgang der Verkokung ist komplex und nur teilweise aufgeklärt. Die Lebensdauer des Katalysators ist in hohem Maße abhängig vom Verkokungsgrad. Aus diesem Grund wird in der Industrie ein hoher Anteil der Forschung in Analysemethoden und die Untersuchung der Ursache und mögliche Gegenmaßnahmen dieses Effektes gesteckt. Vermutlich reagieren Carbenium-Ionen mit ungesättigten Verbindungen zu größeren Spezies, welche dann die aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche blockieren und Poren der Zeolithstruktur regelrecht verstopfen können [32]. Die Bandbreite der Komponenten, die eine Verkokung bewirken können reicht von elementarem Kohlenstoff bis zu kondensierten Polymeren, weshalb eine genaue Analyse dieser Spezies schwierig ist.

Im Falle des Umsatzes von Propen am ZSM-5 handelt es sich bei den adsorbierten Spezies die zur Verkokung führen hauptsächlich um aliphatische Kohlenwasserstoffe im Bereich von C_{12} bis C_{35} , ohne bzw. mit einer oder zwei ungesättigten Bindungen [33].

Rollmann [13] vergleicht in seinen Untersuchungen die Verkokung verschiedener Zeolithe wie Mordenit, Zeolith L und Y sowie ZSM-4 während des Crackens von Paraffinen. Die Verkokung der Katalysatoren verläuft nicht proportional zum Umsatz, weist aber einen nichtlinearen Anstieg mit zunehmendem Umsatz auf. Die Alterung der Katalysatoren wird über einen Zeitraum von einer Woche gemessen, wobei jeweils zwei Katalysatoren einer Porenklasse miteinander verglichen werden. Die formselektiven Katalysatoren Erionit und Ferrierit weisen einen geringeren Verkokungs- und Alterungsgrad als die Katalysatoren mit großen Porensystemen auf und behalten nach dem Alterungsprozeß ihre formselektiven Effekte.

2.4 Reaktionsmechanismus

Imai et al. [34] haben 1968 Nickeloxid als katalytische Komponente auf Silikaten zur Dimerisierung von Propen eingesetzt. Ihre Arbeit basiert auf

Ergebnisse von Morikawa, Trenner und Taylor [35] aus dem Jahre 1937 die diesen Katalysatortyp als sehr effektives System zur Dimerisierung von Olefinen entdeckt haben. Der von Imai und Mitarbeitern verwendete Katalysator hat folgende Zusammensetzung: 3 Gew.-% Nickel, 3 Gew.-% Aluminium und 94 Gew.-% Silicium. Die Reaktionsbedingungen liegen im Bereich von 10-300 kg/cm² Druck und Temperaturen von 100 und 200°C, sowie 50 kg/cm² bei 200 °C. Die Hauptprodukte sind 8 Isomere des Hexans, darunter u.a. 2-Methyl-1-penten und 3-Methyl-1-penten. Im Gegensatz zu den üblichen aciden Katalysatoren zeigt dieses Katalysatorsystem eine höhere Aktivität beim Umsatz kleinerer Olefine, insbesondere auch beim Einsatz von Ethylen.

Auf Grund der gebildeten Produkte, wie z.B. des 3-Methylpentens, welche nicht alle mit dem Carboniumionen-Mechanismus, oder irgendeinem anderen Mechanismus der offenkettig abläuft, zu erklären sind, wird ein Reaktionsschema mit einem intermediären Cyclobutan-Derivat vorgeschlagen. Dieses haben bereits Schoepfle und Ryan [36] im Falle der Dimerisierung von Diphenylethylen vermutet.

Für die Dimerisierung von Propen (Abb. 2-7) haben Imai et al. postuliert, daß zunächst ein Propenmolekül an einem sauren Zentrum mit Nickel chemisorbiert wird (1), welches im nächsten Schritt (2) mit einem weiteren Propenmolekül zu dem bereits genannten Intermediaten (II + III) reagiert. Diese können dann im nächsten Reaktionsschritt (3) durch Bindungsbruch der C₁-C₂-, C₂-C₃- und C₃-C₄- Bindungen zur Bildung der 2-Hexene, des 3-Methylpentens und dem 2,3-Dimethylbuten führen. Im Falle des Intermediats III führt die Ringöffnung zur Bildung von 2-Methyl-1-penten und 4-Methyl-2-penten als Primärprodukte. Demnach kann dieses Reaktionsschema die Existenz aller gebildeten Produkte erklären. So auch die vermehrte Bildung von trans-Isomeren im Gegensatz zu den cis-Isomeren. Als Ursache nennen die Autoren hier die Annahme, daß die zwei Propenmoleküle die jeweils ein Cyclobutan-Intermediat bilden an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert sind und somit die beiden Methylgruppen des Intermediats dieser Oberfläche entgegengesetzt liegen. Während des Prozesses der Ringöffnung wird eine Rotation um die C-C-Bindung des Cyclobutanringes durch die sterische Behinderung der Methylgruppen an der Katalysator-

oberfläche verhindert. Die hohe Aktivität des Katalysators in Bezug auf die Umsetzung kleinerer Olefine leiten die Autoren ebenfalls von diesem Reaktionsmechanismus ab, wonach bei den kurzkettigen Olefinen keine sterische Behinderung durch Alkylgruppen bei der Bildung der Cyclobutan-Intermediate auftritt.

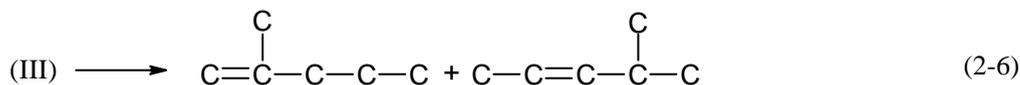
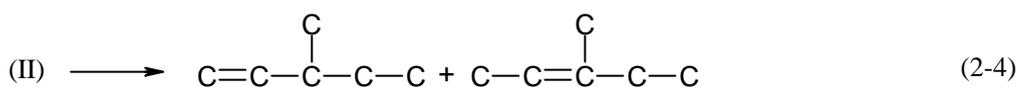
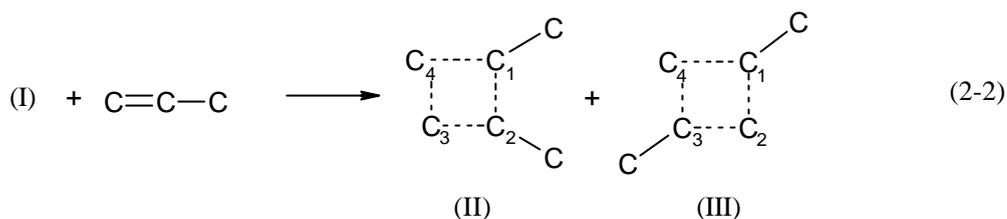
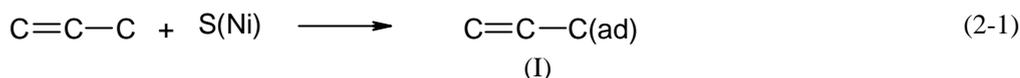
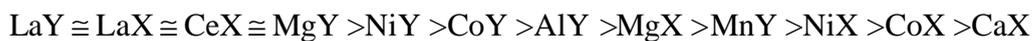


Abbildung 2-7: Reaktionsmechanismus der Dimerisierung von Propen.

Ebenfalls unter der Annahme der Gültigkeit dieses Reaktionsschemas haben Hassan et al. [37] den Mechanismus und die Kinetik der Oligomerisierung von Propen an verschiedenen ionenausgetauschten Zeolithen untersucht. Bedingt durch den exothermen Charakter der Reaktion spielen unterschiedliche Nebenreaktionen und Faktoren wie *Cracking*, Wasserstofftransfer, Migration von Doppelbindungen und Verkokung des Katalysatormaterials eine Rolle. Für die Experimente werden NaX und NaY-Zeolithe, die im Falle des X-Zeolithen zu etwa 65% und im Falle des Y-Zeolithen zu 85% ausgetauscht sind, verwendet. Des weiteren wird ein NaX-Katalysator präpariert, der zu 80% mit Nickel getauscht ist. Die Reaktionstemperatur liegt bei 190 °C, wobei in Abhängigkeit vom eingesetzten

Zeolithen eine Temperatursteigerung von 20 °C bis 25 °C während der Reaktion beobachtet wird. Es fallen sowohl gasförmige als auch flüssige Produkte an, die sich hauptsächlich im Bereich von C₁ bis C₈-Paraffinen bewegen. Für die Aktivität der Katalysatoren wird die folgende Reihe aufgelistet:



Alle untersuchten Zeolithe mit Ausnahme des NiX-Zeolithen produzieren hauptsächlich paraffinische Kohlenwasserstoffe, wobei in keinem Fall Aromaten gebildet werden. Die Analyse erfolgt gaschromatographisch und über Infrarotspektren. Das Produktspektrum reicht dabei von Isomeren des Butans bis zu verschiedenen Hexan- und Heptanisomeren. Sehr interessante Ergebnisse liefert der NiX-Zeolith, der zu über 95% Dimere bildet und dessen Produkte eine berechnete Octanzahl von 94 aufweisen. Rund 34% der Produkte sind Hexene.

Die kinetischen Studien beziehen sich in erster Linie auf die Bildung der 3-Methylpentene. Wachter [38] versucht deren Präsenz schon 1938 über einen sekundären Rückreaktionsmechanismus zu erklären. Die Autoren haben unterschiedliche Temperaturen von 190 °C bis 225 °C und Kontaktzeiten von 0,01-0,037 h gewählt. Mit abnehmender Kontaktzeit wird unter Verwendung des NiX-Katalysators eine Abnahme der verschiedenen Dimere inklusive der 3-Methylpentene bei allen Temperaturen beobachtet. Wenn es sich bei den Isomeren des 3-Methylpentens um sekundäre Produkte der Dimerisierung handeln würde, so sollten sie unter den gewählten Bedingungen mit einem höheren Grad abnehmen als beispielsweise die 2-Methylpentene. Dies wird aber nicht beobachtet. Mithin muß es sich bei den 3-Methylpentenen und dem 3-Methylpentan um primäre Produkte der Reaktion handeln und nicht um Produkte, die über eine sekundäre Skelettisomerisierung aus Hexenen oder 2-Methylpentenen gebildet werden. In Bezug auf den Reaktionsmechanismus lehnen sich Hassan et al. an die Ergebnisse von Imai et al. [34] an.

Anderson et al. [25] haben 1980 in ihren Experimenten mit deuterierten Spezies den sauer katalysierten Charakter der verschiedenen Reaktionen über ZSM-5 untermauert. Für ihre Untersuchungen haben sie die Methylierung und

Ethylierung von Benzol mit Methanol und Ethanol sowie die Umsetzung von Propen und Ethen zu höhermolekularen Produkten gewählt. Alle Reaktionen sind nach dem Brönstedsäure-Konzept interpretierbar und die katalytische Reaktivität ist unmittelbar mit der Anwesenheit von Brönsted-Säurezentren verknüpft. Des weiteren weist nur die protonengetauschte Form, also der H-ZSM-5, eine hohe Langlebigkeit in der Aktivität auf. Wohingegen der Na-ZSM-5 in Abhängigkeit von den Reaktanden schneller deaktiviert.

Mit Propen haben die Autoren hohe Umsätze bei 241 °C beobachtet, also einem Temperaturbereich weit unterhalb dem die Bildung von Aromaten dominierend wird. Für diese Oligomerisierungsreaktion der Olefine vermuten sie, daß ein Olefinmolekül A-BH (2-7), in welchem der Teil A die Doppelbindung enthält, nach der Protonierung in ein Olefin AH und ein Carboniumion B⁺H gespalten wird, welches anschließend unter Deprotonierung ebenfalls in ein Olefin übergeht:



Die Autoren postulieren, daß die Produkte der Bindungsspaltungen selbst Vorläufer des Kettenwachstums größerer Moleküle sind und somit das Produktspektrum mit einem weiten Bereich unterschiedlichster Kohlenstoffzahlen erklärt. Die Größe dieser Moleküle wiederum ist limitiert durch die Porengöße des ZSM-5, welche die Adsorptionsrate der Moleküle bestimmt und somit auch die Ausmaße der im Porengefüge gebildeten Spezies. Ferner reagieren Moleküle mit ähnlicher oder gleicher Reaktivität aber unterschiedlichem Diffusionsverhalten unterschiedlich. Demnach sollten Moleküle mit hoher Diffusionsgeschwindigkeit eine geringere Reaktivität aufweisen.

2.5 Industrielle Verfahren zur Kraftstoffherstellung

Die Umsetzung kurzkettiger Olefine zu kraftstofftauglichen Produkten wurde bereits in den 30er Jahren von der UOP (*United Oil Production Company*) durchgeführt. Das Verfahren basiert auf den Arbeiten von Ipatieff und Egloff [1] und ist 1935 zum kommerziellen Einsatz gekommen. Zum ersten Mal ist hier eine Festkörpersäure als Katalysator in einem

großtechnischen Verfahren verwendet worden. Dabei handelt es sich um Phosphorsäure auf Siliciumdioxid als Trägermaterial. Das Mineralsäuren wie Phosphorsäure als Katalysatoren zur Oligomerisierung geeignet sind, ist bekannt und sie sind schon lange zu diesem Zweck eingesetzt worden. Allerdings bereitet der Umgang mit diesem korrosiven Material immer wieder Probleme im apparativen Bereich. Zudem ist die Abtrennung der Säure aufwendig und kann durch den Übergang auf ein heterogenes Katalyseverfahren eingespart werden.

Bei diesem sog. *Catpoly-Process* der UOP werden Gemische aus Propen und Buten über Phosphorsäure auf Kieselgur zu Kraftstoffen mit hohem Anteil an iso-Olefinen des C₆ bis C₁₀-Schnittes umgesetzt. Noch heute existieren etwa 30 Anlagen, die nach diesem Verfahren arbeiten. Liegt die Konzentration der Säure zwischen 92-109% so beträgt der Umsatz des Propens zu Oligomeren zwischen 93-97%, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht des Produkts von 139 bis 151 reicht [17]. Hauptanteile der Fraktion sind Trimere und Tetramere. Typische Reaktionsbedingungen sind 200 °C und 30 bar. Der Katalysator wird aus einer Mischung aus 85% Orthophosphorsäure mit Kieselgur zu einer plastischen Masse verarbeitet, welche bei Temperaturen zwischen 180 °C und 300 °C kalziniert wird. Der fertige Katalysator besteht nach der Behandlung zumeist aus 60% P₂O₅ und 40% Kieselgur.

Oblad et al. [2] haben 1958 von einer ganzen Reihe von Prozessen zur Gewinnung hochqualitativer Kraftstoffe durch Aufbaureaktionen aus Olefinen berichtet. Beim thermischen Reforming, das bereits 1931 industriell genutzt wurde, produziert man leichtere Paraffine, Olefine sowie Cycloolefine mit hoher Octanzahl durch Cracken von Paraffinen und Naphtenen. Die Reaktionsbedingungen liegen bei Temperaturen von 538 °C bis 579 °C und Drücken von 35,5 bis 70 bar. Der Prozeß wird auf Grund der hohen Temperaturen vornehmlich in Rohrreaktoren durchgeführt. Das den Reaktor verlassende Gas gelangt in eine Destillierkolonne, in welcher der teerige Rückstand der Reaktion entfernt wird (siehe Abb.2-8). Das Flüssigprodukt strömt zur Entfernung leichter Gase aus der Kolonne in einen Separator und anschließend in den Stabilisator. In letzterem werden Reste des Eduktgases von den Produkten abgetrennt. Im Gegensatz zum katalytischen Reforming wird

der Schwefel nicht während der Reaktion entfernt, was negative Effekte in Bezug auf die Klopfestigkeit und die Lagerung der Kraftstoffe mit sich bringt.

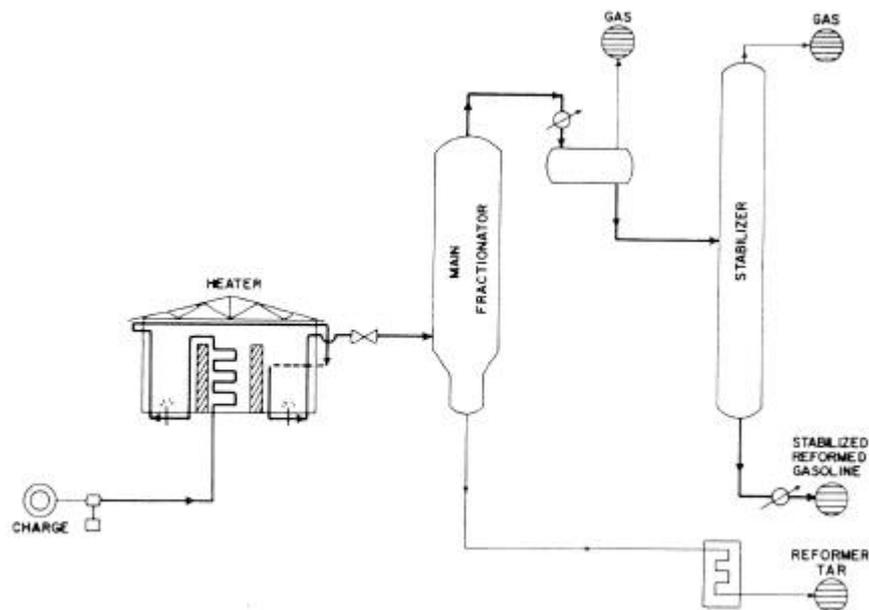


Abbildung 2-8: Anlage zum thermischen Reformen.

Beim Festbett-Hydroforming, dem ersten industriellen katalytischen Reformingprozess, welcher 1939 erstmals vorgestellt und 1940 kommerziell zum Einsatz gekommen ist, handelt es sich um ein Gemeinschaftsprojekt zwischen der *Esso Research and Engeneering Company*, der *M.W. Kellogg Company* und der *Standard Oil Company of Indiana*. Dieser Prozeß bedeutete eine radikale Richtungsänderung im Vergleich zu den bisherigen Verfahren, die hohe Temperaturen und Drücke verlangen um zu den gewünschten Produkten zu gelangen. Während die üblichen Crackprozesse hauptsächlich auf dem Cracken der langkettigen Paraffine und der Naphtene basieren, um über die Bildung von Olefinen die Kraftstoffqualität zu verbessern, geht man in diesem Verfahren einen neuen Weg über die katalytische Dehydrierung und Dehydroisomerisierung von Napthenen zur Bildung von Aromaten. Verwendet wird ein Molybdenoxid-Aluminiumoxid-Katalysator und der Prozeß verläuft unter Einspeisung von Wasserstoff, der im Kreislauf geführt wird. Typische Reaktionsbedingungen des Festbett-Hydroformings sind 455 °C bis 538 °C Temperatur und Drücke zwischen 10 bis 20 bar.

1949 führte die *Universal Oil Products Company* den sog. *Platforming*-Prozeß ein. Dieses Verfahren soll dazu dienen Leichtbenzine (*straight-run* Benzin) und Erdgas zu Kraftstoffen mit hohen Octanzahlen zu verfeinern. Man setzt zu diesem Zweck einen nicht regenerierbaren Festbettkatalysator auf Platinbasis ein. Dieser Katalysator ist bifunktionell, mit Platin als Hydrier/Dehydrier-Komponente und dem Trägermaterial z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ als saure Komponente. Letztere ist notwendig, um den Carboniumionen-Mechanismus der Hydrocracking- und Isomerisierungsreaktionen zu katalysieren. Die Platinkonzentration in den kommerziellen Katalysatoren variiert zwischen 0,1 bis 1,0 %, mit einem bevorzugten Bereich zwischen 0,3 bis 0,7 %. Das Trägermaterial ist für gewöhnlich pelletiert, tablettenförmig oder extrudiert, um in granulierter Form zum Einsatz zu kommen. In Abbildung 2-9 ist das Schema einer entsprechenden Anlage zu sehen. Der Feed wird mit wasserstoffreichem Recycle-Gas vorgewärmt und gelangt über den ersten Reaktor und zwei zwischengeschaltete Öfen in zwei weitere Reaktoren. Das den dritten Reaktor verlassende Gas wird gekühlt und strömt unter Druck in den Separator. Danach wird das wasserstoffreiche Gas von Schwefelwasserstoff befreit und in das Reaktorsystem zurückgeführt. Zum Schluß wird das Flüssigprodukt in den Stabilisator geleitet. Mit diesem Verfahren wird nahezu schwefelfreier Kraftstoff hoher Qualität für den Einsatz als Flug- und Autobenzin gewonnen.

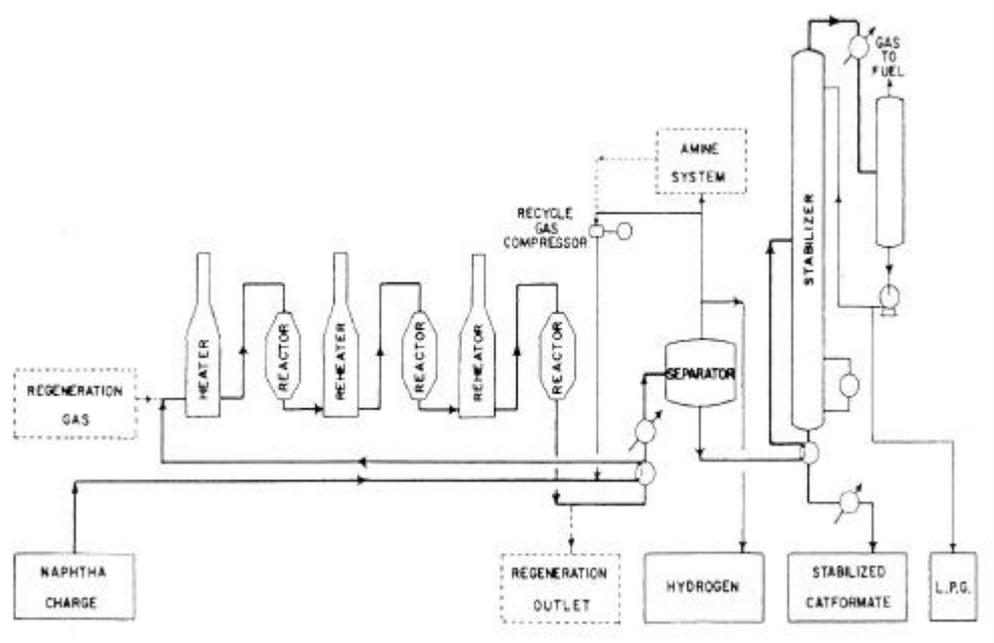


Abbildung 2-9: Anlage zum regenerativen Platforming-Verfahren.

In der Folge ist es quasi zu einem Boom der *Reforming*-Prozesse gekommen, so daß bereits 1955 sieben weitere Verfahren eingeführt worden sind. Darunter z.B. das *Catforming*, *Houdriforming* und das *Rexforming*. Generell lassen sich diese Prozesse in drei Kategorien einteilen:

- A) kontinuierliche Hochdruck *Reforming*-Prozesse
 - 1) nicht regenerative Prozesse
 - 2) Prozesse mit zwischenzeitlicher Regenerierung
- B) zyklische Regenerierung, Niederdruck *Reforming*-Prozesse
- C) kombinierte Prozesse

Die Oligomerisierung von Propen und Buten ist in den 60er Jahren basierend auf den Arbeiten von Ziegler mit metallischen und metallorganischen Verbindungen, vornehmlich aluminiumorganischen Verbindungen auch in homogener Katalyse betrieben worden [40]. Man erhält aus den α -Olefinen die β -alkylverzweigten α -Olefine. So wird beispielsweise Propen bei 200 °C und 200 bar an Tripropylaluminium praktisch quantitativ zu 2-Methyl-1-penten dimerisiert.

Bereits seit 1925 sind mit der Fischer-Tropsch-Synthese flüssige Kohlenwasserstoffe durch Kohleverflüssigung gewonnen worden [41]. Bei diesem Prozeß, der auf dem älteren, auch als Kogasin-Verfahren (von: Koks \rightarrow Gas \rightarrow Benzin) bezeichneten Synthol-Verfahren basiert, überführt man Koks oder Braunkohle mit Wasserdampf in Wassergas, welches etwa 6% CO₂, 40% CO und 50% H₂ enthält. Schwefelanteile werden beim Durchleiten des Gases durch eine Gasreinigungsmasse teilweise umgewandelt, so daß ein Gemisch aus reinem CO und H₂, das sog. Synthesegas entsteht. Dieses wird im Niederdruckverfahren bei 170 °C bis 200 °C über einen Festbettkatalysator mit Cobalt auf Kieselgur mit weiteren Anteilen an Thoriumoxid und Magnesiumoxid geleitet. Die nach folgender Bruttogleichung ablaufende Reaktion



liefert verschiedene Fraktionen von Kohlenwasserstoffen, die sich wie folgt aufteilen: Flüssiggas, Gasol (C₃-C₄; 10-15%), Benzin (C₅-C₁₀; 50%), Kogasin I (C₁₀-C₁₄; ca. 15%), Kogasin II (C₁₄-C₁₈; ca. 12%), Paraffingatsch (Fischer-

Gatsch, C₁₈-C₂₈; ca. 8%), Paraffine (>C₂₈; ca. 3%) sowie geringe Mengen an Alkoholen.

Das etablierte Verfahren hat in der Folgezeit verschiedene Modifikationen erfahren und noch heute müssen sich neu entwickelte Prozesse in ihrer Wirtschaftlichkeit und Effizienz mit der Fischer-Tropsch-Synthese messen. In Südafrika werden von der Sasol nach zwei Varianten des Verfahrens Kohlenwasserstoffe synthetisiert [42]. Mit Hilfe des Lurgi-Vergasungsverfahrens wird aus Kohle, die aus eigenen hochmechanisierten Bergwerken stammt, zunächst Synthesegas hergestellt. Nach dem Arge-Verfahren (**A**rbeits**g**emeinschaft Ruhr**ch**emie-Lurgi) wird dieses über einen Eisen-Fällungskatalysator im Festbett bei 210 °C bis 250 °C in höhersiedende Kohlenwasserstoffe wie Dieselöl und Wachse umgesetzt. Durch das Synthol-Verfahren werden im zirkulierenden Fließbett mit Umwälzung des Eisenkatalysators durch Flugstaub bei 300 °C bis 340 °C und 23 bar hauptsächlich niedrig siedende Produkte, wie Gasolin, Aceton und verschiedene Alkohole gewonnen.

Beim MTG-Verfahren (*Methanol to Gasoline*) der *Mobil Oil Company* wird Methanol über Zeolith ZSM-5 zu einem Kohlenwasserstoffgemisch umgesetzt [42]. In einer ersten Stufe wird das Methanol katalytisch bis zum Erreichen des Gleichgewichts mit Dimethylether und H₂O umgesetzt und anschließend in der Benzinierungsstufe am ZSM-5 bei 400 °C und 15 bar Druck unter weiterer Wasserabspaltung in ein Produktgemisch aus Paraffinen, Aromaten, Olefinen und Napthenen überführt. Der Katalysator wird nach etwa 3 Wochen regeneriert, indem die Verkokung mit N₂ verdünnter Luft heruntergebrannt wird. Die Umsatzrate bei diesem Verfahren liegt bei 40% Stickstoff- und Schwefelfreien Benzin mit einer ROZ (*Research Octanzahl*) von 95.

Mitte der 80er Jahre hat die *Mobil Oil Company* ihren MOGD-Prozess (*Mobil Olefin to Gasoline and Distillate*) im industriellen Maßstab eingeführt [3,4,5]. Mit diesem Verfahren werden leichte Olefine wie Propen ebenfalls über den Zeolithen ZSM-5 bei Temperaturen zwischen 175 °C bis 350 °C und Drücken bis 20 bar je nach Reaktionsbedingungen zu Vergaser- und Dieselkraftstoffen umgesetzt. Um die Reaktionstemperatur, die z. B. im Falle des Umsatzes von Propen zu Produkten im Dieselpbereich etwa 1.550 kJ/kg

Propen beträgt, besser kontrollieren zu können, wird ein Teil des Flüssigproduktes in den Reaktor zurückgeführt (siehe Abb. 2-10). Neben dem Kühleffekt zur Kontrolle der exothermen Reaktion hat dies insbesondere bei der Synthese von Dieselkraftstoffen den Vorteil, daß die Produkte nochmals abreagieren können.

Durch die Produktrückführung verschiebt sich das durchschnittliche Molekulargewicht der neu gebildeten Kohlenwasserstoffe zu schwereren Produkten. Diese Art der Prozeßführung eignet sich daher besonders für die Synthese von Dieselkraftstoffen.

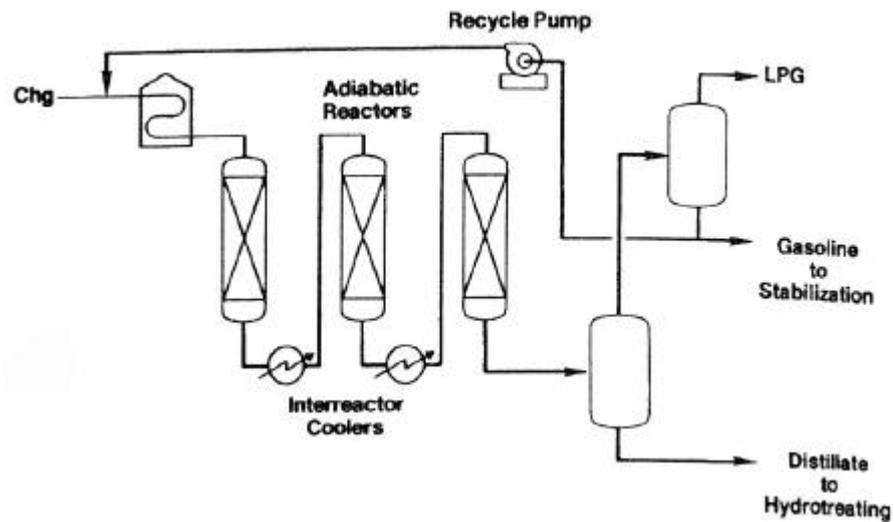


Abbildung 2-10: Anlage zum MOGD-Prozeß.

3 Experimenteller Teil

Für den experimentellen Teil dieser Arbeit wurde in allen Versuchen der synthetische Zeolith ZSM-5 eingesetzt. Dieser wurde sowohl in Reinform, als auch mittels Austauschreaktion sowie in Form mechanischer Mischungen mit Nickel und/oder Zink dotiert. Die Katalysatoren wurden bei verschiedenen Temperaturen und Drücken zur Dimerisierung von Propen eingesetzt. Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch (On-Line), die Analyse der auskondensierten Flüssigprodukte erfolgte mittels GC-MS.

3.1 Katalysatoren

Der als Ausgangsmaterial verwendete Zeolith ZSM-5 hat die Bezeichnung Al Si Penta SM 27 und stammt von der VAW Aluminium AG.

Folgende Katalysatorsysteme wurden untersucht:

Tabelle 3-1: Definierung der Katalysatoren.

H-ZSM-5	Reinform
NiH-ZSM-5	Ionengetauscht mit Ni(NO ₃)-Lsg.
NiZnH-ZSM-5	Ionengetauscht mit Ni(NO ₃) und Zn(NO ₃)-Lsg.
NiO+H-ZSM-5	Mechanische Mischung mit NiO
ZnO+H-ZSM-5	Mechanische Mischung mit ZnO
NiO+ZnO+H-ZSM-5	Mechanische Mischung mit NiO und ZnO
NiO+H-ZSM-5 und Pt/H-ZSM-5	Mechanische Mischung mit NiO Imprägnierung mit H ₂ Cl ₆ Pt

Am H-ZSM-5 wurde dessen Aktivität, sowie die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion überprüft. Er wurde in den Vorversuchen zur Optimierung des GC-Programmes verwendet.

Die ionenausgetauschten Katalysatoren NiH-ZSM-5 und NiZnH-ZSM-5 wurden auf ihre Aktivität hin untersucht, ferner sollte der Einfluß des Zinks als Co-Katalysator geprüft werden.

Gleiches galt auch für die mechanischen Mischungen, wobei hier auch geklärt werden sollte, ob im Falle des ZnO+H-ZSM-5 eine deutliche Veränderung im Produktspektrum auftritt.

3.1.2 Katalysatorpräparation

Für die Präparation der ionenausgetauschten Katalysatoren wurden in einem 250 ml Dreihalskolben 5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, im Falle des NiZnH-ZSM-5 zusätzlich noch 2 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 140 ml destilliertem Wasser gelöst und 5 g H-ZSM-5 zugegeben. Die Mischung wurde unter ständigem Rühren langsam auf 100 °C erhitzt und 1,5 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Filtrieren und waschen mit destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 90 °C, wurde die Mischung für 12 h bei 110 °C im Ofen getrocknet.

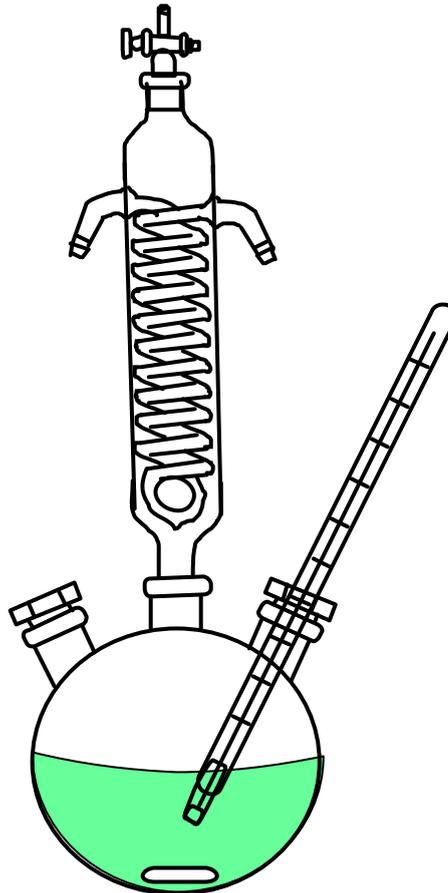


Abbildung 3-1: Schematischer Versuchsaufbau zur Katalysatorpräparation.

Die mechanischen Mischungen wurden durch intensives Vermahlen der Substanzen über einen Zeitraum von 10 Minuten im Mörser hergestellt. Die jeweiligen Zusammensetzungen sind in Tabelle 3-2 aufgeführt:

Tabelle 3-2: Zusammensetzung und Metallgehalt der mechanischen Mischungen

Katalysator	Substanzmenge	Metallgehalt in %
NiO+H-ZSM-5	3 g H-ZSM-5 0,1 g Ni(III)-oxid	2,53% Ni
ZnO+H-ZSM-5	3 g H-ZSM-5 0,2 g ZnO	5,02% Zn
NiO+ZnO+H-ZSM-5	3 g H-ZSM-5 0,1 g Ni(III)-oxid 0,2 g ZnO	2,49% Ni 1,27% Zn

Alle Katalysatorsysteme wurden durch mehrmaliges Pressen und Sieben auf eine Korngröße von 315-200 µm gebracht.

3.1.3 Charakterisierung

Die Nickel- und Zinkgehalte der ionenausgetauschten Zeolithe wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) am ICBM (Institut für Chemie und Biologie des Meeres) der Universität Oldenburg gemessen. Zur Anwendung kam ein Röntgenfluoreszenzspektrometer vom Typ Phillips PW 24100. Eingesetzt werden 0,6 mg Probe zusammen mit 4,2 g Dilithiumtetraborat (Li_2B_4). Die Probe wird bei 1100 °C zu Tabletten geschmolzen und in dieser Form der Röntgenstrahlung ausgesetzt. Über verschiedene elementspezifische Detektoren wird die Emittierung der einzelnen Metallatome sequentiell von Natrium bis Uran gemessen und mit 56 internationalen Standards einer Eichkurve verglichen.

3.1.4 Kalzinierung und Aktivierung

Die Kalzinierung und Aktivierung der Katalysatoren wurde unmittelbar vor der eigentlichen Versuchsdurchführung im Rohrreaktor der Versuchsanlage durchgeführt. Die Kalzinierungen wurden im Sauerstoffstrom

(8 ml/min) bei 538 °C durchgeführt, wobei die Temperatur über einen Sollwertgeber geregelt, langsam innerhalb von 3 h auf 538 °C erhöht wird, um die Struktur des Zeolithen nicht zu zerstören. Die Temperatur wurde anschließend für 8 h auf diesem Wert gehalten. Nach Abschluß der Kalzinierungsphase wurde die Temperatur auf 50 °C innerhalb von 3 h heruntergeregt und die Anlage während dieser Phase mit Stickstoff gespült.

Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgte bei 440 °C im Wasserstoffstrom (8 ml/min), wobei die Temperaturerhöhung um 50 °C auf die Endtemperatur über das Temperaturprogramm gesteuert, langsam innerhalb von 2 h erfolgte. Die Temperatur wurde anschließend für 3 h auf 440 °C gehalten und nach Ablauf der Aktivierungsphase auf die jeweilige Versuchstemperatur heruntergefahren.

In den Vorversuchen wurden teilweise auch Kalzinierungen und Aktivierungen mit niedrigeren Temperaturen von 250 °C bis 350 °C und kürzeren Laufzeiten bis 2 h durchgeführt.

3.2 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage (Abb. 3-4 und 3-5) wurde zum größten Teil aus V4A-Stahl gebaut. Dies beinhaltet den Rohrreaktor, die Katalysatorpatrone sowie fast alle Leitungen zur Gasversorgung und der Produktleitungen. Lediglich die Gasversorgungsleitungen für Wasserstoff und die Aktivierungsgase sind von den Zuleitungen bis zu den vorgeschalteten Absperrhähnen der Magnetventile aus Kupferrohr gefertigt. Das Eduktgas Propen wird einer handelsüblichen Gasflasche der Firma Messer Griesheim GmbH Industriegase Deutschland entnommen (Reinheit: 99,95%). Über 1/4"-Rohre mit zwischengeschaltetem *Mass Flow Controller* (MFC) zur Messung und Regulierung des Gasflusses und einem Absperrhahn gelangt das Gas im oberen Teil des Reaktors direkt in den Reaktorraum der Katalysatorpatrone (Abb. 3-3), welche sich im Rohrreaktor (Abb.3-2) befindet. Bei letzterem handelt es sich um ein 40 cm langes Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 12 mm, welches vom Ofen der Anlage umschlossen ist. Die Katalysatorpatrone ist ein spezielles Konzept der Arbeitsgruppe und wird extra für die Anwendung in Rohrreaktoren angefertigt (siehe Abb.3-3). Sie läßt sich nach Lösen der Verschraubung am Reaktoreingang einfach entnehmen und neu beladen. Es handelt sich um ein 3/8"-Edelstahlrohr mit einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 0,8

cm, in das ein Edelstahlnetz so eingeschweißt ist, daß die darauf aufliegende Katalysatorschüttung in der isothermen Zone des Ofens zu liegen kommt. Die Abdichtung erfolgt über eine Kupferdichtung die über die Patrone geschoben wird. Die Dichtung liegt zwischen einem aufgeschweißten Stahling am Kopf der Patrone und der Wandung des Reaktorrohres. Die Katalysatorschüttung hat eine Höhe von etwa 2 cm und ist zwischen Quarzwolleschichtungen eingebettet. Die Temperatur an der Katalysatorschüttung wird über ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement, welches von unten durch eine konische Graphitdichtung in den Reaktor bis unmittelbar an die Katalysatorschichtung geführt wird, gemessen. Die vom Reaktor wegführende Produktleitung wird ebenfalls aus 1/4"-Edelstahlrohr gefertigt und geht beim Eingang zum Schaltventil des Gaschromatographen in eine 1/16"-Leitung über. Letztere wird vom Ventilausgang bis zum Eingang der Kühlfalle beibehalten. Bei der Kühlfalle handelt es sich um ein Edelstahlrohr mit 12 mm Durchmesser und einer dünnen Wandstärke. Am Eingang der Kühlfalle ist ein T-Stück montiert, das zum einen als Durchführung der vom GC kommenden 1/16"-Produktleitung, zum anderen als Abzweigung für die Abgasleitung dient. Die vom GC kommende 1/16"-Produktleitung wird dabei durch das 1/4"-Rohr, welches gleichzeitig als Abgasleitung fungiert, geführt und mit diesem zur Abdichtung verlötet. Die 1/16"-Kapillare ragt bis 3 cm über den Boden des Kühlfallenrohres. Während der Versuche wird die Kühlfalle mittels eines mit Eis/Kochsalz-Mischung gefüllten Dewargefäßes auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Die aus der Kühlfalle kommende 1/4"-Leitung mündet in die aus zwei hintereinander geschaltete Nadelventile bestehende Druckregleinheit mit Manometer (bis 6 bar Druckanzeige). Die Druckeinstellung erfolgt unter Ausnutzung des Gasflaschendruckes durch Verengung des Durchflußquerschnittes an den Nadelventilen. Damit ist ein Druckaufbau bis 6 bar problemlos realisierbar, wobei der Druck bis 4 bar sehr konstant gehalten werden kann. Eine höhere Druckeinstellung ist durch den Arbeitsdruck des 6-Wege-Ventils am GC limitiert. Die Abgase werden nach Verlassen der Nadelventile über einen Kunststoffschlauch in den Abzug geleitet. Die Temperaturregelung des Reaktorofens erfolgt über einen programmierbaren Sollwertgeber der Firma ZFK mit der Typenbezeichnung PSG 5189/49 und einen Temperaturregler der Firma ZFK mit der Bezeichnung TRPS 4966. Die Produktleitungen werden bis

etwa 40 cm vor der Kühlfalle mit Heizbändern versehen, deren Heizleistung manuell über Sparstelltrafos eingestellt wird. Die Temperaturüberwachung erfolgt über Thermoelemente und kann einerseits über einen X,Y-Schreiber andererseits über digitale Anzeigergeräte verfolgt werden. Der Volumenstrom der Gase ist über Massendurchflußmesser der Firma Bronkhorst und einem Regelgerät eingestellt. Die Magnetventile zum Einschalten der Kalzinierungs- und Aktivierungsgase werden über Zeitschaltuhren gesteuert, um eine Kalzinierung und Aktivierung über Nacht zu ermöglichen.

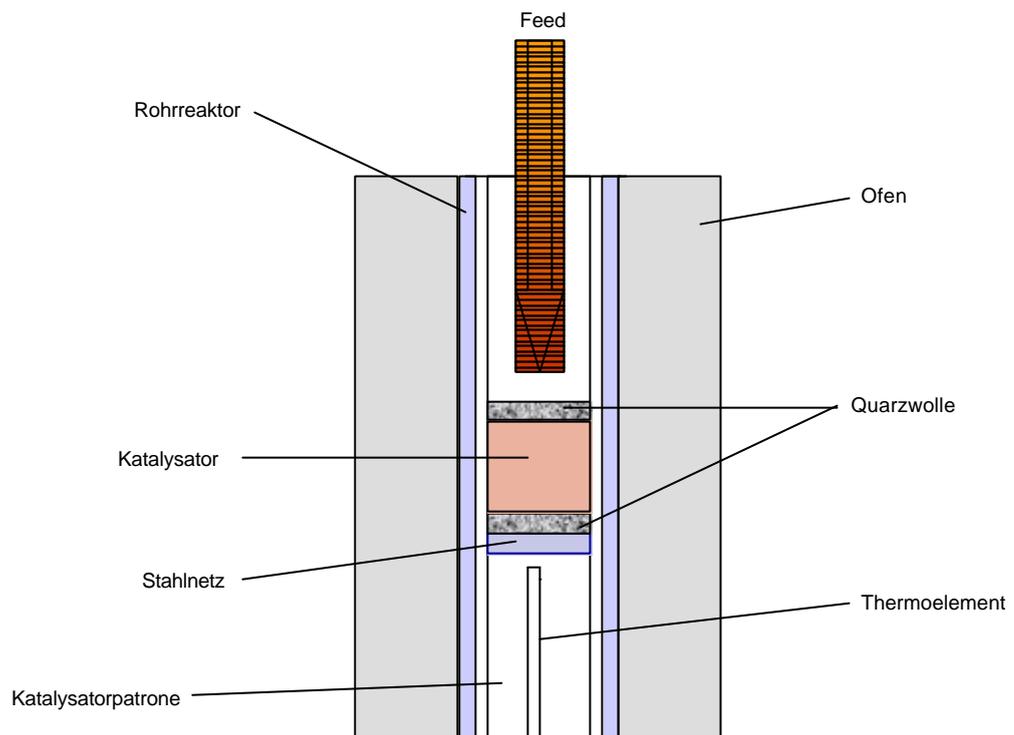


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des Rohrreaktors mit Ofen.

Die in Abbildung 3-3 dargestellte Katalysatorpatrone ermöglicht ein einfaches Entleeren und Neubefüllen des Reaktors mit Katalysatormasse. In den bisherigen Fällen erfolgte eine Neubeladung des Reaktors durch aufwendiges Hantieren mit dem gesamten Rohrreaktor und den ihn umgebenden Ofen. Dies war bisher nicht anders möglich, da die konischen Schneidringe der verwendeten Swagelok-Verbindungen ein Entfernen der Verschraubung an der Reaktoröhre nicht ermöglichte.

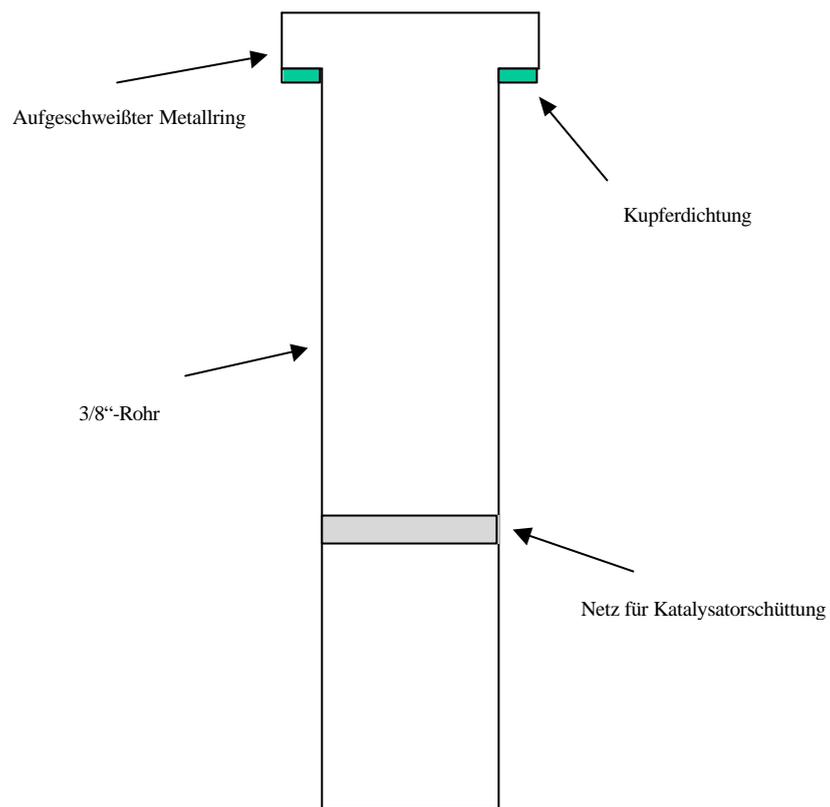


Abbildung 3-3: Katalysatorpatrone (Schematisch).

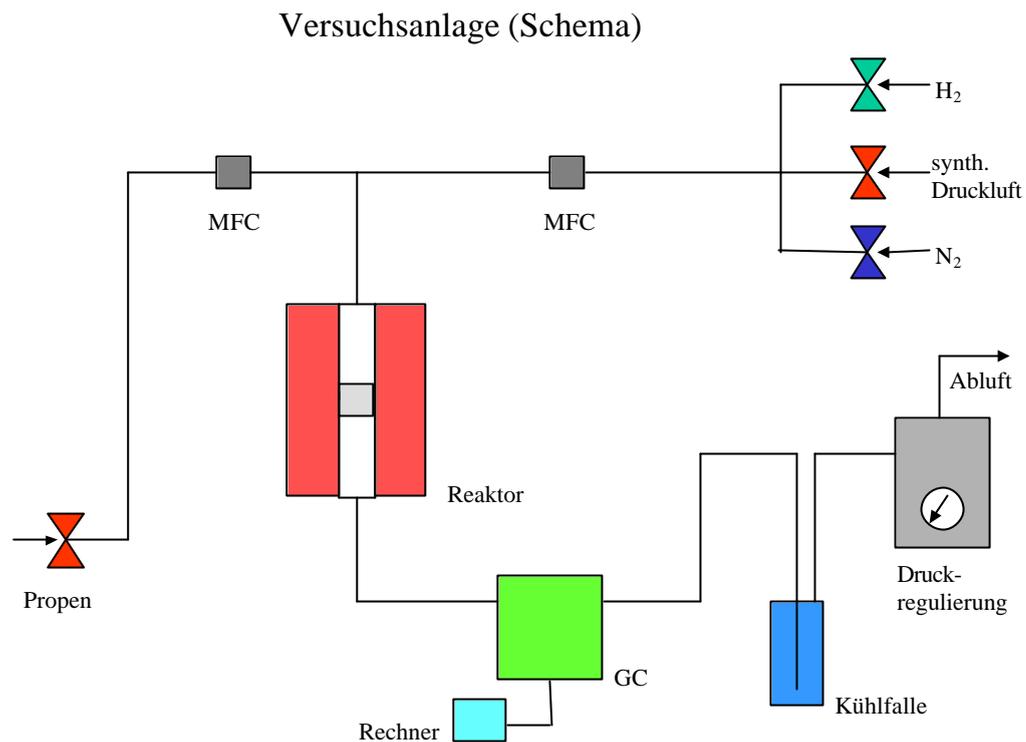


Abbildung 3-4: Versuchsanlage (Schema).

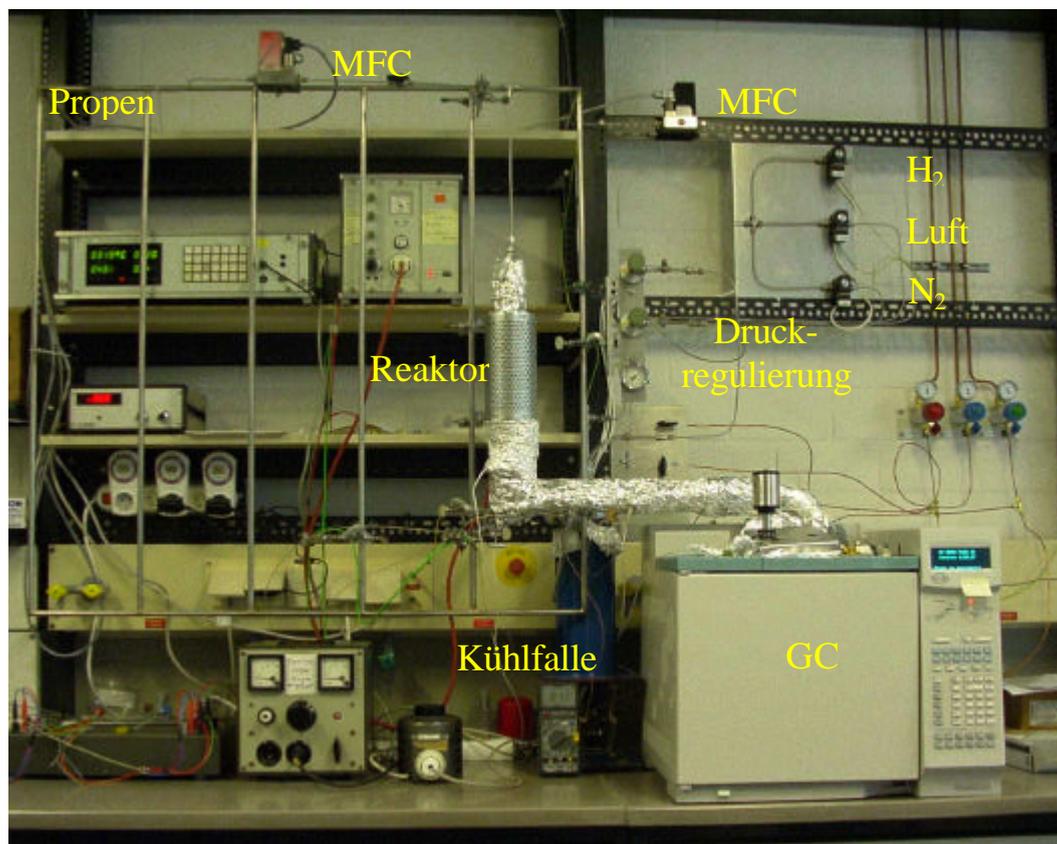


Abbildung 3-5: Versuchsanlage (Foto).

3.3 Gaschromatographische Analyse

Die Produkte wurden mit einem rechnergesteuerten HP 6890 Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard analysiert. Die Trennbedingungen sind in Tabelle 3-3 aufgelistet. Die HP-PONA trennt nach Siedepunkten, wobei die Leichtsieder im vorderen Bereich, die schweren Komponenten im hinteren Bereich eluieren und ist für die Trennung von Benzinfraktionen konzipiert.

Tabelle 3-3: Trennbedingungen für HP 6890 GC.

Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	300 °C
Gasströme	Luft 450 ml/min Wasserstoff 40 ml/min Stickstoff (<i>Makeup</i> -Gas) 45 ml/min
Injektortyp	Split/Splitless
Injektortemperatur	250 °C
Probenaufgabe	Splitless mit 6-Wege-Ventil
Trärgas	Wasserstoff bei 2,2 bar 2,3 ml/min
Kapillarsäule	HP-PONA (Methyl-Polysiloxan) 50 m × 0,2 mm × 0,5 µm
Temperaturprogramm	32 °C für 9 min halten, mit 3 °C/min bis 180 °C, mit 10 °C/min bis 220 °C

Die Probenaufgabe erfolgt *on-line* über ein pneumatisch gesteuertes 6-Wege-Ventil (Abb. 3-6), wodurch jederzeit während der laufenden Reaktion eine Analyse gestartet werden kann. In der *Off*-Stellung des Ventils (Abb. 3-6 a) erfolgt keine Probenaufgabe, sondern Trärgas strömt über die Ventilöffnung 2 in das Ventil und verläßt dieses über die Ventilöffnung 3 wieder. In der *On*-Stellung des Ventils (Abb. 3-6 b) strömt das Trärgas über Ventilöffnung 2 und 1 in die Probenschleife und über die Öffnung 4 und 3 wird die Probe so auf die Kapillarsäule gespült.

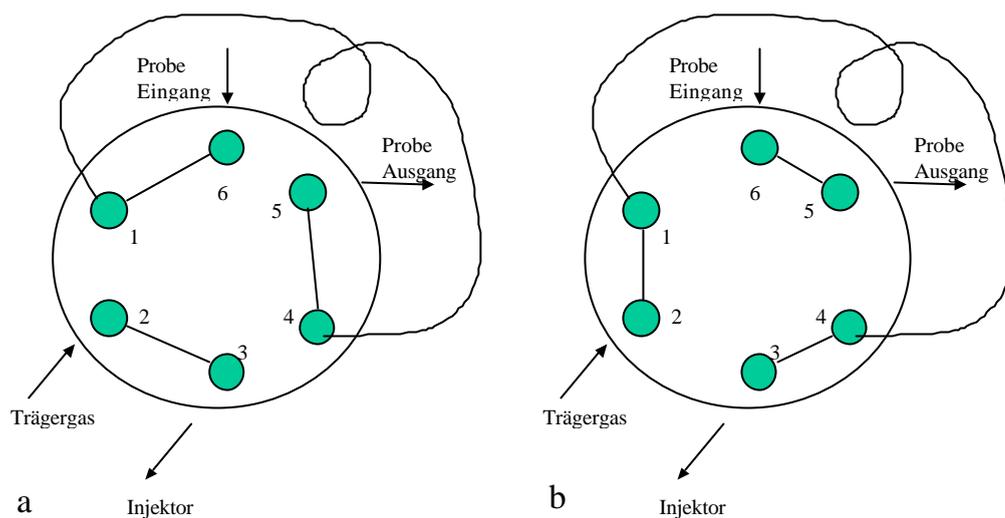


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der Funktionsweise des 6-Wege-Ventils am Gaschromatographen.

Wesentlicher Bestandteil der Vorversuche war es, eine geeignete Methode am Gaschromatographen zu finden, welche eine bestmögliche Trennung des zu erwartenden Produktspektrums ermöglichen sollte. So wurde im Verlaufe der ersten Versuche zur Überprüfung des einwandfreien Laufs der Anlage, sowie der Aktivität der Katalysatoren, immer wieder das Programm am GC optimiert. Wesentliche Parameter die hier modifiziert wurden, waren neben der Gasgeschwindigkeit und dem Volumenstrom des Trägergases H_2 und der Art der Probenaufgabe über das 6-Wege-Ventil, hauptsächlich das Temperaturprofil des Ofens. Die optimierte Variante ist in Tabelle 3-3 aufgeführt und wurde für alle Hauptversuche verwendet. Das Temperaturprofil ist weitestgehend auf die Trennung von kraftstoffartigen Fraktionen mit einem breiten Spektrum von Kohlenwasserstoffen angepaßt. Mit Hilfe der *Splitless*-Injektionstechnik können leicht verdampfbare Substanzen auch in geringeren Spuren erfaßt werden. Die Gesamtlaufzeit eines Durchganges betrug 62,3 min.

Die GC-MS-Analyse wurde mit einem Quadrupol Massenspektrometer vom Typ MSD HP 5973, welches ebenfalls mit einem Gaschromatographen des Typs HP 6890 gekoppelt ist, durchgeführt. Die Säulen waren bei beiden Geräten identisch, es konnten dennoch keine direkt vergleichbaren Chromatographiebedingungen eingestellt werden, da Helium als Trägergas mit einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit von 0,6 ml/min am GC-MS eingesetzt wurde. Die Bedingungen der GC-MS-Analyse sind in Tabelle 3-4 zusammengefaßt.

Tabelle 3-4: Trennbedingungen für HP 6890 GC-MS.

Detektor	Quadrupol Massenspektrometer
Injektortemperatur	250 °C
Gasströme	Helium 1,3 bar 8,6 ml/min Split 10:1, Split Flow 6 ml/min
Injektortemperatur	250 °C
Trägergas	Helium 0,6 ml/min
Kapillarsäule	HP-PONA (Methyl-Polysiloxan) 50 m × 0,2 mm × 0,5 µm
Temperaturprogramm	32 °C für 9 min halten, mit 3 °C/min bis 180 °C, mit 10 °C/min bis 220 °C

3.4 Analytik und Auswertung

Zur Auswertung der Chromatogramme wurde eine Referenzreihe mit verschiedenen Alkanen und Isomeren wie 2-Methylpentan und Isooctan aufgenommen (siehe Tabelle 7-3 im Anhang) um eine gewisse Übersicht über die Verteilung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zu bekommen. Dazu wurden die entsprechenden Kohlenwasserstoffe von Methan bis Dodecan und die Aromaten Benzol und Toluol manuell in den GC eingespritzt. Die Retentionszeiten der C₁₃-C₁₅-Komponenten wurden extrapoliert, da für die langkettigen Kohlenwasserstoffe eine Linearität in ihrem Retentionsverhalten vorliegt. Auf Grund der hohen Anzahl gebildeter Substanzen war es nicht möglich diese genauer zu identifizieren und entsprechende Response-Faktoren zu bestimmen. Daher ist die aufgenommene Referenzreihe als erster Ansatzpunkt zu sehen das Produktgemisch, welches aus bis zu 380 verschiedenen Komponenten zusammengesetzt ist, nach Kohlenstoffzahlen zu ordnen.

Die Chromatogramme wurden unter Verwendung der Retentionszeiten der Referenzreihe nach Kohlenstoffzahlen in Sektionen von C₄-C₁₅ eingeteilt. Dies erlaubte eine bessere Übersicht über die Produktspektren und deren Veränderung im Verlaufe einer Versuchsreihe und ermöglichte zudem einen

besseren Vergleich der Ergebnisse verschiedener Versuchsreihen untereinander.

Die Berechnung des Umsatzes (X_E) bezogen auf das Edukt (Propen) und der Ausbeute (Y_P) der Produkte erfolgte über die Summierung der integrierten Peakflächen (100% - Methode). Die Auswertung erfolgte nach Gleichung 3-1 bis 3-2:

$$X_E = \left(1 - \frac{A_E}{\sum_K A_K} \right) \cdot 100\% \quad (3-1)$$

A_E = integrierte Peakfläche des Eduktes

A_K = integrierte Peakfläche der Komponente K

$$Y_P = \frac{A_P}{\sum_K A_K} \cdot 100\% \quad (3-2)$$

A_P = integrierte Peakfläche des Produktes P

In der Regel sind die Korrekturfaktoren einer homologen Reihe an Produkten mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften beim FID gleich [43], so daß die Korrektur der integrierten Peakflächen bei der Propenoligomerisierung vernachlässigt werden kann (im Rahmen der hier erreichten Fehlergrenzen).

3.5 Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden im Rohrreaktor der bereits beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Mit Ausnahme einiger Vorversuche, in denen der Katalysator nicht gepreßt wurde, kamen stets 0,5 g Katalysator mit einer Korngröße von 315-200 μm zum Einsatz. Die Schütthöhe des Katalysators in der Katalysatorpatrone betrug etwa 2 cm. Die Katalysatormasse lag dabei eingebettet zwischen Quarzwolleschichten. Vor jeder Neubefüllung wurde die Patrone gereinigt.

Über Sollwertgeber und Temperaturregler wurde die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt und an den Nadelventilen die entsprechende Druckeinstellung vorgenommen. Vor jedem Versuchsbeginn wurde zunächst geprüft ob die Säule des Gaschromatographen frei von Restsubstanzen ist, indem ein oder zwei Analysenläufe im Stickstoff- oder Wasserstoffstrom durchgeführt wurden. Des Weiteren wurde in regelmäßigen Abständen eine Inertprüfung des Reaktors vorgenommen und zwar in der Weise, daß der Reaktor mit leerer Katalysatorpatrone mit Eduktgas beströmt wurde. Für die Reaktion wurde Propen mit einer Reinheit von 99,95% verwendet.

Die Temperatur am Reaktorausgang wurde auf 250 °C eingestellt, während die Temperatur der Produktleitung bis 40 cm vor der Kühlfalle auf 160 °C eingeregelt war. Die Kühlfalle wurde in einem Dewargefäß mit Eis/Kochsalzmischung, bei Bedarf auch mit flüssigem Stickstoff und Aceton auf -30 °C bis -20 °C gekühlt. Die Flüssigprodukte wurden nach Beendigung des Versuches auf ihre Menge in ml abgemessen, in Rollrandgläschen abgefüllt und nach dem Auswiegen in eine Kühltruhe verbracht. Einige der Proben wurden sofort nach Reaktionsablauf einer GC-MS-Analyse unterzogen.

3.6 Beschreibung der Vorversuche und Experimente

Es wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Funktions- und Inertprüfung der Anlage
2. Vorversuche zum allgemeinen Reaktionsverhalten des H-ZSM-5 sowie Optimierung des gaschromatographischen Analyseprogrammes
3. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion
4. Aktivität und Laufzeitverhalten der Katalysatorsysteme
5. Verweilzeitverhalten am Katalysator NiO+H-ZSM5
6. Reaktion am Katalysator NiO+H-ZSM-5 bei atmosphärischem Druck
7. Einfluß eines Pt/H-ZSM-5 Katalysators auf das Produktspektrum
8. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Katalysatoren nach der Reaktion
9. Vergleich mit einem kommerziellen Kraftstoff

3.6.1 Funktions- und Inertprüfung der Anlage

Im Vorfeld des Anlagenaufbaus wurden die verschiedenen Steuer- und Regelgeräte wie Sollwertgeber, Temperaturregler, Trafos und

Massendurchflußmesser auf ihre Funktionsfähigkeit überprüft. Ferner wurde das Temperaturprofil des Ofens ermittelt.

Um den einwandfreien Lauf der neu aufgebauten Anlage zu überprüfen, wurden zunächst Blindversuche durchgeführt. Die Dichtigkeit der Anlage wurde als erstes im Stickstoffstrom überprüft, danach mit Wasserstoff und mit Propen. Für die Inertprüfung des Reaktors wurde Edukt bei verschiedenen Temperaturen und Drücken ohne Katalysatorbefüllung in die Anlage eingeleitet, wobei in regelmäßigen Abständen am Gaschromatographen eine Probenaufgabe erfolgte. Die Temperatur wurde dabei in Schritten von 50 °C bis auf 300 °C erhöht. Bei konstant gehaltener Temperatur von 200 °C wurden verschiedene Drücke von 1-5 bar eingestellt und ein möglicher Druckeinfluß getestet. Die Untersuchung wurde im Anschluß noch einmal mit einem Eduktgemisch von Propen und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 im Temperaturbereich von 100 °C bis 300 °C und verschiedenen Drücken durchgeführt.

Bei allen Versuchen wurde zwischendurch mit einem an der Abgasleitung angeschlossenen Blasenähler der Gasdurchfluß überprüft, wodurch auch gleichzeitig die notwendigen Einstellungen am Regelgerät für die MFC kontrolliert werden konnten.

3.6.2 Vorversuche mit H-ZSM-5

In den Vorversuchen mit H-ZSM-5 wurde zunächst das allgemeine Reaktionsverhalten des Katalysators überprüft. Dabei wurden zunächst kurze Kalzinierungs- und Aktivierungsphasen von wenigen Stunden genommen. Die Reaktionsdauer wurde auf maximal 5 h begrenzt. Der gewählte Temperaturbereich bewegte sich zwischen 250 °C bis 300 °C und der Druck wurde auf 5 bar eingeregelt. Eingesetzt wurde ein Eduktgemisch aus Propen und Wasserstoff im Verhältnis 1:1, wobei der Volumenstrom etwa 30 ml/min betrug. Am Gaschromatographen wurden verschiedene Temperaturprogramme ausprobiert.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Temperatur bis auf 330 °C bei einem Druck von 5 bar erhöht. Ebenfalls wurde ein Feed von Propen und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 eingesetzt, bei einem Volumenstrom von jeweils 8 ml/min. Diese Einstellung wurde in allen Versuchsreihen mit allen Katalysatoren beibehalten, mit Ausnahme der Untersuchungen zum

Verweilzeitverhalten am Katalysatorsystem NiO+H-ZSM-5. Die Reaktionsdauer wurde verlängert, wobei sich nach einer Laufzeit von knapp 12 h eine Regenerierung des Katalysators im Wasserstoffstrom für 5 h, bei 4 bar und einer Temperatur von 325 °C anschloß, um die Auswirkung auf die Lebensdauer des Katalysators zu prüfen. Die Gesamtlaufzeit betrug 31,5 h. In dieser Versuchsreihe konnte bereits das optimierte GC-Programm verwendet werden.

3.6.3 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Die Reaktionen zur Druckabhängigkeit wurden bei einer Temperatur von 295 °C durchgeführt. Es wurde der Druckbereich von 1-5 bar untersucht, wobei der Druck in Schritten von 1 bar erhöht wurde. Für jeden Druckbereich wurde eine neue Katalysatorbefüllung vorgenommen. Die Kalzinierung wurde über einen Zeitraum von 6 h bei 440 °C, die anschließende Aktivierung für 5 h bei gleicher Temperatur durchgeführt. Die Laufzeit betrug 8 h, wobei im Abstand von jeweils 2 h die gaschromatographischen Analysen gestartet wurden.

Zur Feststellung der Temperaturabhängigkeit wurde die Reaktion im drucklosen Zustand durchgeführt, wobei die Temperatur langsam in Schritten von 25 °C von Raumtemperatur bis auf 350 °C erhöht wurde. Vor jedem Start einer GC-Analyse wurde die jeweilige Temperatureinstellung für etwa 45 min gehalten. Die Kalzinierungs- und Aktivierungsbedingungen waren die gleichen wie im Falle der Druckabhängigkeitsmessung.

3.6.4 Aktivität und Laufzeitverhalten der Katalysatorsysteme

In dieser Versuchsreihe wurden alle Katalysatoren bei einer Temperatur von 325 °C und einem Druck von 3 bar über eine Laufzeit von 24 h beobachtet. Dabei sollte die Aktivität der Katalysatoren über eine längere Laufzeit untersucht werden. Des weiteren sollte die Auswirkung der Reaktionsdauer auf die Produktverteilung überprüft werden. Die Kalzinierung erfolgte über einen Zeitraum von 11 h bei 538 °C im Luftstrom, die Aktivierung wurde 5 h lang mit Wasserstoff bei 440 °C durchgeführt.

3.6.5 Verweilzeitverhalten am Katalysator NiO+H-ZSM-5

Der Einfluß der Verweilzeit auf die Reaktion wurde exemplarisch am Katalysator NiO+H-ZSM-5 untersucht, wobei die Änderung der Verweilzeit

durch Einstellung unterschiedlicher Volumenströme der Eduktgase realisiert wurde. Das Feedverhältnis zwischen Propen und Wasserstoff betrug dabei weiterhin 1:1. Es wurden Versuche mit den Volumenströmen 4 ml/min und 12 ml/min durchgeführt, um diese mit der bisher verwendeten Einstellung von 8 ml/min zu vergleichen. Für die Verweilzeiten ergaben sich dadurch die folgenden Werte:

4 ml/min ($\tau = 24$ s)

8 ml/min ($\tau = 12$ s)

12 ml/min ($\tau = 8$ s)

Die Reaktionsbedingungen wurden mit 325 °C, einem Druck von 3 bar und einer Laufzeit von 24 h identisch zu denen der Langzeitversuche eingestellt.

3.6.6 Reaktion am NiO+H-ZSM-5 bei atmosphärischem Druck

Die Reaktion wurde ohne Druckeinregelung bei voll geöffneten Nadelventilen durchgeführt um einen Vergleich der Effizienz mit den unter Druck durchgeführten Reaktionen zu erhalten und die Auswirkung auf das Produktspektrum zu überprüfen. Des weiteren sollte dadurch ein möglicher negativer Einfluß der Nadelventile durch Rückstau in die Versuchsanlage durch die Querschnittverengung überprüft werden. Die Reaktion wurde bei 325 °C mit einer Reaktionsdauer von 24 h durchgeführt.

3.6.7 Einfluß eines Pt/H-ZSM-5 Katalysators auf das Produktspektrum

In diesem Versuch wurde ein Pt/H-ZSM-5 Katalysator als Hydrierkomponente in zweiter Stufe dem NiO+H-ZSM-5 nachgeschaltet. Es sollte untersucht werden, ob und in welchem Umfang die hauptsächlich olefinischen Komponenten des Produktgemisches durch Einsatz eines Platinkatalysators hydriert werden. Die Reaktionsdauer lag bei knapp 9 h, die Temperatur betrug 325 °C, der Druck 3 bar. Es wurden 0,3 g Pt/H-ZSM-5 mit einer Belegung von 0,5 g Platin eingesetzt. Der Katalysator wurde freundlicherweise von Herrn Dipl. Chem. J. Heemsoth zur Verfügung gestellt. Hergestellt wurde er durch Imprägnierung mit Hexachloroplatinsäure. Vom NiO+H-ZSM-5 wurden wie bereits beschrieben 0,5 g eingesetzt. Die beiden Schüttungen wurden getrennt durch eine Quarzwollenschicht.

3.6.8 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Katalysatoren

Der Kohlenstoffgehalt des NiO+H-ZSM-5 und des ZnO+H-ZSM-5 Katalysators aus den Langzeitversuchen sowie des H-ZSM-5 nach 31,5 h Laufzeit und 8 h Laufzeit wurde am ICBM (Institut für Chemie und Biologie des Meeres) an der Universität Oldenburg ermittelt. Für die Messungen wurde ein Analysengerät mit Waage vom Typ SC-444 der Firma Leco verwendet. Die technischen Daten sind in Tabelle 3-5 aufgelistet. Das Probengewicht beträgt 350 mg. Die Probe wird im Ofen bei ca. 1100 °C verbrannt und der Schwefel- und Kohlenstoffgehalt über Infrarotabsorption gemessen. Die Genauigkeit der Analyse liegt für beide Elemente bei $\pm 1\%$. Die Ergebnisse der Messungen sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 3-5: Technische Daten des Analysengerätes SC-444 zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Katalysatorproben

Meßbereich	0 – 4% Schwefel 0,05 – 100% Kohlenstoff
Genauigkeit	$\pm 1\%$ des vorhandenen C $\pm 1\%$ des vorhandenen S
Analysenzeit	60 – 120 s
Probengewicht	350 mg
Meßmethode	Infrarotabsorption
Gasanschluß	99,5% reiner O ₂ bei 2,1 bar Druck
Gasflußmenge	3,5 ml/min
Ofentyp	Widerstandsofen mit einseitig offenem Verbrennungsrohr
Ofentemperatur	0° C – 1500 °C
Aufheizzeit	ca. 30 min
Speicherkapazität	100 Probengewichte 32000 Ergebnisse
Benötigte Chemikalie	wasserfreies Mg-perchlorat (MgCl ₄)

3.6.9 Vergleich mit einem kommerziellen Kraftstoff

Das im Versuch am NiO+H-ZSM-5 nach einer Laufzeit von 24 h bei einer Temperatur von 325 °C und 3 bar Druck gewonnene Flüssigprodukt wurde mit einem Normalbenzin (ROZ 91) der Firma Aral in Bezug auf die Art und Anteile der Kohlenwasserstoff-Komponenten mittels GC und GC-MS-Analyse verglichen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Katalysatoren

Die Meßergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse zum Nickel- und Zinkgehalt der ionenausgetauschten Katalysatoren NiH-ZSM-5 und NiZnH-ZSM-5 sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Weitere Meßergebnisse sind in Tabelle 7-1 im Anhang aufgelistet.

Die Ergebnisse zur Messung des Kohlenstoffgehaltes der Katalysatorproben werden bei den Reaktionen diskutiert und sind in Tabelle 7-2 im Anhang aufgeführt.

Tabelle 4-1: Nickel- und Zinkgehalt der ionenausgetauschten Katalysatoren NiH-ZSM-5 und NiZnH-ZSM-5

Katalysator	Konzentration in mmol	Anteil des Metalls in %	Austauschgrad in %
NiH-ZSM-5	Ni 17,5	Ni 1,29	Ni 40
NiZnH-ZSM-5	Ni 17,5	Ni 0,56	Ni 16
	Zn 6,86	Zn 1,81	Zn 48

4.2 Funktions- und Inertprüfung der Anlage

Bei der Dichtigkeitsprüfung der Anlage im Gasstrom mit Stickstoff, Wasserstoff und Propen wird kein Gasaustritt festgestellt. Die Blindversuche mit Eduktdurchsatz bei verschiedenen Temperaturen und Drücken ohne Katalysator zeigen, daß die Anlage, insbesondere die metallischen Oberflächen des Reaktors und der Katalysatorpatrone keine Reaktion mit Propen eingehen. In den Chromatogrammen ist nur der Eduktpeak und die von den Verunreinigungen stammenden Nebenpeaks zu erkennen. Auch im Falle der Einspeisung mit Propen und Wasserstoff wird keine Beeinflussung der Reaktorteile auf die Eduktsubstanzen oder eine eventuelle katalytische Einwirkung der Metalloberflächen festgestellt werden.

4.3 Vorversuche mit H-ZSM-5

In den Vorversuchen soll allgemein überprüft werden, ob überhaupt und in welchem Umfang eine Reaktion am H-ZSM-5 stattfindet. Die zunächst bei atmosphärischem Druck und einer Temperatur von 250 °C durchgeführten Reaktionen mit teilweise sehr kurzen Laufzeiten von 25 min., nach ebenfalls kurzen Kalzinierungs- und Aktivierungsphasen, zeigen bereits geringe Umsätze. So können in den Chromatogrammen dieser Versuchsreihe insbesondere bei Retentionszeiten um 4 min (C₅ bis C₆-Bereich) erste Peaks beobachtet werden, die auf geringe Umsätze hindeuten. Eine Häufung von Peaks ist um den Eduktpeak herum zu erkennen, wobei es sich in erster Linie um C₃- und C₄-Komponenten handelt. Eine Druckerhöhung auf 5 bar bei gleicher Temperatur erbringt eine höhere Anzahl an Peaks im Bereich der C₄ bis C₇-Komponenten mit einer Retentionszeit von 3,5 bis 10 min und höher. Eine weitere Zunahme an Produkten kann schließlich bei einer Temperaturerhöhung auf 300 °C mit einer Druckeinstellung von 5 bar beobachtet werden.

Auch ohne Verwendung von Wasserstoff im Feed werden Peaks beobachtet, wobei die Temperatur- und Druckerhöhung ebenfalls eine Zunahme an Produkten ergibt. In diesen Versuchsreihen war das GC-Programm an das Trennproblem nicht ausreichend angepasst, was mit der zunehmenden Anzahl an Peaks eine zuverlässige Analyse erschwerte. Deshalb wurde im Verlaufe dieser Untersuchungen ein Schwerpunkt auf die Optimierung der Gaschromatographiebedingungen gelegt. Schließlich konnte das Temperaturprogramm an die Trennproblematiken eines benzinartigen Gemisches angepasst werden, so daß eine deutlich bessere Trennung der Komponenten im vorderen Bereich des Chromatogramms bis zu einer Retentionszeit von 20 Minuten erfolgte.

In den ersten Versuchen wird noch kein Flüssigprodukt gewonnen, allerdings wird beim Abnehmen der Kühlfalle bereits ein Geruch nach Ölrückständen festgestellt. Eine Erhöhung der Temperatur aufgrund des exothermen Charakters der Reaktion kann weder in diesen noch in den nachfolgenden Versuchen beobachtet werden.

Innerhalb der Vorversuchsphase wird der H-ZSM-5 einer längeren Laufzeit von 31,5 h bei einer Temperatur von 330 °C und einem Druck von 5

bar unterworfen. Eine Regenerierung des Katalysators im Wasserstoffstrom nach 12 h Reaktionsdauer zeigt keine Beeinflussung auf die Produktausbeute. Nach der ersten Reaktionsphase können 4,53 g Flüssigprodukt gewonnen werden, dies entspricht einem Propen-Umsatz von 41 Gew.-%. Dabei handelt es sich um eine klare Flüssigkeit geringer Viskosität und einem benzinartigen Geruch. Der zweite Reaktionsabschnitt nach H₂-Behandlung mit einer Gesamtdauer von 20 h deutet mit abnehmender Peakintensität auf eine einsetzende Deaktivierung des Katalysators hin. Entsprechend werden nach Reaktionsablauf nur noch 1,76 g Produkt ausgewogen, dies entspricht einem Propen-Umsatz von 15,9 Gew.-%. Der vormals helle Katalysator ist nach Beendigung des Versuches braun. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Katalysatorprobe mit Hilfe der Leco-Messung am ICBM ergibt einen Wert von 5,76% C, einen im Verhältnis zu den anderen Katalysatoren geringen Verkokungsgrad, was in erster Linie auf die regenerative Wirkung des Wasserstoffs zurückzuführen sein dürfte. Bei diesem Langzeitversuch deutet sich eine Abhängigkeit des Produktspektrums von der Reaktionsdauer an. Dies kann in den nachfolgenden Experimenten der Hauptversuchsreihe bestätigt werden. Dabei ist zu beobachten, daß zum einen die Anzahl der Peaks mit der Laufzeit zunimmt und zum anderen, daß über den Reaktionsverlauf hinweg, gewisse Schwankungen in der Verteilung der verschiedenen Komponenten auftreten.

So werden mit zunehmender Reaktionsdauer mehr C₈ bis C₁₅-Komponenten gebildet, was mit einer Abnahme der Substanzen im Bereich der C₄- und C₅-Komponenten verbunden ist. Die GC-MS-Analyse des Produktes ergibt eine gute Übereinstimmung mit der in den Diagrammen dargestellten Produktverteilung. Das Gemisch besteht erwartungsgemäß zu etwa 80% aus olefinischen Komponenten, einschließlich der unterschiedlichsten Isomere des Hexans, u. a. 3-Methylpentan und 4-Methyl-2-penten. Der Anteil an Aromaten liegt bei rund 2%.

4.4 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion

Die in den Vorversuchen nur punktuell vorgenommenen Untersuchungen des Druck- und Temperatureinflusses werden in dieser Versuchsreihe systematisch durchgeführt. Die daraus gewonnenen

Erkenntnisse geben wichtige Hinweise auf die optimalen Reaktionsbedingungen.

4.4.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion

In der Abbildung 4-1 ist der Umsatz des Propens gegen die Temperatur aufgetragen. Wie im Diagramm zu erkennen ist, springt die Reaktion im Bereich zwischen 200 °C bis 250 °C an. Mit einer Temperaturerhöhung über 250 °C ist eine deutliche Erhöhung des Umsatzes verbunden. Der optimale Temperaturbereich liegt zwischen 295 °C bis 330 °C.

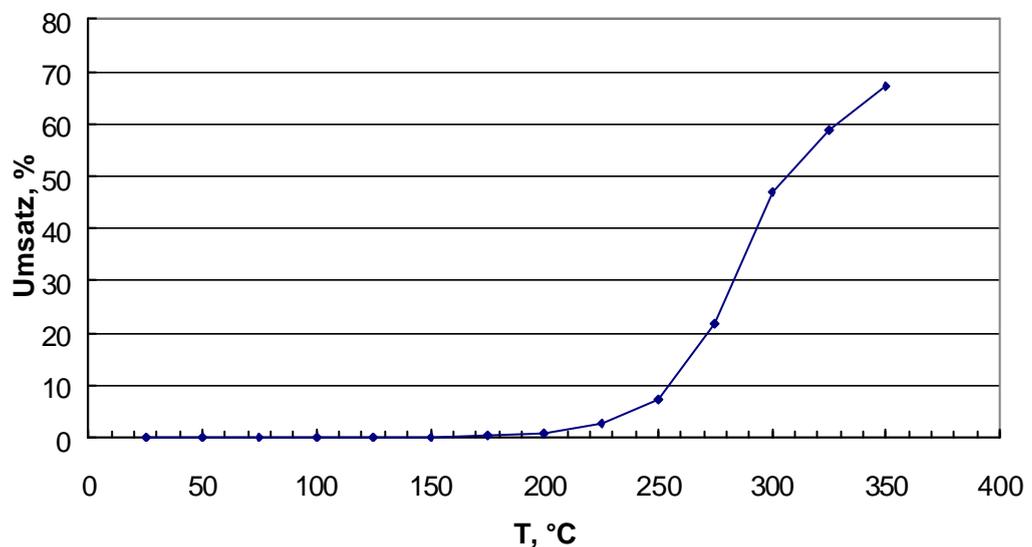


Abbildung 4-1: Temperaturabhängigkeit der Reaktion am Beispiel des H-ZSM-5 gemessen am Umsatz von Propen mit steigender Temperatur von Raumtemperatur bis 350 °C.

In Abbildung 4-2 ist der steigende Umsatz des Propens (E = Edukt) in Form gestrichelter Balken der Katalysatorprobe mit zunehmender Temperatur dargestellt. Ferner ist die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Temperatur dargestellt. Es ist ein deutlicher Anstieg der Ausbeute an C₄- und C₆-Komponenten bis zu 350 °C zu erkennen, während die C₅- und die C₇-Komponenten zwar bis 300 °C einer verstärkten Bildung mit einem Anteil von ca. 10% unterliegen, dann aber auf diesem Niveau stagnieren. Das Fehlen der Fraktion >C₁₀ selbst bei Temperaturen über 300 °C bestätigt den schon in den anderen Vorversuchen beobachteten Einfluß der Reaktionsdauer auf das Produktspektrum. Da die jeweilige Temperatur immer über einen relativ

kleinen Zeitraum von maximal 1 h auf einem konstanten Wert gehalten wurde, konnte sich der Effekt der längeren Laufzeit nicht auswirken. Eine genauere Untersuchung müßte diese Beeinflussung berücksichtigen und zumindest im Bereich zwischen 250 °C bis 350 °C längere Laufzeiten von etwa 8 h pro eingestellter Temperatur beinhalten. Dieser Versuch ist als erster Sondierungsansatz gedacht und soll in erster Linie den optimalen Temperaturbereich eingrenzbar gestalten.

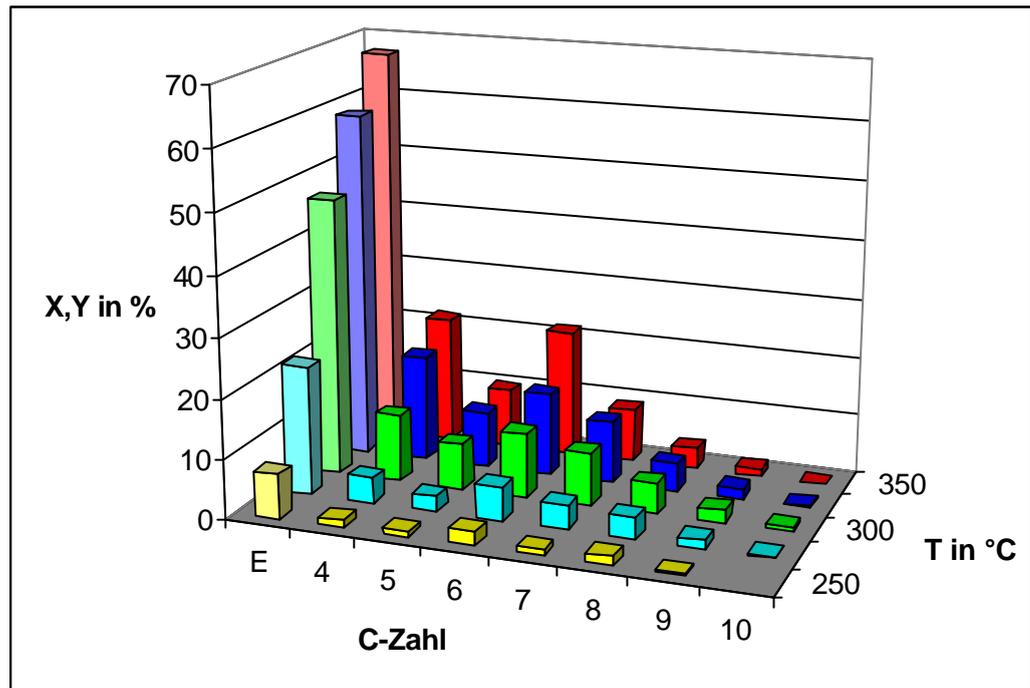


Abbildung 4-2: Der Temperatureinfluß auf das Produktspektrum der Propenoligomerisierung am H-ZSM-5.

■ Umsatz Propen ■ Ausbeuten bei 250 °C ■ Ausbeuten bei 275 °C
 ■ Ausbeute bei 300 °C ■ Ausbeuten bei 325 °C ■ Ausbeuten bei 350 °C

4.4.2 Druckabhängigkeit der Reaktion

Um eine mögliche Beeinflussung der Reaktion durch eine Druckerhöhung herauskristallisieren zu können, wurde die Reaktion mit dem Katalysator H-ZSM-5 bei einer Temperatur von 295 °C im Druckbereich von 1-5 bar untersucht. In Abbildung 4-3 sind die Ergebnisse in der Gesamtübersicht zu sehen. Das Diagramm zeigt den Umsatz an Edukt in Abhängigkeit vom Druck über eine Laufzeit von 8 h. Es ist zunächst das Abnehmen des Umsatzes mit der Laufzeit in allen Druckbereichen zu erkennen. Bei einem Druck von 1 bar ist die Abnahme nahezu linear, der Umsatz ist aber nach 8 h noch höher als bei den Druckeinstellungen 2, 3 und 5 bar. Insgesamt hohe Umsätze werden bei einer Einstellung von 4 bar

beobachtet, wobei besonders die Konstanz des Umsatzes im Bereich der Laufzeit von 240 - 480 min auffällt.

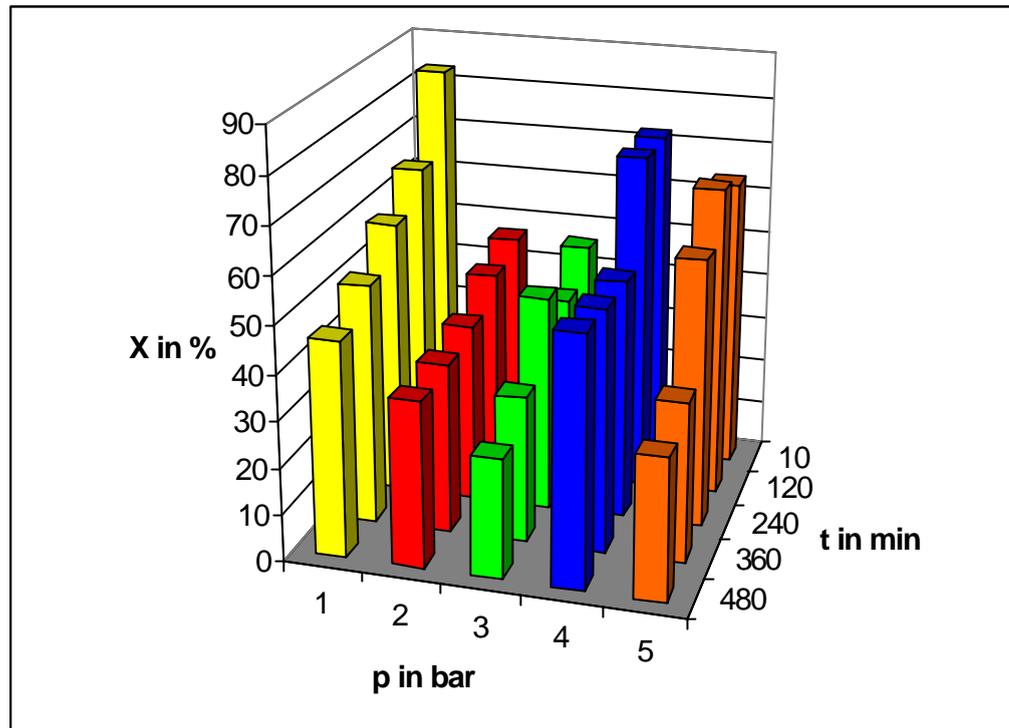


Abbildung 4-3: Druckeinfluß auf den Umsatz des Propens am H-ZSM-5 in Abhängigkeit von der Laufzeit. T = 295 °C.

Die insgesamt hohen Umsätze bei 1 bar zeigen, daß die Reaktion prinzipiell bei geringen Drücken zufriedenstellend abläuft. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von Tabak et al [3]. In ihren Untersuchungen werden bei vermindertem Druck, bei den kleineren Kohlenwasserstoffen bis C₈ die höheren Umsätze beobachtet.

Die Ergebnisse zur Druckabhängigkeit sind ebenfalls als Sondierungsansatz aufzufassen. Um die ermittelten Ergebnisse zu verifizieren müssen sich noch weitere Versuche unter den gleichen Bedingungen anschließen. Offensichtlich liegt der optimale Druckbereich nicht bei 3 bar. Dennoch wurden die Reaktionen zur Überprüfung der Katalysatoren zunächst bei diesem Druck durchgeführt, da sich dieser Druckbereich als sehr zuverlässig regelbar erwies. Dadurch konnte eine Verfälschung der Analyseergebnisse durch einen eventuellen Überdruck am 6-Wege-Ventil des Gaschromatographen ausgeschlossen werden.

Der für den Versuch bei 3 bar verwendete Katalysator H-ZSM-5 weist nach 8 h Laufzeit laut Leco-Messung einen Kohlenstoffgehalt von 6,81 % auf.

4.5 Aktivität und Laufzeitverhalten der Katalysatorsysteme

In dieser Hauptversuchsreihe wurden die verschiedenen Katalysatoren unter den gleichen Reaktionsbedingungen bei 325 °C und 3 bar mit einer Laufzeit von 24 h und einem Edukt-Volumenstrom von 8 ml/min beobachtet.

4.5.1 H-ZSM-5

Der reine H-ZSM-5 dient wiederum als Standard zum Vergleich mit den unterschiedlich präparierten Katalysatoren. In Abbildung 4-4 ist der Umsatz X des Propens ($E = \text{Edukt}$) in Form gestrichelter Balken und die Ausbeute Y an Produkten gegen die Laufzeit aufgetragen (Diese Art der Darstellung wurde auch in den nachfolgenden Diagrammen verwendet). Das Diagramm gibt die Produktverteilung bei 4, 8, 12 und 24 h wieder. Wie zu erkennen ist, steigt der Umsatz mit der Reaktionsdauer, so wird nach 12 h ein Umsatz von 64% erreicht. Nach 24 h Laufzeit zeigt der H-ZSM-5 keine Anzeichen einer Deaktivierung, da immer noch ein Umsatz von 63% erreicht wird. Die Hauptprodukte liegen im Bereich der C_4 - bis C_{10} -Komponenten. Das Produktspektrum verlagert sich während des Verlaufes der Reaktion zunächst zur Bildung der Kohlenwasserstoffe mit höheren C-Zahlen bis C_{15} . Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, geschieht dies offensichtlich hauptsächlich auf Kosten der C_4 - und C_5 -Komponenten, deren Anteil nach 8 bzw. 12 h schwach abgenommen hat. Bei einer Reaktionsdauer von 12 h ist der Anteil an höheren Produkten $>C_{10}$ am höchsten. Gegen Ende der Reaktion verschiebt sich die Produktpalette wieder zu den kurzkettigen Komponenten, wobei insbesondere die Ausbeute der C_6 - und C_7 -Kohlenwasserstoffe bis über 10% leicht ansteigt.

Die leichteren Kohlenwasserstoffe Methan und Ethan wurden weder in diesem, noch in einem der nachfolgenden Experimente detektiert. Für eine genaue Analyse der Gasphase mittels GC-MS-Analyse müsste in weiteren Versuchsreihen eine Gasmaus nachgeschaltet werden.

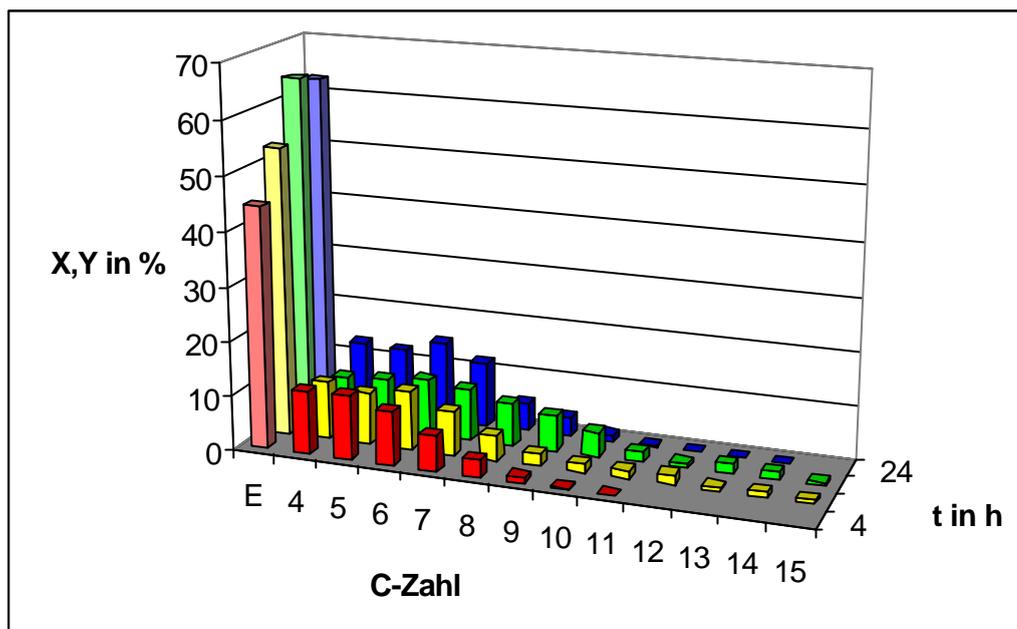


Abbildung 4-4: Produktspektrum der Propenoligomerisierung nach verschiedenen Laufzeiten am H-ZSM-5. $T = 325\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 3\text{ bar}$.

- Umsatz bezogen auf Propen
- Produktausbeuten nach 4 h
- Produktausbeuten nach 8 h
- Produktausbeuten nach 12 h
- Produktausbeuten nach 24 h

Nach Ablauf der Reaktion werden 15 ml (10,25 g) Flüssigprodukt gewonnen, dies entspricht einem Propen-Umsatz von 46,4 Gew.-%, wobei es sich um eine klare Flüssigkeit geringer Viskosität und benzinartigem Geruch handelt. Der Katalysator hat eine bräunliche Farbe.

4.5.2 NiH-ZSM-5

Die ionenausgetauschten Katalysatoren NiH-ZSM-5 und NiZnH-ZSM-5 sollten neben ihrer allgemeinen Aktivität auch auf den Effekt des Zinks als Co-Katalysator überprüft werden. Ein direkter Vergleich mit den mechanischen Mischungen ist nicht unmittelbar möglich, da die Belegung mit den Übergangsmetallen unterschiedlich ausgefallen ist.

Die Aktivität der Katalysatoren erweist sich im Vergleich zum reinen H-ZSM-5 als nicht hoch. Wie der Abbildung 4-5 zu entnehmen ist, geht der Umsatz im Falle des NiH-ZSM-5 nach anfänglich hohen Werten um knapp 60% bereits nach 8 h Laufzeit um über die Hälfte zurück, was auf eine schneller einsetzende Deaktivierung des Katalysators hindeutet. Die Hauptprodukte liegen hier im Bereich der C_4 - bis C_9 -Komponenten, wobei die C_6 -Fraktion über die gesamte Laufzeit die größten Anteile stellt. Eine sehr konstante Ausbeute wird im Falle der C_8 -Kohlenwasserstoffe beobachtet. Sie

liegt über die gesamte Laufzeit bei rund 5%. Auffällig ist, daß im Gegensatz zum reinen H-ZSM-5 keine Kohlenwasserstoffe ab C₁₂ gebildet werden.

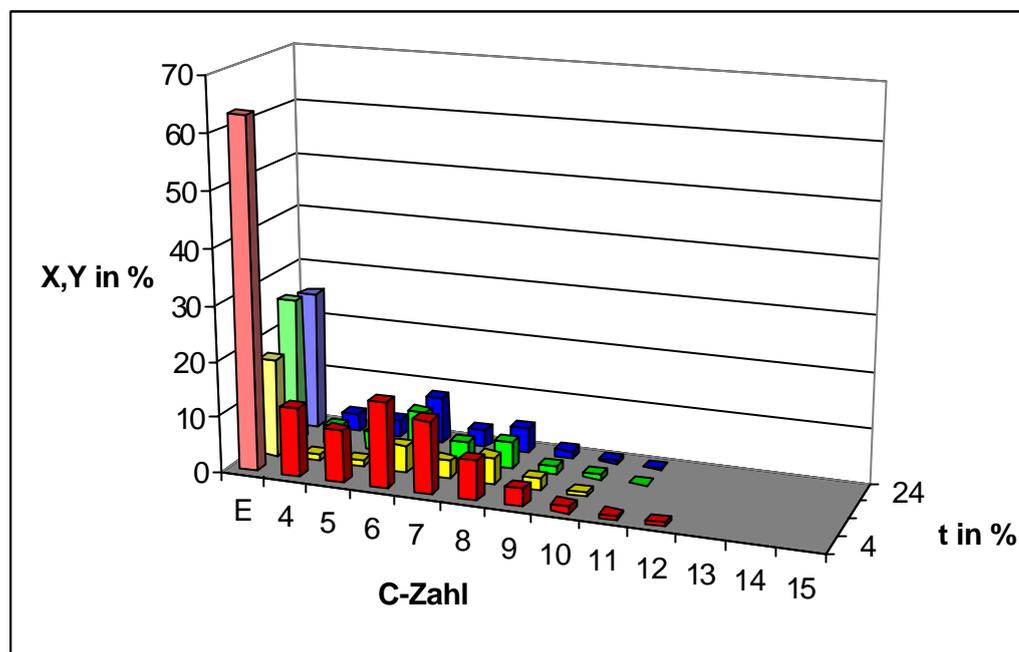


Abbildung 4-5: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiH-ZSM-5 nach verschiedenen Laufzeiten. T = 325 °C, p = 3 bar.

■ Umsatz Propen

■ Produktausbeute nach 4 h

■ Produktausbeute nach 8 h

■ Produktausbeute nach 12 h

■ Produktausbeute nach 24 h

Nach Reaktionsablauf werden 7,1 ml (5,22 g) Flüssigprodukt erhalten, dies entspricht einem Propen-Umsatz von 23,6 Gew.-%. Das Produkt hat die gleichen visuellen Eigenschaften wie schon in den vorherigen Versuchen erwähnt. Der Katalysator weist nach Versuchsende eine braune Farbe auf.

4.5.3 NiZnH-ZSM-5

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch im Falle des NiZnH-ZSM-5 insofern, daß hier eine verhältnismäßig schnelle Deaktivierung zu vermerken ist, die im Gegensatz zum NiH-ZSM-5 kontinuierlich verläuft. Die Umsätze erreichen dabei insgesamt nicht die Werte des NiH-ZSM-5, wie in der Abbildung 4-6 zu erkennen ist. Die zunächst zu beobachtenden Ausbeuten höherer Kohlenwasserstoffe nach 4 h Reaktionsdauer sind mit zunehmender Laufzeit nicht mehr zu erkennen. Eine positive Auswirkung des Zinks als Co-Katalysator auf das Produktspektrum kann nicht beobachtet werden. Die Ausbeute an Flüssigprodukt beträgt 6,7 ml (4,95 g), entsprechend 22,4 Gew.-% Propen-Umsatz. Der Katalysator hat ebenfalls eine bräunliche Farbe.

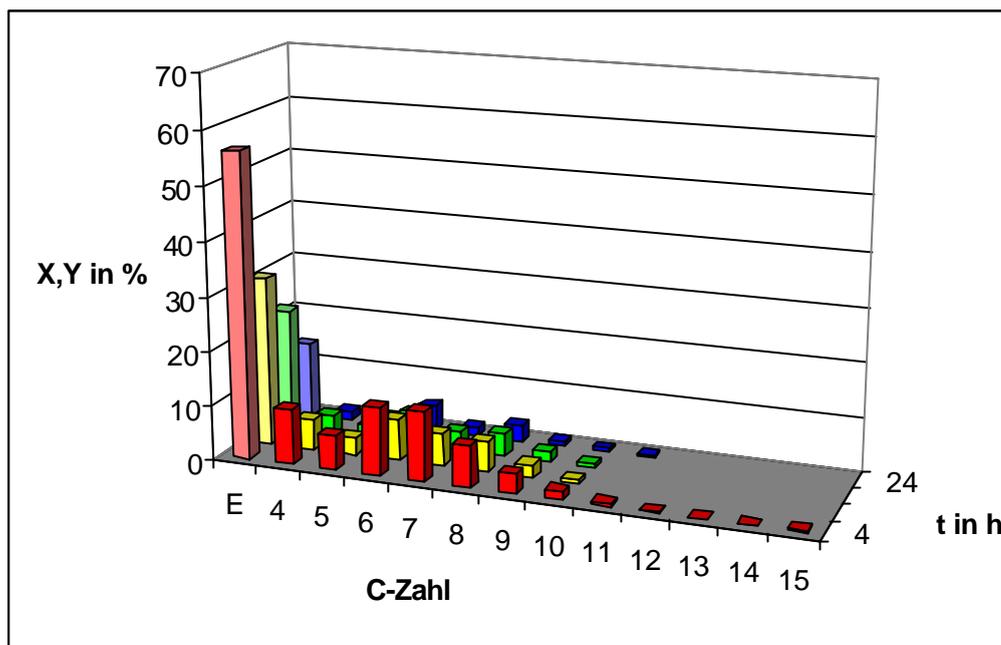


Abbildung 4-6: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiZnH-ZSM-5 nach verschiedenen Laufzeiten. $T = 325\text{ °C}$, $p = 3\text{ bar}$.

- Umsatz Propen
- Produktausbeute nach 4 h ■ Produktausbeute nach 8 h
- Produktausbeute nach 12 h ■ Produktausbeute nach 24 h

4.5.4 NiO+H-ZSM-5

Die mechanischen Mischungen, insbesondere der NiO+H-ZSM-5 Katalysator stellen den Schwerpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit. In dieser Versuchsreihe soll ferner der Einfluß des Zinks auf die Reaktion näher untersucht und geklärt werden, ob ein Einsatz als Co-Katalysator einen positiven Effekt auf die Reaktion hat.

Der NiO+H-ZSM-5 Katalysator zeigt insgesamt eine sehr hohe Aktivität. Wie der Abbildung 4-7 zu entnehmen ist, sind die Propenumsätze über den gesamten Reaktionsverlauf sehr hoch. Der Umsatz beträgt nach 4 h Laufzeit 96%, geht dann in der mittleren Phase der Reaktion auf 80% zurück um gegen Ende der Gesamtlaufzeit wieder auf 90% anzusteigen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die höheren Kohlenwasserstoffe ab C_{10} in der Frühphase der Reaktion verstärkt gebildet werden, während sie danach in ihrem Anteil zunächst wieder zurückgehen. Erst gegen Ende der Reaktion nimmt ihr Anteil wieder zu. Dies ist auf Grund der inzwischen auf der Katalysatoroberfläche zu vermutenden hohen Anteile an Kohlenstoffresten auch zu erwarten. Für den Kohlenstoffgehalt des Katalysators wird nach

Reaktionsende ein Wert von 9,6% gefunden. Dadurch wird diese Vermutung bestätigt.

Der Hauptanteil der Produkte fällt auf die C₄- bis C₁₀-Komponenten. Bei diesen werden über die gesamte Laufzeit gute Ausbeuten erzielt. Die Ausbeuten der C₆- und der C₇-Fraktion betragen teilweise bis zu 18% und nehmen mit der Laufzeit im Falle der C₆-Kohlenwasserstoffe von 16 auf 19% zu. Der Katalysator zeigt nach 24 h Laufzeit trotz des schon erwähnten Kohlenstoffgehaltes von 9,6% keine Anzeichen einer Deaktivierung.

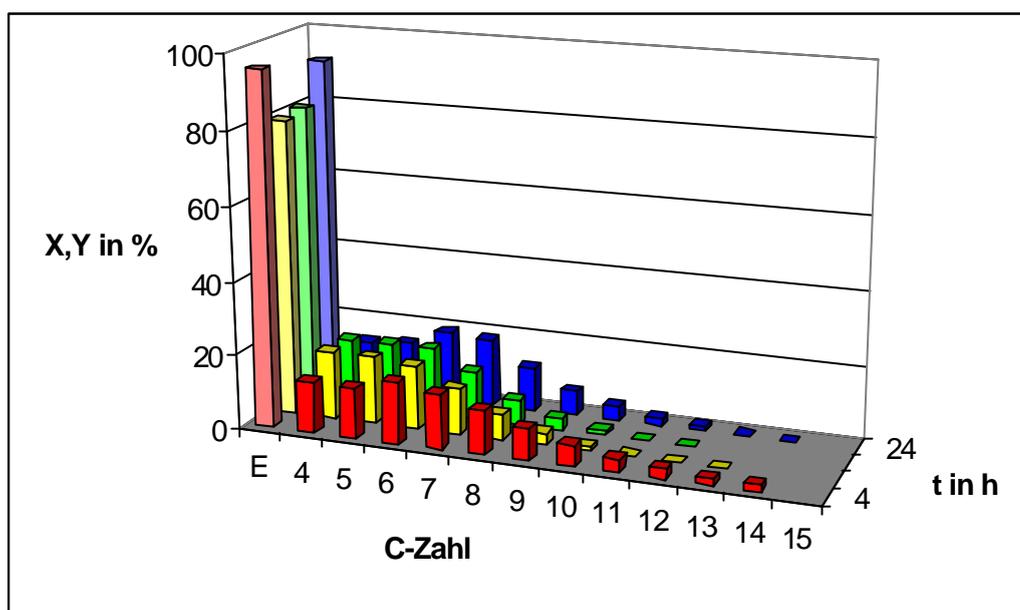


Abbildung 4-7: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 nach verschiedenen Laufzeiten. T = 325 °C, p = 3 bar.

■ Umsatz Propen
 ■ Produktausbeute nach 4 h ■ Produktausbeute nach 8 h
 ■ Produktausbeute nach 12 h ■ Produktausbeute nach 24 h

Nach Reaktionsablauf werden 18 ml (13,29 g) Flüssigprodukt erhalten, dies entspricht einem Propen-Umsatz von 60,2 Gew.-%. Der Katalysator ist dunkelbraun bis schwarz. Die mit dem Produkt durchgeführte GC-MS-Analyse ergibt die bereits bekannte Zusammensetzung des Gemisches aus vorwiegend olefinischen Bestandteilen (siehe Tabelle 7-4 im Anhang). Dabei werden hier wieder verschiedene Isomere des Hexans detektiert, wie beispielsweise 3-Methylpentan und die ungesättigten Isomere 2-Methylpenten und 3-Methylpenten. Den Hauptanteil stellt das 2,3-Dimethyl-1-buten mit über 5%. Ihre Ausbeuten nach GC-MS-Analyse des Flüssigproduktes sind in Abbildung 4-8 zu sehen. Der Anteil an Aromaten, wie 1-Ethyl-3,5-dimethylbenzol und

1,2,3,4-Tetramethylbenzol, beträgt 2,8%. Die im Bereich der C₁₅-Fraktion detektierten Substanzen sind laut GC-MS-Analyse in erster Linie Derivate des Naphtalens, wie z. B. 1,6-Dimethylnaphtalen und Substanzen wie 4,5-Diethyl-3,6-dimethyl-3,5-octadien, womit dieser Bereich zumindest unter den gewählten Chromatographiebedingungen keine C₁₅-Komponenten zu enthalten scheint.

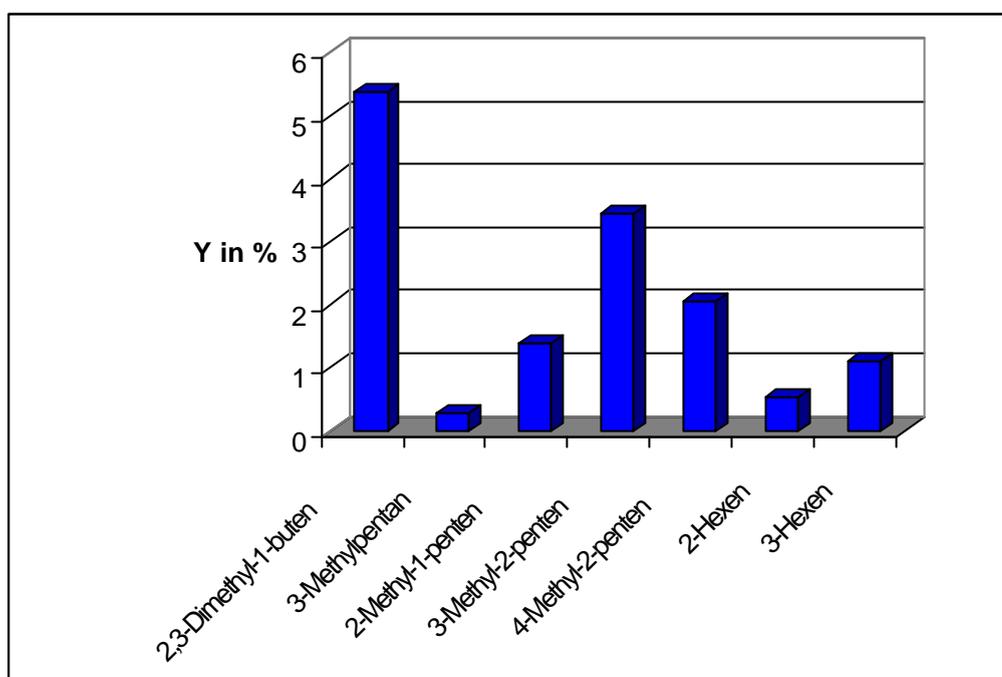


Abbildung 4-8: Ausbeute der C₆-Fraktion nach GC-MS-Analyse des Flüssigproduktes bei der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5.

4.5.5 ZnO+H-ZSM-5

Das mit diesem Katalysator erzielte Ergebnis ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Der Umsatz des Propens ist nicht so hoch wie beim NiO+H-ZSM-5, wobei zu beachten ist, daß die Belegung des Zinks mit rund 5% fast doppelt so hoch wie die Belegung mit Nickel im Falle des NiO+H-ZSM-5 Katalysators ist. Dieser Katalysator hat eine gute Aktivität mit einem Umsatz von über 79% nach einer Laufzeit von 8 h. Die Produktverteilung entspricht weitestgehend der des Nickelkatalysators, mit einem Bereich an Hauptprodukten von C₄- bis C₁₀ mit guten Ausbeuten speziell der C₆- und C₇-Komponenten von über 15%. Die Ausbeute dieser Fraktion unterliegt dabei nur geringen Schwankungen über den gesamten Reaktionsverlauf. Es sind im Gegensatz zum Nickelkatalysator konstante Ausbeuten der C₁₁- und C₁₂-Kohlenwasserstoffe zu beobachten. Bis zu einer Laufzeit von 12 h nimmt ihr Anteil zu, während sie

insbesondere gegen Ende der Reaktion wieder abnehmen. Die Ausbeute an Flüssigprodukt liegt mit 15 ml (12,07 g), entsprechend einem Propen-Umsatz von 54,7 Gew.-% etwas unter der mit dem NiO+H-ZSM-5 erzielten. Der Katalysator ist nach Ablauf der Reaktion grau. Die GC-MS-Analyse des Flüssigproduktes ergibt eine weitestgehende Übereinstimmung der gebildeten Substanzen mit denen im Falle des NiO+H-ZSM-5. Die Anteile der C₆-Kohlenwasserstoffe sind in der Abbildung 4-11 im Vergleich mit den Katalysatoren NiO+H-ZSM-5 und NiO+ZnO+H-ZSM-5 zu sehen.

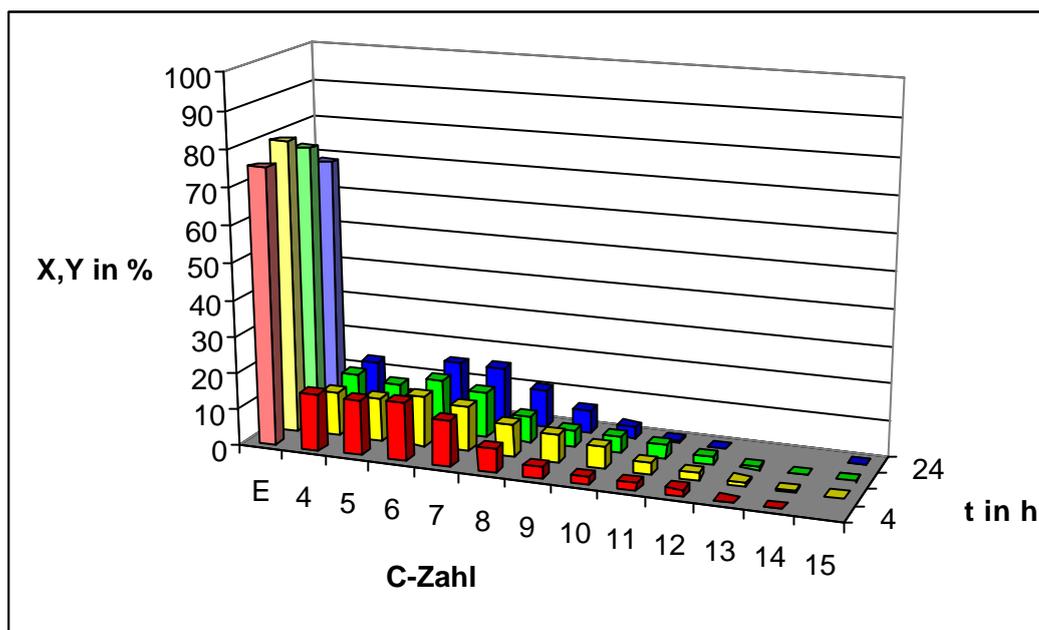


Abbildung 4-9: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am ZnO+H-ZSM-5 nach verschiedenen Laufzeiten. T = 325 °C, p = 3 bar.

■ Umsatz Propen

■ Produktausbeute nach 4h

■ Produktausbeute nach 8 h

■ Produktausbeute nach 12 h

■ Produktausbeute nach 24 h

4.5.6 NiO+ZnO+H-ZSM-5

In diesem Versuch sollen mögliche synergetische Effekte des Zinks als Co-Katalysator untersucht werden. Die Umsätze des NiO+ZnO+H-ZSM-5 erreichen nicht die Werte des NiO+H-ZSM-5, wie in Abbildung 4-10 zu sehen ist. Sie ähneln mehr den Umsätzen der beim ZnO+H-ZSM-5 beobachteten Werte. Genau wie dort liegen sie mit hoher Konstanz über den gesamten Reaktionsverlauf im Bereich um 75% Umsatz des Propens. Sehr kontinuierlich sind auch die Ausbeuten an C₄- bis C₇-Kohlenwasserstoffen, die über die gesamte Laufzeit über 10% liegen und im Falle der C₆-Fraktion sogar Werte zwischen 14 und 16% erreichen. Interessant ist die Präsenz der höheren

Kohlenwasserstoffe ab C_{10} bis C_{15} , die nahezu über die ganze Laufzeit zu beobachten sind. Die Ausbeute an C_{11} und C_{12} nimmt mit der Reaktionsdauer zu und erreicht gegen Ende der Reaktion Werte von 2,2 bzw. 1,4%. Die schon beim ZnO+H-ZSM-5 beobachtete Neigung des Zinks größere Anteile der höheren Kohlenwasserstoffe zu bilden, hat sich demnach in diesem Versuch positiv ausgewirkt, was darauf hindeutet, daß Zink ein geeigneter Co-Katalysator zur Synthese eines Gemisches im Dieselpbereich sein könnte. Nach Reaktionsende werden 18 ml (11,83 g) des Flüssigproduktes gewonnen, dies entspricht einem Propen-Umsatz von 53,6 Gew.-%. Der Katalysator ist bräunlich.

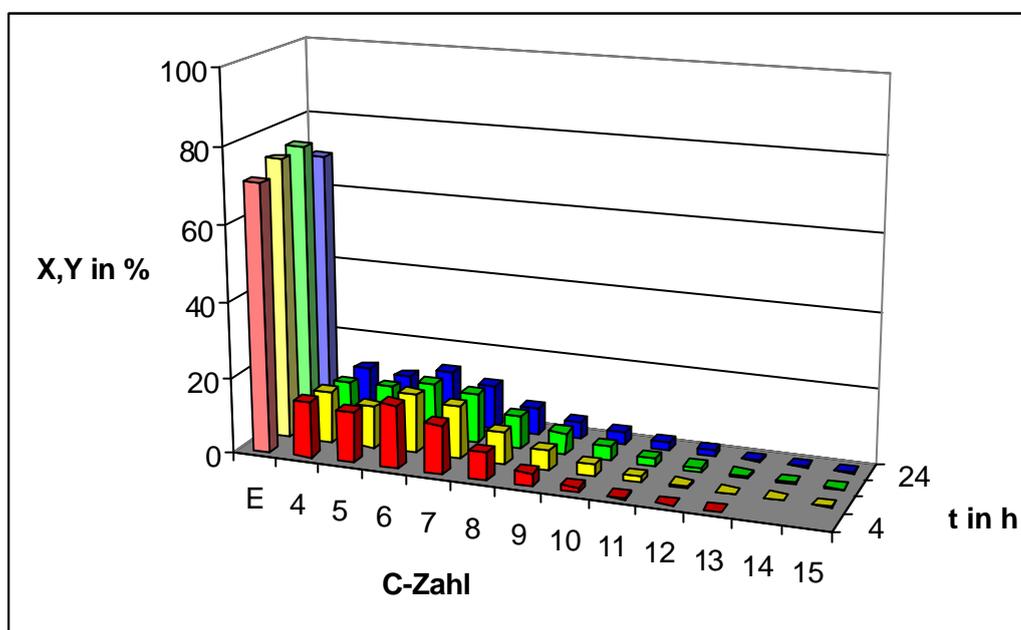


Abbildung 4-10: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+ZnO+H-ZSM-5 nach verschiedenen Laufzeiten. $T = 325\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 3\text{ bar}$.

- Umsatz Propen
- Produktausbeute nach 4 h
- Produktausbeute nach 8 h
- Produktausbeute nach 12 h
- Produktausbeute nach 24 h

Die GC-MS-Analyse ergibt hier eine wesentliche Übereinstimmung in Bezug auf die gebildeten Substanzen. Insbesondere wenn die Spezies betrachtet werden, welche mit einer Sicherheit von mindestens 60% Übereinstimmung zwischen detektierter Substanz und Vergleichsspektrum der Bibliothek des Massenspektrometers analysiert wurden. Dies ergibt zwar noch keinen konkreten Nachweis, ermöglicht aber eine erste Zuordnung. Unter diesem Wert sind teilweise geringfügige Abweichungen festzustellen, da einige

Isomere, die mit NiO+H-ZSM-5 gebildet werden, im Versuch mit NiO+ZnO+H-ZSM-5 nicht auftauchen.

In Abbildung 4-11 ist die Ausbeute der C₆-Komponenten an den verschiedenen Katalysatoren, die in Form mechanischer Mischungen hergestellt wurden, im Vergleich mit dem reinen H-ZSM-5 nach einer Laufzeit von 12 h wiedergegeben. Im Schnitt sind die besten Ausbeuten mit dem Katalysator NiO+H-ZSM-5 (blau) zu verzeichnen, was sich auch in der Summe aller gebildeten Isomere widerspiegelt (siehe Anhang Tabelle 7-15).

Mit Ausnahme des 4-Methyl-2-pentens, daß im Falle des H-ZSM-5 und NiO+ZnO+H-ZSM-5 (rot) mit über 4% Anteil gebildet wird und damit höher liegt als bei den anderen Katalysatoren, ist die Ausbeute der übrigen Isomere mit dem NiO+H-ZSM-5 höher. Im Versuch mit H-ZSM-5 und ZnO+H-ZSM-5 (grün) wird offensichtlich im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren kein 3-Hexen gebildet.

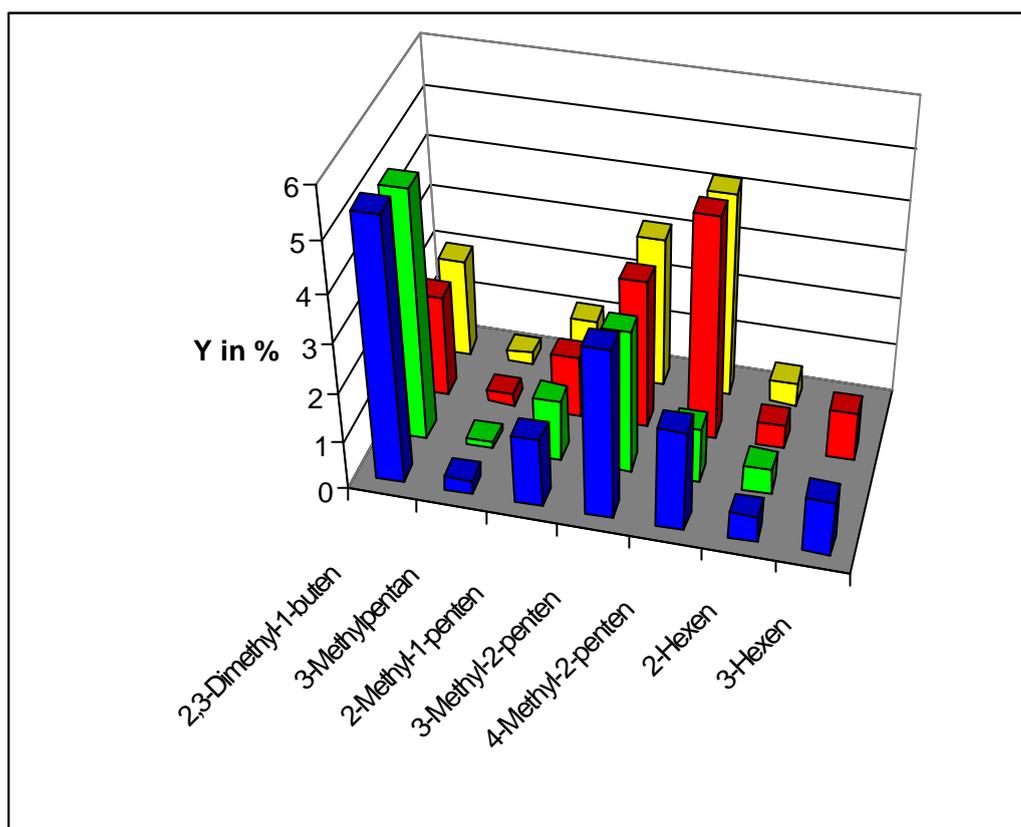


Abbildung 4-11: Ausbeute der C₆-Fraktion der Propenoligomerisierung an verschiedenen Katalysatoren. ■ NiO+H-ZSM-5 ■ ZnO+H-ZSM-5
 ■ Rot: NiO+ZnO+H-ZSM-5 ■ H-ZSM-5

In den Abbildungen 4-12 und 4-13 sind zur Übersicht die Edukt-Umsätze und Produktausbeuten der Katalysatoren die in Form mechanischer Mischungen

eingesetzt wurden und der reine H-ZSM-5 nach Laufzeiten von 12 h und 24 h im Vergleich dargestellt. Man erkennt, daß mit allen Katalysatoren die in Form mechanischer Mischungen eingesetzt worden sind, höhere Edukt-Umsätze erzielt werden als mit dem H-ZSM-5 (gelb) in Reinform. Die höchsten Edukt-Umsätze werden mit dem NiO+H-ZSM-5 Katalysator (blau) erzielt. Dieser Katalysator weist auch nach 24 h Laufzeit die größte Aktivität auf, der Umsatz steigt mit der Laufzeit von 80 auf über 90% an. Die Umsätze der übrigen Katalysatoren sinken nach dieser Laufzeit auf Werte zwischen 60 bis 70% ab. Mit dem NiO+H-ZSM-5 werden hohe Ausbeuten im Bereich der C₄- bis C₇-Kohlenwasserstoffe verzeichnet, sie liegen insgesamt höher als bei den anderen Katalysatoren. Es fehlen nach einer Laufzeit von 12 h die Komponenten >C₁₂, die jeweils bei den übrigen Katalysatoren gebildet werden. Mit zunehmender Reaktionsdauer werden beim NiO+H-ZSM-5 auch C₁₃- und C₁₄-Komponenten gebildet.

Mit dem Katalysator ZnO+H-ZSM-5 (grün) werden verstärkt Komponenten >C₇ gebildet und es ist zu erkennen, daß sich dieser Effekt des Zinks im Falle des NiO+ZnO+H-ZSM-5 (rot) positiv auswirkt. So werden bei Verwendung von Zink als Co-Katalysator beim NiO+H-ZSM-5 mehr Kohlenwasserstoffe mit höheren C-Zahlen gebildet. Dies bestätigt den positiven synergetischen Effekt des Zinks, daß Produktspektrum zu höheren Kohlenwasserstoffen verlagern zu können. Dies ist insbesondere von Interesse wenn das Produkt einen größeren Anteil an schwereren Komponenten enthalten soll, um so in den Bereich eines eher dieselartigen Gemisches zu gelangen.

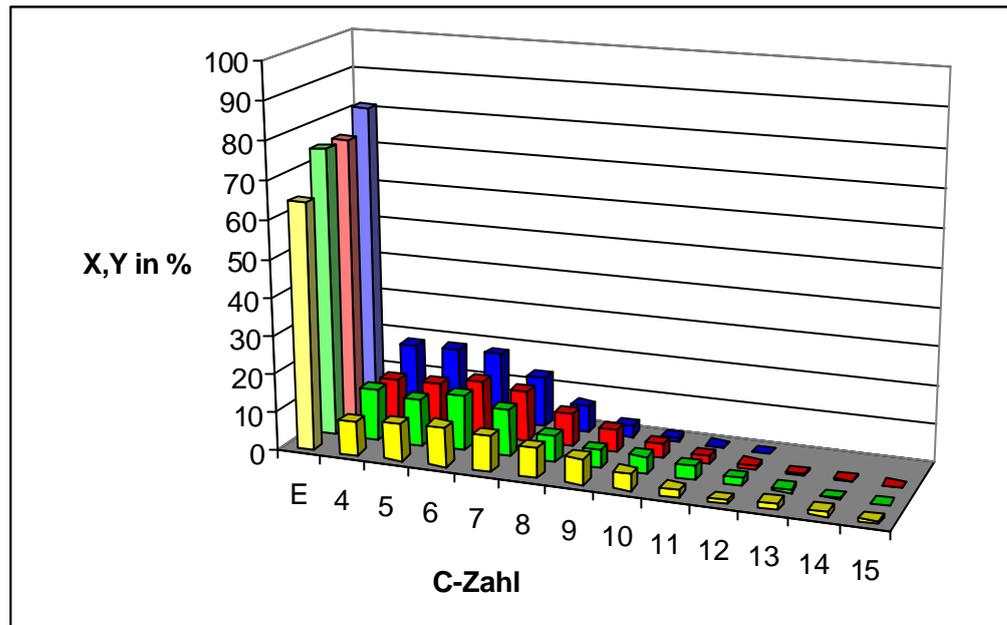


Abbildung 4-12: Produktspektrum der Propenoligomerisierung an den Katalysatoren in Form mechanischer Mischungen und dem reinen H-ZSM-5 nach 12 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar.

- Umsatz Propen
- H-ZSM-5
- ZnO+H-ZSM-5
- NiO+ZnO+H-ZSM-5
- NiO+H-ZSM-5

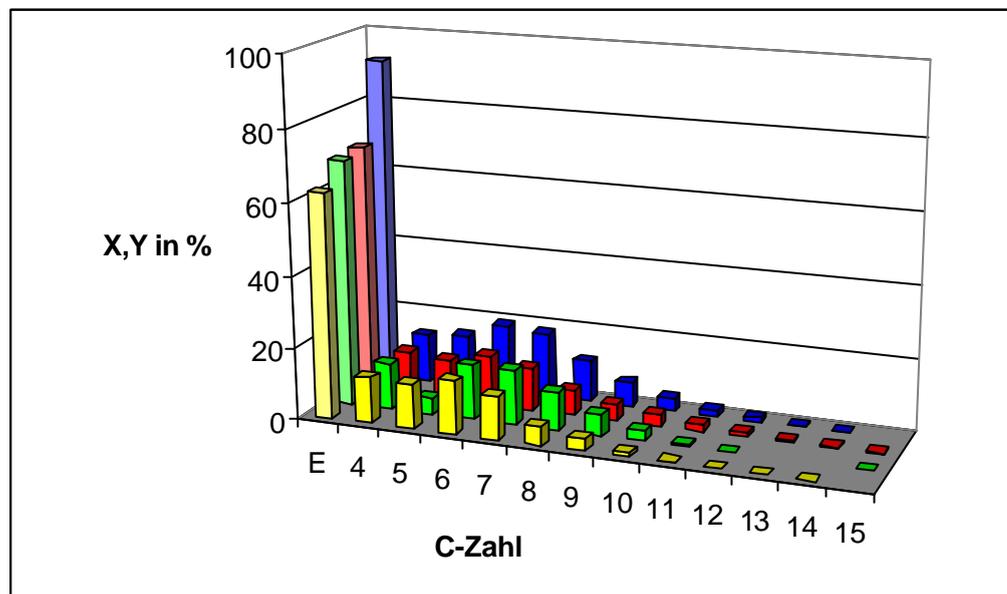


Abbildung 4-13: Produktspektrum der Propenoligomerisierung an den Katalysatoren in Form mechanischer Mischungen und dem reinen H-ZSM-5 nach 24 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar.

- Umsatz Propen
- H-ZSM-5
- ZnO+H-ZSM-5
- NiO+ZnO+H-ZSM-5
- NiO+H-ZSM-5

4.6 Verweilzeitverhalten des NiO+H-ZSM-5

Um das Reaktionsverhalten des Katalysators unter anderen Bedingungen zu testen, wurde durch Einstellung verschiedener Volumenströme von jeweils 4 ml/min und 12 ml/min Propen und Wasserstoff eine Änderung der Verweilzeit vorgenommen und mit der bisherigen Einstellung des Volumenstromes auf 8 ml/min verglichen.

4.6.1 NiO+H-ZSM-5 bei einem Volumenstrom von 4 ml/min ($t = 24$ s)

Der Umsatz und das Produktspektrum werden nach 8, 12 und 22 h betrachtet. Es soll in erster Linie geprüft werden, ob die höhere Verweilzeit einen positiven Effekt auf die Bildung der Komponenten ab C_6 hat. Der Umsatz steigt, wie in Abbildung 4-14 zu sehen ist mit der Laufzeit von 56 auf 64% an. Er liegt damit unter den Ergebnissen des Katalysators bei einem Volumenstrom von 8 ml/min bzw. einer Verweilzeit von $\tau = 12$ s. Der Hauptanteil der Produkte fällt auf die C_4 -Komponenten, bei denen eine Ausbeute von 24% bis 27% beobachtet wird. Auch bei den anderen Komponenten ist ein Anstieg der Ausbeute mit zunehmender Reaktionsdauer zu verzeichnen. Die Anteile liegen hier deutlich niedriger als im Falle der Reaktion mit einem Volumenstrom von 8 ml/min (Abb. 4-7). Hier ist insbesondere die Ausbeute an C_6 -Komponenten zu nennen, die in diesem Versuch zwar von 3% auf über 8% zunehmen, aber im Vergleich zum Versuchsdurchgang mit der etwas höheren Verweilzeit um etwa die Hälfte weniger gebildet werden. Über den gesamten Reaktionsverlauf werden die Kohlenwasserstoffe bis zur C_{13} -Fraktion in geringen Ausbeuten gebildet, die nachfolgenden Komponenten fehlen. Die höhere Kontaktzeit am Katalysator hat offensichtlich keine Einwirkung auf die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeute von 2,5 ml (1,34 g) Flüssigprodukt, entsprechend einem Propen-Umsatz von 12,1 Gew.-%, spiegelt den geringen Umsatz bei diesen Versuchsbedingungen wieder. Die Flüssigkeit ist in diesem Fall gelblich. Der Katalysator ist nach Ablauf der Reaktion dunkelbraun.

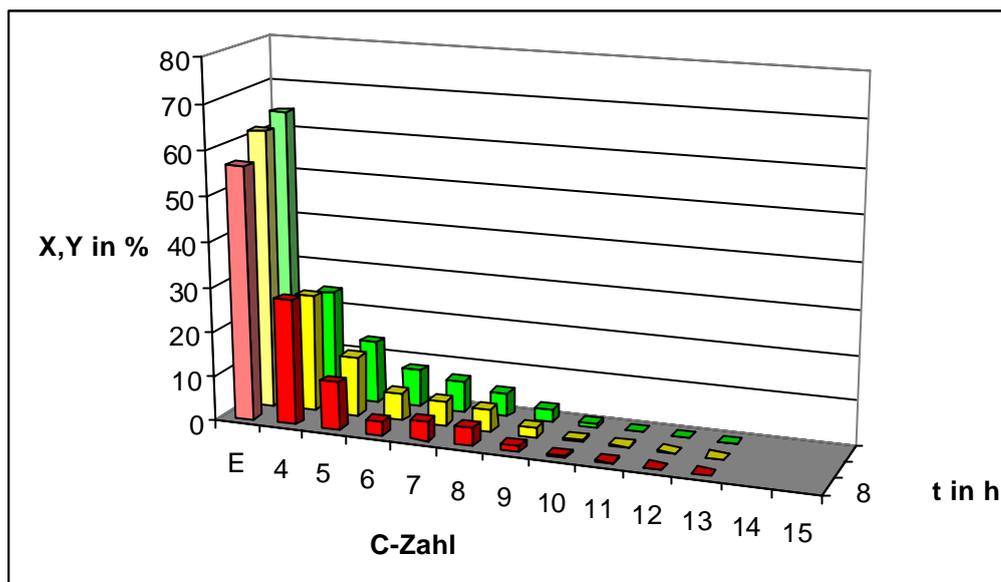


Abbildung 4-14: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 nach verschiedenen Laufzeiten und einer höheren Verweilzeit ($t = 24$ s). $T = 325$ °C, $p = 3$ bar.

■ Umsatz Propen

■ Produktausbeute nach 8 h

■ Produktausbeute nach 12 h

■ Produktausbeute nach 22 h

4.6.2 NiO+H-ZSM-5 bei einem Volumenstrom von 12 ml/min ($t = 8$ s)

In diesem Versuch erreichen die Umsätze des Eduktes ebenfalls nicht die Werte wie im Falle des NiO+H-ZSM-5 bei einem Volumenstrom von 8 ml/min ($\tau = 24$ s). Sie liegen, wie in Diagramm 4-15 zu erkennen ist unter 80%. Die Ausbeute aller Kohlenwasserstoffe bleibt über den gesamten Reaktionsverlauf unter 10%. Bemerkenswert ist der hohe Anteil der höheren Komponenten nach einer Laufzeit von 22 h. Die Ausbeute an C_{11} - bis C_{12} -Kohlenwasserstoffen ist hier höher als in allen anderen Versuchen. So werden von der Fraktion im Bereich von C_{12} beispielsweise Ausbeuten bis über 7%, von der C_{13} -Fraktion 4,6% und selbst von den C_{14} -Komponenten über 5% beobachtet. Eine Deaktivierung des Katalysators ist bei diesem Durchsatz nicht zu erkennen. Die Ausbeute an Flüssigprodukt ist mit 36 ml (24,93 g), und damit einem Propen-Umsatz von 75,3 Gew.-%, die höchste aller Versuchsdurchgänge. Dies liegt offensichtlich an dem hohen Anteil höherer Kohlenwasserstoffe. Die Farbe des Katalysators ist nach Versuchsende dunkelbraun.

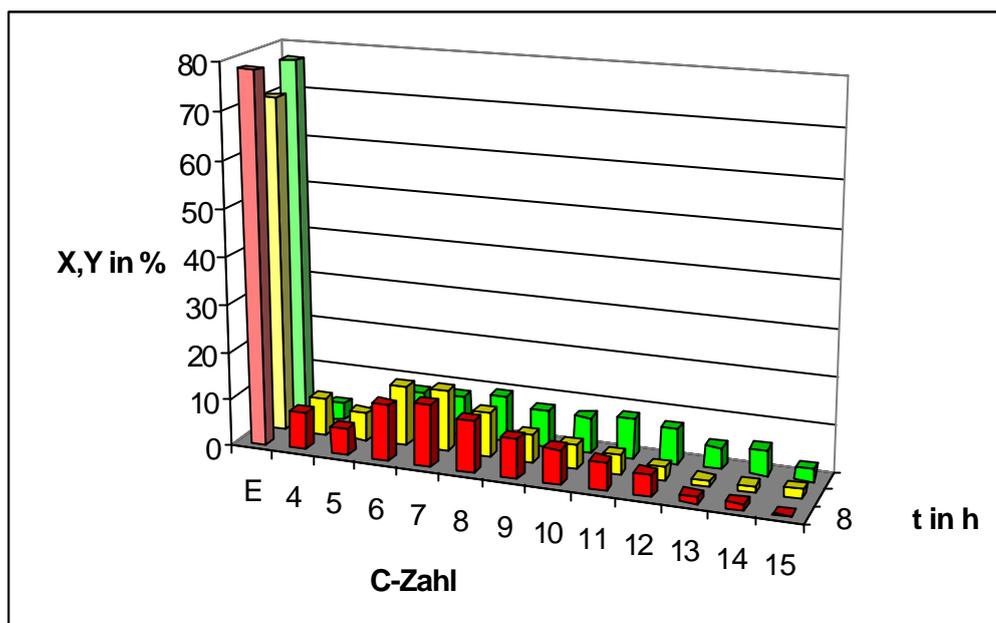


Abbildung 4-15: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 nach verschiedenen Laufzeiten und niedrigerer Verweilzeit ($t = 8$ s). $T = 325$ °C, $p = 3$ bar.

- Umsatz Propen
- Produktausbeute nach 8 h
- Produktausbeute nach 12 h
- Produktausbeute nach 22 h

In Abbildung 4-16 ist nochmals zusammenfassend der Umsatz an Edukt und die Ausbeute an Produkten nach einer Laufzeit von 12 h für die Volumenströme 4 ($\tau = 24$ s), 8 ($\tau = 12$ s) und 12 ($\tau = 8$ s) ml/min dargestellt. Es ist zu sehen, daß bei einem Volumenstrom von 8 ml/min bzw. einer Verweilzeit von $\tau = 12$ s (gelb) die höchsten Umsätze an Propen zu verzeichnen sind. Die höchsten Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bis zu C_7 werden ebenfalls bei einer VWZ von $\tau = 12$ s beobachtet. Interessant ist die Produktverteilung im Falle der niedrigen VWZ von 8 s (grün), da hier eine höhere Ausbeute an Kohlenwasserstoffen $>C_7$ zu erkennen ist. Das bedeutet, daß die Bildung schwerer Kohlenwasserstoffe durch die Einstellung eines höheren Volumenstromes und damit einer niedrigeren Verweilzeit beeinflusst werden kann. Die höhere VWZ von $\tau = 24$ s (rot) bringt außer bei der hohen Ausbeute von C_4 -Komponenten keine Vorteile. Der Umsatz an Propen und die Ausbeute der übrigen Kohlenwasserstoffe ab C_4 fällt niedriger aus als bei den anderen Verweilzeiten.

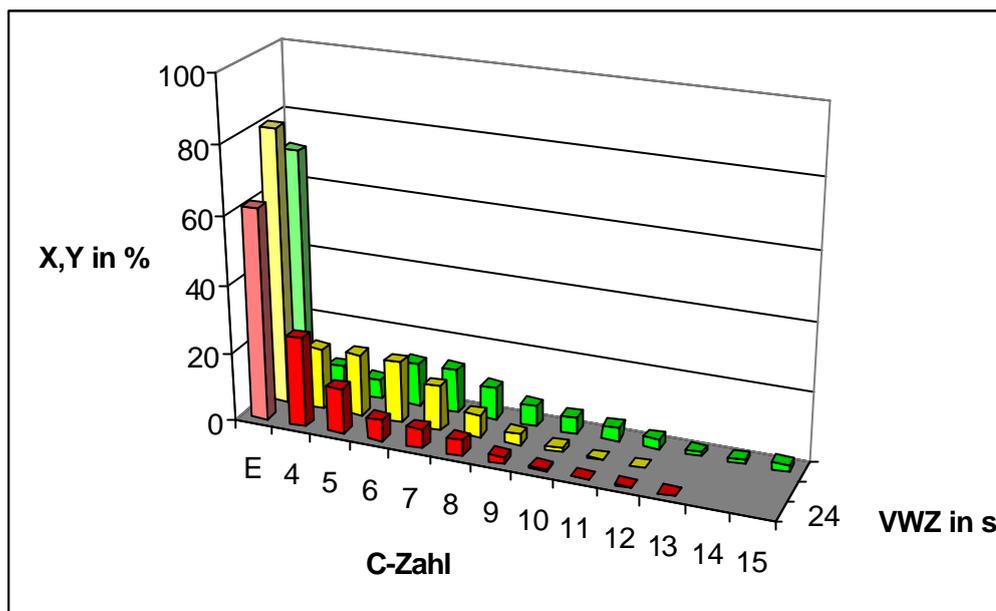


Abbildung 4-16: Umsatz an Edukt und Produktausbeuten bei der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei verschiedenen VWZ.

$T = 325\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 3\text{ bar}$.

■ Umsatz Propen

■ 4 ml/min (t = 24 s) ■ 8ml/min (t = 12 s) ■ 12 ml/min (t = 8 s)

4.7 Reaktion des NiO+H-ZSM-5 bei atmosphärischem Druck

Der Abbildung 4-17 kann man entnehmen, daß die Reaktion im drucklosen Zustand mit vergleichsweise guten Ergebnissen abläuft. Der Reaktionsverlauf ist in diesem Diagramm bei 8, 12, 16 und 24 h dargestellt. Der Umsatz des Propens liegt hier über den gesamten Reaktionsverlauf bei sehr konstanten Werten zwischen 82 – 85%. Die Hauptanteile gebildeter Substanzen liegen bei den C₄- bis C₉-Komponenten. Es sind quasi keine Kohlenwasserstoffe >C₁₀ zu beobachten. Im Bereich der C₄-Kohlenwasserstoffe sind die Ausbeuten mit fast durchgehend 26% am höchsten. Gute Ausbeuten sind auch im Bereich der C₅- bis C₇-Fraktion zu verzeichnen, insbesondere bei den C₆-Kohlenwasserstoffen die mit 18% an die erzielten Ergebnisse des Katalysators im Falle der Reaktion bei 3 bar heranreichen. Sehr auffällig ist die konstante Ausbeute aller Komponenten über die Gesamtlaufzeit von 24 h. Die hier angewandten Versuchsbedingungen eignen sich also offensichtlich besonders gut zur Gewinnung der leichteren Fraktionen, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur ist [4,29]. Danach sind bei niedrigeren Drücken höhere Ausbeuten der leichteren Kohlenwasserstoffe zu verzeichnen. Zur Synthese eines Gemisches

mit mehr Anteilen an schwereren Komponenten ist es demnach vorteilhafter unter Druck zu arbeiten.

Nach Versuchsende werden 16 ml (11,25 g) Ausbeute an Flüssigprodukt erhalten, dies entspricht einem Propen-Umsatz von 50,9 Gew.-%. Dies liegt unter dem Ergebnis des Katalysators bei der Reaktion mit einem Druck von 3 bar. Der Katalysator war nach Reaktionsende dunkelbraun.

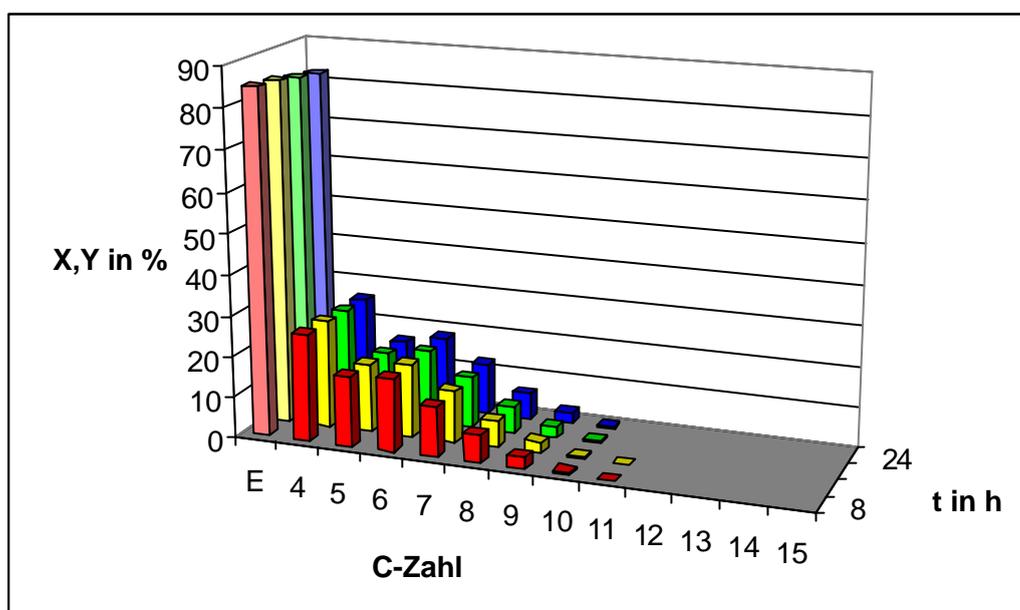


Abbildung 4-17: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei atmosphärischem Druck nach verschiedenen Laufzeiten.

T = 325 °C, p = 3 bar.

■ Umsatz Propen

■ Produktausbeute nach 8 h

■ Produktausbeute nach 12 h

■ Produktausbeute nach 16 h

■ Produktausbeute nach 24 h

4.8 Pt/H-ZSM-5 als Hydrierkomponente

Die Reaktion wird bei 325 °C und einem Druck von 3 bar durchgeführt. Der Edukt-Volumenstrom beträgt jeweils 8 ml/min an Propen und Wasserstoff. Wie in Abbildung 4-18 zu sehen ist, besteht kein Unterschied zum allgemeinen Produktspektrum der anderen Katalysatorsysteme. Der Umsatz an Edukt ist mit rund 60% allerdings erheblich geringer als im Falle des Versuches mit NiO+H-ZSM-5 zu den gleichen Laufzeiten. Hier fallen die größten Ausbeuten von C₄- bis C₇-Komponenten an. So wird z. B. von den C₆-Kohlenwasserstoffen eine Ausbeute von bis zu 14% beobachtet. Nach 8 h Laufzeit nimmt der Anteil der höheren Verbindungen zu, wobei besonders der Bereich der C₁₅-Komponenten mit 2,9% höher ist als bei den anderen Versuchen zur vergleichbaren

Reaktionszeit unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Den Ergebnissen der GC-MS-Analyse zu Folge ist keine Zunahme an hydrierten Komponenten zu beobachten. Die Anteile an gesättigten Kohlenwasserstoffen liegen mit und ohne Platinkatalysator bei rund 21%. So werden bei der Analyse des im Versuch mit NiO+H-ZSM-5 gebildeten Produktes 210 Substanzen detektiert, wovon 46 gesättigt sind. Im Falle des mit dem Pt-Katalysator gewonnenen Produktes werden 257 Substanzen detektiert, bei 55 von diesen handelt es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe.

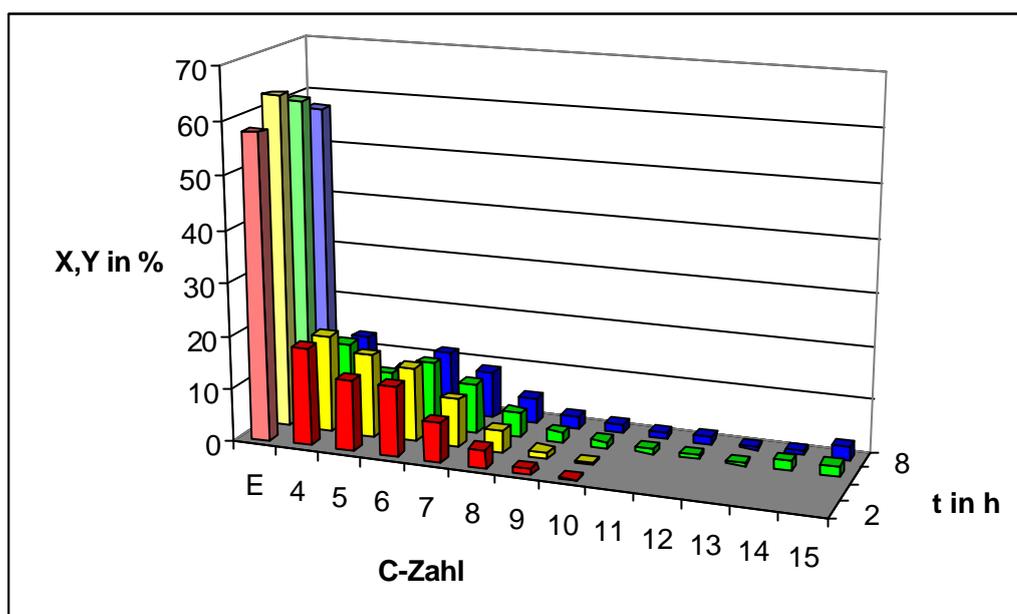


Abbildung 4-18: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 mit Pt/H-ZSM-5 als Hydrierkomponente nach verschiedenen Laufzeiten. $T = 325\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 3\text{ bar}$.

- Umsatz Propen
- Produktausbeute nach 2 h
- Produktausbeute nach 4 h
- Produktausbeute nach 6 h
- Produktausbeute nach 8 h

In Abbildung 4-19 sind die Ausbeuten der C_6 -Isomere mit NiO+H-ZSM-5 und Pt/H-ZSM-5 (blau) als Hydrierkomponente im Vergleich mit NiO+H-ZSM-5 (rot) dargestellt. Wie man erkennen kann, ist auch im Bereich der C_6 -Isomere keine verstärkte Hydrierung zu verzeichnen. Interessant ist neben dem etwa doppelt so hohen Anteil an 3-Methylpentan im Vergleich mit den anderen Katalysatoren der hohe Anteil von über 7% an 4-Methyl-2-penten. Außerdem wird von den Isomeren des Hexens bevorzugt das 1-Hexen gebildet, welches im Versuch mit NiO+H-ZSM-5 nicht auftaucht. Bei letzterem wird hauptsächlich das 3-Hexen gebildet. Auffällig ist auch das Fehlen von 2,3-

Dimethyl-1-buten im Versuch mit dem Platinkatalysator, welches im Falle des Versuches mit NiO+H-ZSM-5 mit knapp 5% gebildet wird.

Insgesamt ist die Produktpalette der gebildeten C₆-Komponenten vergleichbar mit denen von Imai et al. [34] geschilderten Produkten bei deren Versuchen zur Dimerisierung von Propen. Dies läßt auf den gleichen Reaktionsmechanismus über Cyclobutan-Derivate schließen wie er von den Autoren in ihrem Artikel vorgeschlagen wird.

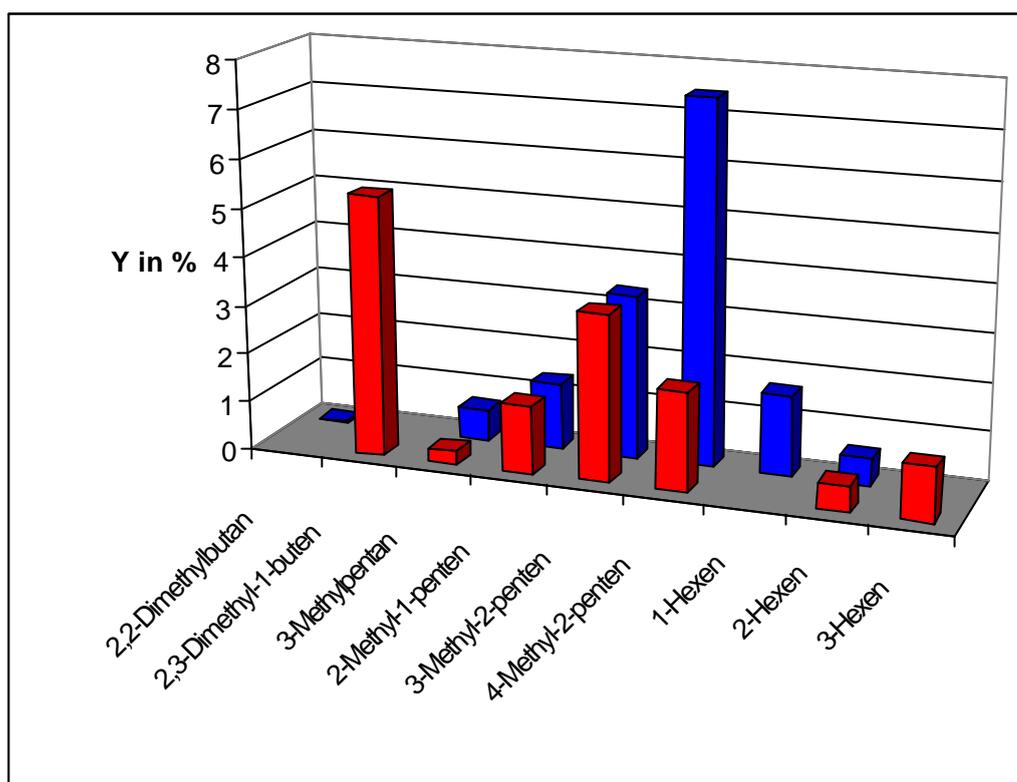


Abbildung 4-19: Ausbeute der C₆-Fraktion mit den Katalysatoren NiO+H-ZSM-5 sowie NiO+H-ZSM-5 mit Pt/H-ZSM-5 als Hydrierkomponente. T = 325 °C, p = 3 bar.

■ NiO+H-ZSM-5

■ NiO+H-ZSM-5 und Pt/H-ZSM-5

4.9 Vergleich mit einem kommerziellen Kraftstoff

In Abbildung 4-20 sind die Anteile der Kohlenwasserstoffe des Flüssigproduktes der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei einer Temperatur von 325 °C und 3 bar Druck nach 24 h Laufzeit und eines kommerziellen Kraftstoffes mit einer ROZ von 91 (Normalbenzin) aufgeführt.

Wie zu erkennen ist, besteht eine gute Übereinstimmung in der Produktverteilung zwischen den beiden Proben. Der kommerzielle Kraftstoff (blau) enthält mit 15% erwartungsgemäß höhere Anteile der C₈-Komponenten. Interessant ist der hohe Anteil von über 25% an C₅-Kohlenwasserstoffen. Im Falle des eigenen Produktes (rot) sind mit knapp 20% höhere Anteile an C₆- und C₇-Komponenten als beim Normalbenzin mit jeweils rund 14% zu vermerken. Der Anteil an Aromaten in der Benzinprobe liegt nach GC-MS-Analyse bei 47%.

Insgesamt ergibt die GC-MS-Analyse bis auf die Anteile der Aromaten eine weitestgehende Übereinstimmung in der Art der gebildeten Kohlenwasserstoffe bei beiden Proben. Beim Benzin beträgt der Anteil hydrierter Spezies 34%, beim Produkt der Propenoligomerisierung liegt er bei 21%.

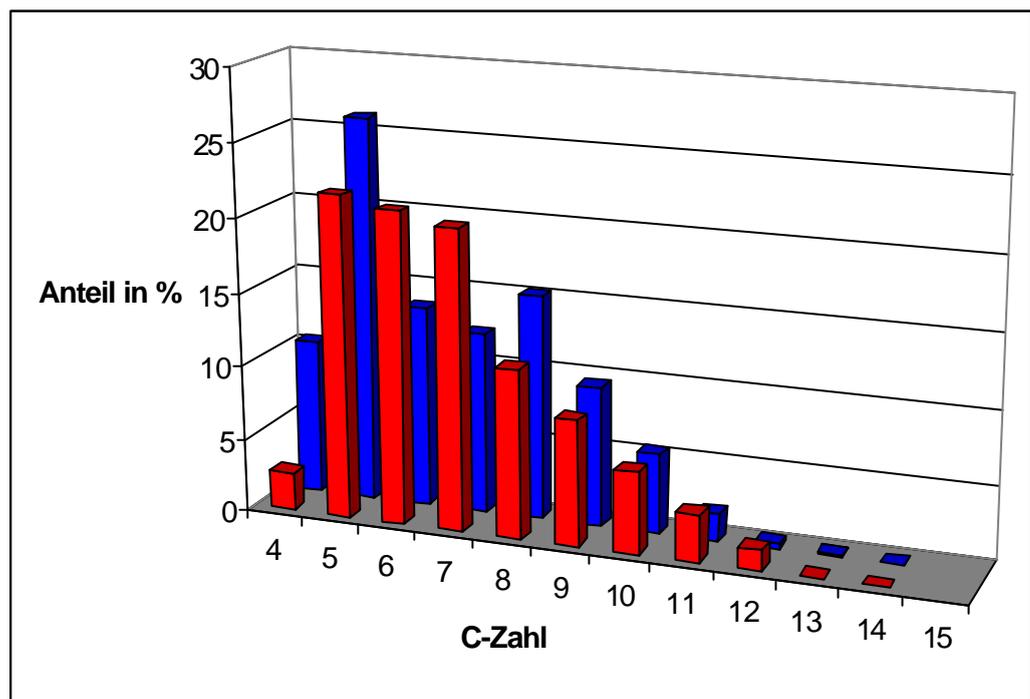


Abbildung 4-20: Vergleich der Anteile an Kohlenwasserstoff-Komponenten zwischen der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei einer Temperatur von 325 °C und einem Druck von 3 bar gewonnenen Flüssigprodukt und einem kommerziellen Normalbenzin (ROZ 91).

■ Flüssigprodukt Propenoligomerisierung ■ Normalbenzin (ROZ 91)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Anhand der heterogen katalysierten Dimerisierung von Propen sollte untersucht werden, inwiefern eine Umsetzung kurzkettiger Alkene am Zeolithen ZSM-5 abläuft und ob eine Synthese kraftstofftauglicher Substanzen mit dem verwendeten Anlagenaufbau und den gewählten Versuchsbedingungen prinzipiell gelingt. Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit verschiedene mit den Übergangsmetallen Nickel und Zink belegte Katalysatorsysteme auf Basis des synthetischen Zeolithen ZSM-5 untersucht.

In den Untersuchungen dieser Arbeit kann bestätigt werden, daß der H-ZSM-5 mit Edukt-Umsätzen bis 65% eine sehr zufriedenstellende Aktivität bei der Umsetzung von Propen zu höherkettigen Kohlenwasserstoffen aufweist. Ferner wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion bestätigt und mit diesen Ergebnissen eine Eingrenzung der optimalen Reaktionsbedingungen der Oligomerisierungsreaktion vorgenommen. Anhand des Katalysators NiO+H-ZSM-5 wird gezeigt, daß die Reaktion bei atmosphärischem Druck mit guten Ausbeuten an leichteren Kohlenwasserstoffen abläuft. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur [3] nach denen bei niedrigem Druck verstärkt leichtere Kohlenwasserstoffe im Bereich von Vergaserkraftstoffen gebildet werden.

Das in den Versuchen gewonnene Flüssigprodukt umfaßt erwartungsgemäß eine hohe Anzahl olefinischer Komponenten, wobei die Bildung verschiedenster Isomere der C₅- bis C₁₅-Fraktionen beobachtet wird. Die Ausbeuten an C₆-Komponenten erreichen mit dem NiO+H-ZSM-5 Werte bis zu 18%, wobei die Ausbeuten an den Isomeren 3-Methylpentan, 2-Methylpenten und 3-Methylpenten eher gering sind.

Hohe Umsätze zwischen 70-95% werden mit allen in Form mechanischer Mischungen angefertigten Katalysatoren erzielt. Insbesondere der NiO+H-ZSM-5 Katalysator weist mit 95% Propen-Umsatz und Ausbeuten von über 18% bei den C₄ bis C₆-Komponenten die besten Ergebnisse auf. Die mit Zink präparierten Katalysatoren verschieben das Produktspektrum zu höheren Kohlenwasserstoffen und somit in den Bereich der Dieselfraktion. Dies ist eine Eigenschaft, die Zink als Co-Katalysator auf Nickelkatalysatoren als geeignet erscheinen läßt. Alle Katalysatoren weisen eine geringe Desaktivierung über die beobachtete Laufzeit von 24 h auf. Im Gegensatz dazu

desaktivieren die Katalysatoren NiH-ZSM-5 und NiZnH-ZSM-5 wesentlich schneller. Bei diesen ist zudem der Einfluß des Zinks nicht so ausgeprägt.

Eine Beeinflussung des Produktspektrums konnte auch durch eine Veränderung der Verweilzeiten festgestellt werden. Demnach kommt es durch eine Verringerung der Verweilzeit zu einer Verschiebung der Produkte zu höheren Kohlenwasserstoffen, ein Ergebnis das in weiteren Versuchsreihen genauer untersucht werden müßte.

Die Qualitätsverbesserung des Produktgemisches durch Anreicherung mit gesättigten Verbindungen, unter Zuhilfenahme eines Hydrierkatalysators in Form eines Pt/H-ZSM-5 in zweiter Katalysatorstufe, gelingt unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht. Diese Reaktion sollte nochmals bei verschiedenen Temperaturen und mit längerer Laufzeit durchgeführt werden.

Für weiterführende Untersuchungen sind in jedem Fall die Analysemethoden zur Identifizierung der gebildeten Spezies zu optimieren. Dazu sind in erster Linie mehr Referenzsubstanzen notwendig, um die Bereiche der gebildeten Kohlenwasserstoffe weiter eingrenzen zu können. Desweiteren wäre eine genauere Qualitätsanalyse des Flüssigproduktes vorzunehmen, um insbesondere die Octanzahl des Gemisches, möglicherweise rechnerisch über die Siedepunkte der Komponenten, zu ermitteln. Schließlich ist im nächsten Schritt die direkte Umsetzung von Propan zu kraftstofftauglichen Kohlenwasserstoffen als Herausforderung anzunehmen.

6 Literatur

1. Ipatieff, V.N., *Ind. Eng. Chem.* (1935) 1067-1071.
2. Emmett P.H., Oblad A.G., *Catalysis*, Vol.VI, New York: Reinhold Publishing Corporation (1958) 628-687.
3. Quann R.J., Green L.A., Tabak S.A., Krambeck J.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 565-570.
4. Tabak S.A., Krambeck F.J., *Hydrocarbon Processing* (1985) 72-74.
5. Tabak S.A., Krambeck F.J., Garwood W.E., *American Institute Of Chemical Engineers*, 32, No.9 (1986) 1526-1531.
6. Dana E.S., *System Of Mineralogy*, 6th Ed. (1942) 570-610.
7. Weitkamp J., Puppe L., *Catalysis and Zeolites*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1999).
8. Breck D.W., Eversole W.G., Milton R.M., Reed T.B., Thomas T.L., *Journal Of The American Chemical Society*, 78 (1956) 5963-5971.
9. Argauer R.J., Landolt G.R., U.S. Patent No.3,702,886 (1972).
10. Weisz P.B., Frilette V.J., *Journal Physical Chemistry*, 64 (1960) 382.
11. Weisz P.B., Frilette V.J., Maatmann R.W., Mower E.B., *Journal Of Catalysis*, 1 (1962) 307-312.
12. Miale J.N., Chen N.Y., Weisz P.B., *Journal Of Catalysis*, 6 (1966) 278-287.
13. Rollmann L.D., *Journal Of Catalysis*, 47 (1977) 113-121.
14. Chen N.Y., Garwood W.E., *Journal Of Catalysis*, 52 (1978) 453-458.
15. Frilette V.J., Weisz P.B., Golden R.L., *Journal Of Catalysis*, 1 (1962) 301-306.
16. Rabo J.A., Angell C.L., Kasai P.H., Schomaker V., *Discussion Of The Faraday Society*, 41 (1966) 328-349.
17. O'Connor C.T., Kojima M., *Catalysis Today*, 6 (1989) 329-349.
18. O'Connor C.T., Jacobs L.L., Kojima M., *Applied Catalysis*, 40 (1988) 277-290.
19. Garwood W.E., Krambeck F.J., Kushnerick J.D., Tabak S.A., U.S. Patent 4,740,645 (1988).
20. Miller S.J., U.S. Patent 4,423,268 (1983).
21. Miller S.J., U.S. Patent 4,542,251 (1985).
22. Ono Y., Kanae K., *Journal Of The Chemical Society Faraday Trans.*, 87, 4 (1991) 663-667.

23. Ono Y., Kanae K., *Journal Of The Chemical Society Faraday Trans.*, 87, 4 (1991) 669-675.
24. Haag W.O., Lago R.M., Rodewald P.G., *Journal Of Molecular Catalysis*, 17 (1982) 161-169.
25. Chang C.D., Silvestri A.J., *Journal Of Catalysis*, 47 (1977) 249.
26. Occelli M.L., Hsu J.T., Galya L.G., *Journal Of Molecular Catalysis*, 32 (1985) 377-390.
27. Pellet R.J., *Journal Of Catalysis*, 177, No.1 (1998) 40-52.
28. Pirngruber G.D., Seshan K., Lercher J.A., *Journal Of Catalysis*, 186, No.1 (1999) 188-200.
29. Sealy S.J., Fraser D.M., Möller K.P., O'Connor C.T., *Chemical Engineering Science*, 49, No.19 (1994) 3307-3312.
30. Meusinger J., Liers J., Mosch A., Rescheitilowski W., *Journal Of Catalysis*, 148, No.1 (1994) 30-35.
31. Bauer F., Ernst H., Geidel E., Schödel R., *Journal Of Catalysis*, 164, No.1 (1996) 146-151.
32. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Handbook Of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1-5 (1997) Verlag Chemie, Weinheim/New York.
33. Che M., Bennett C.O., *Advanced Catalysis*, 36 (1989) 55-172.
34. Imai H., Hasegawa T., Uchida H., *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, 41 (1968) 45-48.
35. Morikawa K., Trenner N.R., Taylor H.S., *Journal Of The American Chemical Society*, 59 (1937) 1103.
36. Schoepfle C.S., Ryan J.D., *Journal Of The American Chemical Society*, 52 (1930) 4021.
37. Hassan S.M., Panchenkov G.M., Kuznetsov O.I., *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, 50 (1977) 2597-2601.
38. Wachter A., *Industrial Engineering Chemistry*, 30 (1938) 822.
39. Anderson J.R., Mole T., Christov V., *Journal Of Catalysis*, 61 (1980) 477-484.
40. Winnacker K., Küchler L., *Chemische Technologie*, Bd.5, *Organische Technologie* (1981) Carl Hanser Verlag, München/Wien.
41. Römpp, *Chemie Lexikon*, CD, Version 1.0 (1995) Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York.

42. Weissermel K., Arpe H.J., Industrielle Organische Chemie, 4.Aufl. (1994)
Verlag Chemie, Weinheim/New York.
43. Gottwald W., GC für Anwender (1995) Verlag Chemie, Weinheim/New
York.

7 Anhang

Tabelle 7-1: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse am ICBM.

Substanz	NiH-ZSM-5 Anteile in %	NiZnH-ZSM-5 Anteile in %
SiO ₂	80	77,94
Al ₂ O ₃	5,63	5,48
TiO ₂	0,021	0,02
Fe ₂ O ₃	0,09	0,08
MgO	0,02	0,01
CaO	0,03	0,02
Na ₂ O	0	0,33
K ₂ O	0	0
P ₂ O ₅	0	0
(SO ₃)	0	0
As	0,0001	0,0001
Ba	0,0045	0,0045
Co	0,0002	0
Cr	0,0020	0,0014
Cu	0	0
MnO	0	0
Mo	0,0004	0,0005
Ni	1,288	0,557
Pb	0	0,0010
Rb	0,0002	0,0001
Sr	0,0008	0,0008
U	0,0003	0,0004
V	0	0
Y	0,0001	0,0001
Zn	0,0005	1,814
Zr	0,0059	0,0061
Summe	86,9	86,1

Bem.: Zn war bis 1300 ppm und Ni bis 6300 ppm kalibriert. Alle Proben mit höherer Konzentration können einen systematischen Fehler aufweisen.

Tabelle 7-2: Ergebnisse der Messung des Kohlenstoffgehaltes der Katalysatorproben (Durchgeföhrt am ICBM).

Katalysator	Laufzeit in h	Anteil an C in %
H-ZSM-5	31,5	5,74 und 5,76
H-ZSM-5	8	6,80 und 6,81
NiO+H-ZSM-5	24	9,57 und 9,60
ZnO+H-ZSM-5	24	3,54 und 3,58

Tabelle 7-3: Referenzreihe: Retentionszeiten verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Substanz	Retentionszeit in min
Methan	1,53
Ethan	1,58
Propan	1,66
Propen	1,64
Butan	1,92
n-Pentan	2,58
2-Methylpentan	3,62
n-Hexan	4,44
Benzol	6,11
Iso-Octan	8,29
n-Heptan	9,13
Toluol	13,48
n-Octan	16,47
n-Nonan	23,23
n-Decan	29,24
Undecan	34,80
Dodecan	40,02
Tridecan	47
Tetradecan	53
Pentadecan	60
Hexadecan	65

Tabelle 7-4: Zusammensetzung des Flüssigproduktes nach GC-MS-Analyse des Versuches mit NiO+H-ZSM-5. Exemplarische Darstellung einiger typischer Substanzen.

C-Zahl	Substanz	Ret.zeit in min	Y in %
4	Isobutan	4,89	0,15
	2-Methyl-1-propen	5,11	1,21
5	3-Methyl-1-buten	6,10	0,28
	1-Penten	6,87	0,31
	1,1-Dimethylcyclopropan	7,05	2,12
	2-Methyl-2-buten	7,95	1,68
6	4-Methyl-2-penten	10,09	0,75
	2,3-Dimethyl-1-buten	10,30	1,68
	3-Methylpentan	11,05	0,28
	2-Methyl-1-penten	11,38	1,39
	3-Hexen	12,22	1,11
	2-Hexen	13,10	0,54
	3-Methyl-2-penten	13,60	2,15
7	2,3,3-Trimethyl-1-buten	14,44	0,05
	2,4-Dimethyl-1-penten	15,33	0,63
	2-Methyl-3-hexen	15,72	0,22
	3-Methyl-3-hexen	16,91	1,30
	3-Methylhexan	17,57	0,44
	Methylcyclohexan	17,82	0,54
	3-Hepten	19,37	0,85
	2-Hepten	19,88	0,44
8	4-Methyl-2-hepten	23,69	0,47
	1,2,3-Trimethylcyclopenten	23,90	0,48
	2,5-Dimethyl-2-hexen	24,13	1,33
	3,4-Dimethyl-2-hexen	24,81	0,60
	5-Methyl-2-hepten	24,95	0,41
	2,4,4-Trimethyl-2-penten	25,33	0,09
	2-Octen	27,06	0,18
9	3,5-Dimethyl-3-hepten	28,80	0,17

	1,2,3-Trimethylcyclohexan	28,97	0,33
	3-Nonen	29,81	0,66
	2-Methyloctan	31,29	0,58
	3-Methyloctan	31,70	0,55
	4-Ethyl-3-hepten	32,01	0,54
10	3-Decen	36,30	0,39
	4-Decen	36,88	0,72
	2,6-Dimethyl-2-octen	37,62	0,47
	5-Decen	37,97	0,31
	2-Methyl-3-nonen	39,28	0,13
	1-Ethyl-3,5-dimethylbenzol	42,30	0,39
11	5-Undecen	42,51	0,18
12	4-Dodecen	43,57	0,42
	3-Dodecen	44,10	0,22
	1,2,3,4-Tetramethylbenzol	45,61	0,22
	6-Dodecen	47,11	0,14
13	5-Butyl-4-nonen	47,25	0,07
	1,3-Dimethyl-5-(1-methylethyl)benzol		
14	7-Tetradecen	50,83	0,09
	5-Tetradecen	51,51	0,04

Zu Abbildung 4-1:

Tabelle 7-5: Temperaturabhängigkeit der Reaktion am Beispiel des H-ZSM-5 im Temperaturbereich von 25 °C bis 350 °C.

T in °C	Edukt-Umsatz X in %
25	0
50	0,013
75	0,016
100	0,022
125	0,022
150	0,033
175	0,19
200	0,61
225	2,49
250	7,39
275	21,83
300	46,79
325	58,69
350	67,25

Zu Abbildung 4-2:

Tabelle 7-6: Temperatureinfluß auf das Produktspektrum am Beispiel des H-ZSM-5 im Temperaturbereich von 250 bis 350 °C.

T in °C	X in %		Y in %					
	Edukt	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
250	7,39	1,24	0,96	2,43	1,02	1,45	0,26	-
275	21,83	4,35	2,61	5,63	4,10	3,57	1,30	0,21
300	46,80	11,28	7,62	10,78	8,83	5,17	2,22	0,83
325	58,69	17,97	9,42	13,92	10,47	4,65	1,75	0,28
350	67,25	21,55	9,98	21,37	9,08	3,61	1,33	0,06

Zu Abbildung 4-3:

Tabelle 7-7: Druckeinfluß auf den Umsatz an Edukt am Beispiel des H-ZSM-5 bei 295 °C und Druckeinstellungen von 1 bis 5 bar bei Laufzeiten von 10 bis 480 min.

p in bar	X in %				
	10	120	240	360	480
1	83,46	66,04	59,10	51,58	46,19
2	46,68	43,95	38,43	36,48	35,61
3	46,21	40,01	46,40	31,45	25,67
4	72,64	72,80	51,72	52,07	53,35
5	63,49	67,36	58,02	34,51	30,28

Zu Abbildung 4-4:

Tabelle 7-8: Produktspektrum der Propenoligomerisierung nach Laufzeiten von 4, 8, 12 und 24 h am H-ZSM-5 bei 325 °C und 3 bar.

t in h	C-Zahlen in %												
	X	Y											
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅
4	44,7	11,7	11,8	9,9	6,5	3,2	1,0	0,1	<0,1	-	-	-	-
8	53,3	10,6	9,7	10,7	8,1	4,6	2,3	1,5	1,4	1,8	0,7	0,9	0,6
12	64,3	8,8	9,5	10,3	9,5	7,8	6,6	4,5	2,0	0,9	1,8	1,4	0,6
24	62,6	12,9	12,5	14,8	11,9	5,2	3,5	1,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	-

Zu Abbildung 4-5:

Tabelle 7-9: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiH-ZSM-5 nach 4, 8, 12 und 24 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar.

t in h	C-Zahlen in %												
	X	Y											
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅
4	63,1	12,4	9,3	15,5	13,1	7,2	3,2	1,2	0,5	0,5	-	-	-
8	17,7	1,2	1,2	4,9	3,0	4,8	2,0	0,6	-	-	-	-	-
12	26,3	3,6	3,3	8,1	3,7	4,7	1,3	0,8	<0,1	-	-	-	-
24	25,2	3,2	3,1	8,1	3,2	4,6	1,2	0,6	0,2	-	-	-	-

Zu Abbildung 4-6:

Tabelle 7-10: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiZnH-ZSM-5 nach 4, 8, 12 und 24 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar.

	C-Zahlen in %													
t in h	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
4	56,3	10,4	6,5	12,7	12,8	7,7	3,6	1,5	0,5	0,1	<0,1	<0,1	0,3	
8	31,2	5,6	3,1	7,7	6,1	5,4	2,3	0,7	-	-	-	-	-	
12	22,8	3,6	2,8	6,2	3,6	4,0	1,7	0,7	-	-	-	-	-	
24	14,1	1,7	1,3	4,7	1,6	2,9	0,9	0,6	0,1	-	-	-	-	

Zu Abbildung 4-7:

Tabelle 7-11: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 nach 4, 8, 12 und 24 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar.

	C-Zahlen in %													
t in h	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
4	95,7	14,0	13,5	16,7	14,9	11,8	8,6	5,7	3,6	2,8	1,7	1,9	-	
8	79,9	18,2	18,2	16,9	12,3	6,9	3,1	1,2	0,2	<0,1	<0,1	-	-	
12	81,0	18,0	18,3	18,2	13,0	6,7	3,0	1,3	0,1	<0,1	-	-	-	
24	91,6	13,8	14,7	19,0	18,2	11,6	6,7	3,9	1,9	1,2	0,3	0,1	-	

Zu Abbildung 4-8:

Tabelle 7-12: Ausbeute der C₆-Fraktion nach GC-MS-Analyse des Flüssigproduktes bei der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5.

T = 325 °C, p = 3 bar.

Substanz	Y in %
2,3-Dimethyl-1-buten	5,37
3-Methylpentan	0,28
2-Methyl-1-penten	1,40
3-Methyl-2-penten	3,44
4-Methyl-2-penten	2,04
2-Hexen	0,54
3-Hexen	1,11

Zu Abbildung 4-9:

Tabelle 7-13: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am ZnO+H-ZSM-5 nach 4, 8, 12 und 24 h. T = 325 °C, p = 3 bar.

	C-Zahlen in %													
t in h	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
4	75,2	15,3	15,2	15,9	12,5	6,4	3,2	2,1	1,9	1,9	0,2	<0,1	-	
8	79,5	12,2	11,7	13,7	12,5	9,1	7,6	5,9	3,2	1,8	0,9	0,2	<0,1	
12	75,3	13,2	11,9	14,4	12,2	6,9	4,7	4,5	3,6	2,1	0,8	0,2	<0,1	
24	68,9	13,0	4,7	15,4	15,3	10,4	6,0	2,9	0,7	<0,1	-	-	<0,1	

Zu Abbildung 4-10:

Tabelle 7-14: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+ZnO+H-ZSM-5 nach 4, 8, 12 und 24 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar.

	C-Zahlen in %													
t in h	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
4	70,9	14,8	13,3	16,7	12,9	7,2	3,5	1,5	0,4	<0,1	<0,1	-	-	
8	74,1	13,5	10,9	15,5	14,1	8,7	5,3	3,1	1,4	0,6	0,1	0,1	0,1	
12	75,0	12,2	12,5	14,7	13,3	8,7	5,7	3,8	2,0	1,1	0,4	0,2	<0,1	
24	69,8	12,5	11,6	14,1	11,8	7,2	4,5	3,2	2,1	1,4	0,4	0,3	0,2	

Zu Abbildung 4-11:

Tabelle 7-15: Ausbeute der C₆-Fraktion der Propenoligomerisierung an verschiedenen Katalysatoren. T = 325 °C, p = 3 bar.

Substanz in %	H-ZSM-5	NiO+ H-ZSM-5	ZnO+ H-ZSM-5	NiO+Zn+ H-ZSM-5
2,3-Dimethyl-1-buten	2,04	5,37	5,07	2,10
3-Methylpentan	0,25	0,28	0,16	0,25
2-Methyl-1-penten	1,16	1,40	1,23	1,27
3-Methyl-1-penten	3,10	3,44	2,90	3,06
4-Methyl-1-penten	4,21	2,04	1,13	4,56
2-Hexen	0,48	0,54	0,53	0,50
3-Hexen	-	1,11	-	0,99
Summe	11,24	14,18	11,02	12,73

Zu Abbildung 4-12:

Tabelle 7-16: Produktspektrum der Propenoligomerisierung an den Katalysatoren in Form mechanischer Mischungen und dem reinen H-ZSM-5 nach 12 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar. Umsatz X an Edukt und Ausbeute Y an Komponenten von C₄ bis C₁₅.

X,Y in %	H-ZSM-5	NiO	ZnO	NiO+ZnO
E	64,34	81,05	75,3	75,0
4	8,88	18,06	13,2	12,9
5	9,50	18,28	11,95	12,5
6	10,34	18,22	14,4	14,7
7	9,54	13,03	12,2	13,3
8	7,86	6,69	6,9	8,7
9	6,62	3,06	4,7	5,7
10	4,49	1,29	4,5	3,8
11	2,01	0,15	3,6	2,0
12	0,94	< 0,1	2,1	1,1
13	1,84	-	0,8	0,4
14	1,46	-	0,2	0,2
15	0,65	-	< 0,1	< 0,1

Zu Abbildung 4-13:

Tabelle 7-17: Produktspektrum der Propenoligomerisierung an den Katalysatoren in Form mechanischer Mischungen und dem reinen H-ZSM-5 nach 24 h Laufzeit. T = 325 °C, p = 3 bar. Umsatz X an Edukt, Ausbeute Y an Komponenten von C₄ bis C₁₅.

X,Y in %	H-ZSM-5	NiO	ZnO	NiO+ZnO
E	62,65	91,66	68,97	69,78
4	12,98	13,81	13,01	12,47
5	12,56	14,73	4,72	11,57
6	14,81	19,09	15,40	14,13
7	11,95	18,21	15,29	11,86
8	5,19	11,62	10,45	7,19
9	3,47	6,70	6,03	4,53
10	1,18	3,87	2,91	3,23
11	0,28	1,88	0,71	2,15
12	< 0,1	1,26	< 0,1	1,44
13	< 0,1	0,27	-	0,41
14	< 0,1	< 0,1	-	0,32
15	-	-	< 0,1	0,18

Zu Abbildung 4-14:

Tabelle 7-18: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei höherer Verweilzeit ($\tau = 24$ s) und 8, 12 und 22 h Laufzeit.

T = 325 °C, p = 3 bar.

t in h	C-Zahlen in %												
	X	Y											
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅
8	56,5	27,9	10,7	3,3	4,4	4,0	1,4	0,5	0,3	0,1	<0,1	-	-
12	62,0	26,2	13,3	6,0	5,6	4,7	2,0	0,6	0,3	0,1	<0,1	-	-
22	64,3	24,1	13,8	8,3	6,8	5,3	2,8	0,7	0,2	0,1	<0,1	-	-

Zu Abbildung 4-15:

Tabelle 7-19: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei niedrigerer Verweilzeit ($\tau = 8$ s) nach 8, 12 und 22 h Laufzeit.

T = 325 °C, p = 3 bar

		C-Zahlen in %												
t in h	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
8	78,3	7,8	5,8	11,7	13,1	10,7	8,3	7,2	5,9	4,7	1,3	1,2	0,2	
12	70,9	7,8	5,7	12,7	12,9	9,5	6,0	4,8	4,0	2,7	1,2	1,3	1,9	
22	77,1	3,6	3,1	8,3	8,5	9,8	7,7	7,5	8,4	7,4	4,6	5,4	2,6	

Zu Abbildung 4-16:

Tabelle 7-20: Umsatz an Edukt und Produktausbeuten bei der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei verschiedenen VWZ ($\tau = 8, 12, \text{ und } 24$ s).

T = 325 °C, p = 3 bar.

		C-Zahlen in %												
τ in s	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
8	70,9	7,8	5,7	12,7	12,9	9,5	6,0	4,8	4,0	2,7	1,2	1,3	1,9	
12	81,0	18,0	18,3	18,2	13,0	6,7	3,0	1,3	0,1	<0,1	-	-	-	
24	62,0	26,2	13,3	6,0	5,6	4,7	2,0	0,6	0,3	0,1	<0,1	-	-	

Zu Abbildung 4-17:

Tabelle 7-21: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 bei druckloser Reaktion nach 8, 12, 16 und 24 h Laufzeit.

T = 325 °C, p = 3 bar.

		C-Zahlen in %												
t in h	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
8	85,0	26,5	17,2	18,1	12,5	6,9	2,9	0,6	<0,1	-	-	-	-	
12	84,5	26,4	16,9	18,2	12,6	6,8	2,8	0,5	<0,1	-	-	-	-	
16	83,3	26,0	16,4	18,1	12,6	6,5	2,8	0,5	-	-	-	-	-	
24	82,3	25,7	16,0	18,2	12,7	6,4	2,7	0,4	-	-	-	-	-	

Zu Abbildung 4-18:

Tabelle 7-22: Produktspektrum der Propenoligomerisierung am NiO+H-ZSM-5 mit Pt/H-ZSM-5 als Hydrierkomponente nach 2, 4, 6 und 8 h Laufzeit.
T = 325 °C, p = 3 bar.

t in h	C-Zahlen in %													
	X	Y												
	E	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	
2	57,9	18,5	13,3	13,4	7,5	3,5	1,0	0,1	-	-	-	-	-	
4	63,1	18,5	15,6	14,1	9,1	4,0	1,2	0,1	-	-	-	-	-	
6	60,5	14,4	9,5	12,4	9,2	4,6	2,1	1,3	0,9	1,0	0,5	1,9	2,0	
8	57,4	13,2	7,6	11,8	9,0	4,7	2,3	1,6	1,3	1,4	0,4	0,8	2,8	

Zu Abbildung 4-19:

Tabelle 7-23: Ausbeute der C₆-Fraktion mit den Katalysatoren NiO+H-ZSM-5 sowie NiO+H-ZSM-5 mit Pt/H-ZSM-5 als Hydrierkomponente.
T = 325 °C, p = 3 bar.

Substanz	NiO+H-ZSM-5 und Pt/H-ZSM-5	NiO+H-ZSM-5
Ausbeute in %		
2,2-Dimethyl-butan	0,04	-
2,3-Dimethyl-1-buten	-	5,37
3-Methylpentan	0,65	0,28
2-Methyl-1-penten	1,38	1,4
3-Methyl-2-penten	3,38	3,44
4-Methyl-2-penten	7,49	2,04
1-Hexen	1,65	-
2-Hexen	0,55	0,54
3-Hexen	-	1,11
Summe	15,14	14,18

Zu Abbildung 4-20

Tabelle 4-24: Vergleich des mit NiO+H-ZSM-5 gewonnenen Flüssigproduktes mit einem kommerziellen Kraftstoff (Normalbenzin, ROZ 91).

C-Zahl, Anteil in %	Flüssigprodukt mit NiO+H-ZSM-5	Normalbenzin, ROZ 91
C ₄	2,56	10,49
C ₅	21,87	26,11
C ₆	21,12	13,60
C ₇	20,34	12,25
C ₈	11,45	15,23
C ₉	8,50	9,49
C ₁₀	5,56	5,40
C ₁₁	3,20	1,84
C ₁₂	1,39	0,36
C ₁₃	0,06	0,10
C ₁₄	0,006	0,27
C ₁₅	-	-

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 13. Dezember 2000

Michael Jeske