

1 Einleitung

Durch eine striktere Umweltpolitik in den USA (Clean Air Act, 1990) und Westeuropa wurde in den vergangenen Jahren der Anteil an umwelt- und gesundheitsgefährdenden Stoffen im Benzin, wie z.B. Bleiadditive oder Benzol, stark reglementiert [1]. Um Benzin von gleichbleibender Qualität anbieten zu können, bestand für Raffinerien die Möglichkeit, Oxygenate oder Alkylat als Kraftstoffzusätze zu verwenden.

Als Oxygenate, d.h. sauerstoffhaltige Komponenten, kamen sowohl Alkohole, wie z.B. Ethanol, als auch Ether in Betracht. Von letzteren wurde insbesondere Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) verwendet, das durch Reaktion von iso-Buten mit Methanol entsteht und Oktanzahlen > 100 besitzt. Allein in den USA stieg die Produktion an MTBE von durchschnittlich 10^5 barrel/Tag im Jahr 1992 auf etwa $2,2 \cdot 10^5$ barrel/Tag im Jahr 1999 [2]. Das für die Herstellung von MTBE benötigte iso-Buten wird zum Teil durch Dehydrierung von iso-Butan gewonnen. Der Nachweis von MTBE im Grundwasser hat jedoch in neuerer Zeit diesen Kraftstoffzusatz in Verruf gebracht mit der Folge, dass z.B. in Kalifornien (USA) ab 2003 nur noch Kraftstoffe ohne MTBE zulässig sind [2]. Alternativ kann auch das im Vergleich zu MTBE teurere Ethanol als Kraftstoffadditiv eingesetzt werden. Nachteilig wirkt sich dabei die erhöhte Löslichkeit von Luftfeuchtigkeit in mit Ethanol versetztem Kraftstoff aus, der dann nicht mehr durch Pipelines transportiert werden kann.

Neben MTBE und Ethanol stehen aber auch Isomerisat und Alkylat als Kraftstoffadditive zur Verfügung, die ebenfalls Oktanzahlen von etwa 100 aufweisen. Auch kurzkettige Alkane, wie z.B. n-Butan, werden dem Kraftstoff zugesetzt. Ihr Anteil muss jedoch aufgrund des hohen Dampfdrucks vergleichsweise gering bleiben. In Tabelle 1-1 sind die Oktanzahlen und Dampfdrücke der angesprochenen Kraftstoffadditive aufgeführt [1, 3, 4].

Da bis zur zweiten Stufe des Auto-Öl-Programms der EU (ab 2005) der Höchstgehalt an Aromaten von derzeit 42 Vol.-% auf 35 Vol.-% gesenkt werden muss, ist ein Anstieg der Produktion an Alkylatbenzin wahrscheinlich [5].

Tabelle 1-1. Oktanzahlen und Dampfdrücke ausgewählter Kraftstoffadditive

Komponente	RON^a	MON^b	Dampfdruck (RVP^c)
	-	-	MPa
n-Butan	93	92	0,35
iso-Butan	93	92	0,49 - 0,56
iso-Pentane/Hexane	75 - 102	75 - 102	0,04 - 0,19
Alkylat	90 - 97	87 - 96	< 0,01 - 0,04
MTBE	118 - 123	97 - 101	0,06 - 0,07
Ethanol	132	106	0,12

^a Research Octane Number; ^b Motor Octane Number; ^c Reid Vapour Pressure, ermittelt bei 310,8 K

Iso-Butan gehört zusammen mit den kurzkettigen Olefinen ($C_3^- - C_5^-$) zu den Einsatzstoffen bei der Herstellung von Alkylatbenzin [6]. Sowohl bei der Rohöldestillation als auch bei petrochemischen Verfahren wie z.B. dem *fluid catalytic cracking* (FCC) wird iso-Butan gebildet, doch reichten die anfallenden Mengen bereits in der Vergangenheit nicht aus, um den Bedarf an iso-Butan zu decken. Daher wurden schon früh Verfahren zur Isomerisierung von n-Butan entwickelt, das bei der Erdölraffination im C₄-Raffinat in größeren Mengen anfällt.

Die industriellen Verfahren basieren auf den Einsatz bifunktioneller Kontakte, die aus einem mit Platin dotierten, chloriertem Al₂O₃-Katalysator bestehen. Im Zustrom sind außer Butan noch zusätzlich Wasserstoff und organische Chloride enthalten, die eine Deaktivierung des Katalysators durch Verkokung bzw. durch den Abbau aktiver Zentren vermeiden. Schwefel und Fluoride, die als Katalysatorgifte wirken, müssen durch Molekularsiebe bzw. ein Al₂O₃-Bett aus dem Zustrom entfernt werden [7].

Obwohl der industrielle Kontakt für die Isomerisierung von n-Butan annähernd Gleichgewichtsausbeuten liefert und bezüglich der Standzeit kontinuierlich verbessert wird, haben die mit dem Einsatz dieser Kontakte verbundenen Nachteile, wie z.B. die exakte Kontrolle der im Zustrom enthaltenen Wassermenge, die Bildung von HCl, oder die zur Vermeidung von Korrosion prozess-relevanten Maßnahmen, zu der Suche nach alternativen Kontakten geführt. Sulfatiertes Zirkoniumdioxid, mit oder ohne Edelmetall bzw.

Übergangsmetallen dotiert, wirkt nicht korrosiv und besitzt ebenfalls eine hohe katalytische Aktivität für die Isomerisierung von n-Butan [8], was zu einer intensiven Untersuchung des Materials führte. Während es für die Isomerisierung von Pentan und Hexan bereits großtechnisch genutzt wird (Par-Isom-Verfahren von UOP [9]), scheitert die industrielle Anwendung für die Isomerisierung von n-Butan bislang an der kurzen Standzeit von wenigen Stunden bis Minuten, die der Katalysator bei Untersuchungen in der Gasphase zeigt [10]. Eine Lösung dieses Problems wurde von Bhide und Hsu [11] aufgezeigt, die erstmals über die überkritische Isomerisierung von n-Butan an mit Eisen und Mangan dotiertem, sulfatierten Zirkoniumdioxid berichteten. Bei einem Druck von 10,3 MPa und einer Temperatur von 434 K wurde auch nach einer Standzeit von 200 Stunden noch eine Ausbeute von ca. 43 Gew.-% iso-Butan erhalten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Isomerisierung von n-Butan an sulfatiertem Zirkoniumdioxid bei überkritischen Bedingungen. Insbesondere sollte der Einfluss der Betriebsparameter Druck, Temperatur und Konzentration von n-Butan auf die Kinetik untersucht werden. Anhand von Vergleichsdaten, die in dieser Arbeit am selben Kontakt in der Gasphase gewonnen wurden, war zudem zu überprüfen, inwiefern Kinetik und Stofftransport bei überkritischen Bedingungen das Deaktivierungsverhalten und damit die Katalysatorstandzeit beeinflussen. Abschließend waren auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse die Vor- und Nachteile eines alternativen Verfahrens im Vergleich zu den großtechnischen Prozessen zu diskutieren.