



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Masterarbeit



Hydrodeoxygenierung von biobasierten
Intermediaten

Cornelius Josef Amann, BSc

April 2020

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 14.04.2020

Cornelius Amann

Unterschrift Verfasser/in
Cornelius Josef, Amann

Vorgelegt von:

Cornelius Josef Amann

01435501

Betreuer/Gutachter (Organisation):

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner (VTIU)

Martin Peters M. Eng. (Fraunhofer UMSICHT)

DANKSAGUNG

Diese Masterarbeit wurde zwischen Oktober 2019 und April 2020 am Standort Oberhausen des Fraunhofer Instituts für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT verfasst. Daher möchte ich mich zuallererst für die Ermöglichung des Verfassens meiner Abschlussarbeit am Institut in Oberhausen bedanken. Hierbei möchte ich besonders bei Herrn Martin Peters, M.Eng. großen Dank aussprechen, da er mich bei der Organisation, von der Bewerbung bis hin zur Betreuung vor Ort, stark unterstützte.

Von Seiten meiner Alma Mater, der Montanuniversität Leoben, gilt der Dank dem Leiter des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing Markus Lehner, der von Beginn an meinem Vorhaben, abseits der Montanuniversität meine Masterarbeit zu schreiben, seine Unterstützung zusicherte.

In privater Hinsicht möchte ich mich bei allen bedanken, die mich finanziell sowie ideologisch durch meine Studienzeit in Leoben getragen haben.

Dafür einen großen Dank an meine treuen Wegbegleiter im Studium Johannes, Nikolas und Georg als ehemalige Mitbewohner. Ihr habt bei allen Höhen und Tiefen an meiner Seite gestanden und ich bin heute sehr froh euch meine Freunde nennen zu dürfen.

Ein riesen Danke an meine Taufpatin Heidi Malnic und meinen Firmpaten Günter Malnic, die mich von klein auf ideell, im Studium auch finanziell, unterstützten und auch immer auf meinen Fortschritt im Studium achteten. Besonders nach dem Tod meines Vaters war es besonders wohlthuend zu wissen immer eine zweite Anlaufstelle bei Bedürfnissen jeglicher Art zu haben.

Den größten Dank möchte ich aber dennoch meinen Eltern, Walter und Marlene Amann aussprechen, die meine Entwicklung von Beginn meines Lebens an verfolgten und unterstützten. So war auch das Studium eine Etappe, durch die ich mit allen verfügbaren Mitteln getragen wurde. Danke für die seelische Unterstützung bei Rückschlägen, für die lobenden Worte nach Erfolgen und seit Februar 2017 meinem ganz privaten immer lachenden Schutzengel, der über mich und meine Umgebung wacht.

Kurzfassung

Hydrodeoxygenierung von biobasierten Intermediaten

In dieser Arbeit wird die Hydrodeoxygenierung (HDO) von biobasierten Intermediaten, gewonnen aus der Reaktion von fermentativ produzierten Alkoholen und Ketonen, untersucht. Für die Reaktion zeigt sich über die Versuche hinweg eine anfangs sehr hohe Katalysatoraktivität sowie eine mit der Versuchszeit abnehmende Katalysatordeaktivierung. Als Hauptprodukte der Reaktion liegen die korrespondierenden Alkane, der eingesetzten Ketone und Alkohole vor. Des Weiteren konnten als Nebenprodukte eine Bildung von Cycloalkanen und bei hohen Temperaturen ein Auftreten von Hydrocrackingprodukten nachgewiesen werden. Darüber hinaus kommt es im Verlauf der Arbeit zu einer Beschreibung des Einflusses der Veränderung der Parameter Reaktortemperatur, Katalysatorbelastung und Wasserstoffüberschuss auf den eingesetzten Dreiphasenreaktor und der produktbezogenen Zielgrößen Umsatz, Ausbeute und Selektivität. Die Produkte aus der HDO zeigen aufgrund ihrer passenden Kohlenstoffkettenlänge und ihrer Zusammensetzung aus Isoalkanen und Cycloalkanen gute Eigenschaften für die Verwendung als Turbinenkraftstoffe. Zu guter Letzt wurde die Reaktion hinsichtlich der Langzeittrends bezüglich Produktspektrum und Deaktivierungseinfluss untersucht und beschrieben.

Abstract

Hydrogenation of biobased intermediates

In this thesis the hydrogenation (HDO) of biobased intermediates is described. The used intermediates are obtained from catalytic gas phase coupling condensation reaction. At first the reaction shows an elevated catalyst activity, which is going to decrease with the course of reaction time. The main products, coming from the hydrogenation, are the corresponding alkanes of the deployed ketones and alcohols. Additionally, analytics have shown the production of byproducts, mainly cycloalkanes and products that arise from hydrocracking reactions, as side reaction. In addition, a description of the influence of changes in the parameters reactor temperature, catalyst load and hydrogen excess on the three-phase reactor used and the product-related target parameters turnover, yield and selectivity is given in the course of the work. Due to their suitable carbon chain length and the composition of isoalkanes and cycloalkanes, the products from the HDO show very good properties for the usage as turbine fuels. Finally, long term examinations on the reaction with respect to the product spectrum and influence on deactivation of the catalyst were carried out and depicted.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	IV
KURZFASSUNG	V
ABSTRACT.....	VI
INHALTSVERZEICHNIS.....	VII
1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG.....	2
2.1 Problemstellung	2
2.2 Zielsetzung	3
3 GRUNDLAGENTEIL.....	4
3.1 Katalytische Gasphasenkondensation	4
3.2 Reaktionsmechanismen.....	6
3.2.1 Hydrodeoxygenierung	6
3.2.2 Hydrocracking als Nebenreaktion	8
3.3 Definitionen.....	8
3.3.1 Versuchsparameter.....	8
3.3.2 Reaktionsspezifische Zielgrößen	9
3.4 Katalyse	9
3.4.1 Heterogene Katalyse	11
3.4.2 Deaktivierung von Katalysatoren.....	12
3.5 Statistische Versuchsplanung	13
3.5.1 OFAT und Faktorielle Versuchspläne.....	14
3.5.2 Central Composite Design	15
3.6 Analysemethoden	16
3.6.1 Brechungsindex.....	16
3.6.2 Dichtemessung	16
3.6.3 Infrarot-Spektroskopie.....	16
3.6.4 Karl-Fischer-Titration	18
3.6.5 Gaschromatographie und Massenspektroskopie	18
3.7 Herstellung von Jet Fuel	20
4 EXPERIMENTELLER TEIL	22
4.1 Anlagenaufbau.....	22
4.2 Aktivierung des Katalysators.....	23

4.3	Versuchsdurchführung und Versuchsübersicht	24
4.4	Verwendete Chemikalien	25
4.5	Versuchsübersicht	26
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	27
5.1	Katalysatoraktivierung und Exothermie der Reaktion	27
5.2	Stationäres Verhalten des Reaktionssystems und Stabilität	28
5.3	Versuchsplanung mittels H5E	32
5.3.1	Faktorielle Versuchsplanungsreihe 1 (VP1)	32
5.3.2	Faktorielle Versuchsplanungsreihe 2 (VP2)	35
5.3.3	Erweiterung des Modells auf CCD	41
5.3.4	Diskussion	45
5.4	Versuche mit realen Gemischen	56
5.4.1	HDO von H6E	56
5.4.2	HDO von H8E	62
5.4.3	Vergleich zwischen H6E und H8E.....	67
5.4.4	Vergleich der HDO der realen Gemische mit den Ergebnissen der Versuchsplanung	68
5.4.5	Eignung der realen Gemische als Jetfuel-Intermediat	70
5.5	Langzeittrends	71
5.5.1	Vergleich zwischen Versuchsplanungsreihen	72
5.5.2	Langzeitversuche H5E.....	76
5.5.3	Langzeitversuche H6E.....	82
5.5.4	Vergleich Langzeitversuche H5E und H6E	85
5.5.5	Ausbau des Katalysators nach Beendigung der Versuche	85
6	ZUSAMMENFASSUNG	87
7	AUSBLICK.....	89
8	VERZEICHNISSE	I
8.1	Literatur.....	I
8.2	Abkürzungsverzeichnis	IV
8.3	Tabellen	VII
8.4	Abbildungen	IX
ANHANG.....	XIV

1 Einleitung

Klimapolitik ist dieser Tage in aller Munde, sogar Schüler*Innen treffen sich an den „Friday's for future“ abseits der Klassenzimmer, um zu zeigen, dass die Zeit gekommen ist, tätig zu werden. Klar ist, dass um das vom United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) formulierte Ziel der 2°C Erwärmung gegenüber der vorindustriellen Zeit einhalten zu können, jeder einzelne seinen Teil dazu beitragen muss, um den Klimawandel einzugrenzen. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf den von Staaten gesetzten normativen Rahmen liegen, um Umweltpolitik bestmöglich durchzusetzen. Doch zum aktuellen Zeitpunkt scheint keines der G20 Länder die Umweltziele einzuhalten (APA 11.11.2019).

Weltweit gesehen ist CO₂ maßgeblich am Treibhauseffekt beteiligt und folglich mitverantwortlich für die Klimaerwärmung. Laut Statistiken entfallen rund 24% der CO₂ Emissionen auf den Verkehr (Statista Research Department 2016). In der Politik ist die Thematik des Einsatzes von Fahrzeugen ohne CO₂ häufig diskutiert und wird oft unter dem Schlagwort "Dekarbonisierung des Verkehrs" verwendet (Die neue Volkspartei, die Grünen 2020, S. 120). Um dies umzusetzen, setzt unsere Gesellschaft im Moment hauptsächlich auf die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung neuer Antriebsarten, wie beispielsweise die der E-Mobilität oder der Brennstoffzelle. Eine andere technische Lösung, die zwar nicht ohne Kohlenstoff funktioniert, aber dennoch im Kampf gegen den Klimawandel nützlich ist, ist den im Kreislauf befindlichen Kohlenstoff als Energieträger wiederzuverwenden und respektive zu binden. Dies kann mit Biokraftstoffen erreicht werden, denn die Pflanzen aus denen dieser Biokraftstoff gewonnen wird, binden zuvor CO₂ aus der Luft. Dies hilft das CO₂- Niveau annähernd konstant zu halten. Im Gegensatz dazu wird durch das Verbrennen von fossilen Treibstoffen eben dieses CO₂ Level erhöht.

Bisher kommt es nur zu einem geringfügigen Einsatz von Biotreibstoffen wie zum Beispiel Bioethanol als Treibstoffzusatz (E10) oder Biojetfuel im Luftverkehr. Dennoch gibt es aufgrund der steigenden öffentlichen Wahrnehmung der Umweltproblematik zunehmend Bestrebungen „grüner“ zu fliegen, als Beispiel ist hierzu ein Flug von Etihad zwischen Abu Dhabi und Amsterdam im Januar 2019 anzuführen, der komplett mit Biotreibstoff betrieben wurde (Biofuels International 2019, S. 7).

Das Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik hat die Mission ein Wegbereiter zu einer nachhaltigen Energie- und Rohstoffwirtschaft zu sein und sich maßgeblich am Transfer des Wissens zwischen Forschung und Wirtschaft zu beteiligen (Fraunhofer UMSICHT 2019).

In dieser Arbeit wird die Hydrodeoxygenierung von biobasiert gewonnenen Intermediaten untersucht, welche es ermöglicht biogene Kraftstoffe und Schmiermittel in konkurrenzfähiger Qualität zu den petrochemischen Alternativen zu produzieren. Somit kann ein Ersatzprodukt für petrochemische Stoffe erzeugt werden. Getreu der Mission des Fraunhofer Instituts tragen die Ergebnisse dieser Arbeit somit zukünftig zu einer nachhaltigeren Rohstoffsituation bei.

2 Aufgabenstellung

2.1 Problemstellung

Die Entwicklung des Fermentationsprozesses ermöglicht schon seit Jahrhunderten die Herstellung von Ethanol. Bereits 1861 wurde die ABE Fermentation entdeckt. Dieser Fermentationsprozess ermöglicht die Herstellung von Aceton, Butanol und Ethanol. Die Forschung zum Thema Fermentation bietet mittlerweile auch die Möglichkeit zur Herstellung von längeren, verzweigten Alkoholen (z.B. Isobutanol). Biobasiertes Isobutanol hat im Vergleich zum Bioethanol bessere Verbrennungseigenschaften, jedoch reichen diese nicht aus, um einen Ersatz für petrochemisch gewonnenen Treibstoff zu bilden (Breitkreuz 2015, S. 53).

Am Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik (UMSICHT) wurde ein Prozess zur katalytischen Herstellung von höheren Alkoholen und Ketonen aus biobasierten Grundstoffen wie Aceton, Butanol aber auch Isobutanol entwickelt und als Patent DE 10 2011 121 087 A1 angemeldet (Kraft et al. 15.12.2011). Der Reaktionsmechanismus der Guerbet-Reaktion führt zu einer Kohlenstoffkettenverlängerung. Als Produkt entstehen Intermediate, die hauptsächlich aus langkettigen Alkoholen und Ketonen bestehen. Für die Reaktion von Isobutanol mit Aceton entsteht beispielsweise 2,8-Dimethyl-5-nonanon (Voß 2019, S. 2). Diese Intermediate haben noch einen zu hohen Sauerstoffanteil um z.B. den strengen Kraftstoffnormen von Kerosin gerecht zu werden. Hydrodeoxygenierung (HDO) bietet die Möglichkeit unter Abspaltung von Wasser aus den Alkoholen und Ketonen Alkane zu erzeugen, um eine biobasierte Alternative zu Spezialreinigern, Schmierstoffen, Bohr- und Schneideölen oder Kraftstoffen aus der Petrochemie zu bieten.

Abbildung 1 fasst schematisch den Weg von der Biomasse zum Endprodukt zusammen.

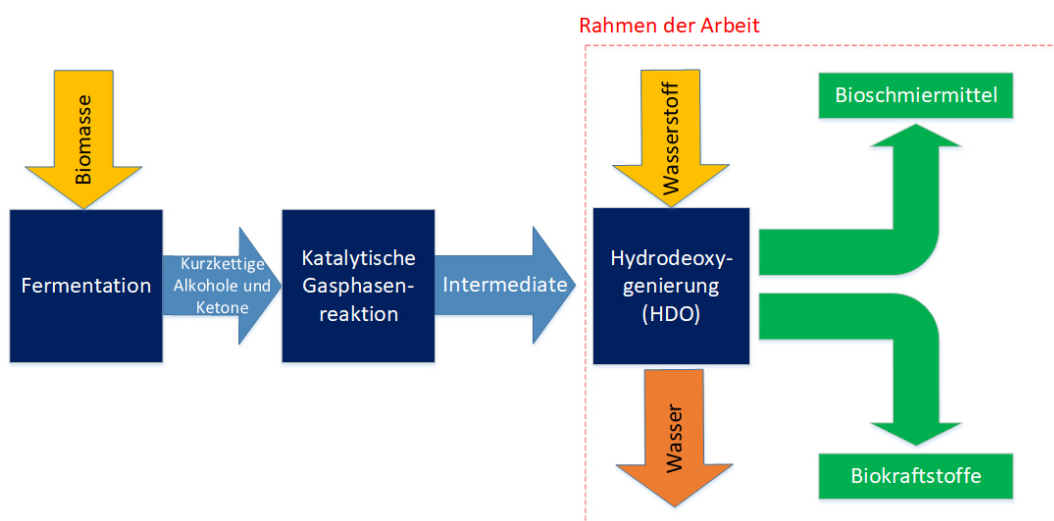


Abbildung 1: Blockdiagramm: Übersicht der Schritte von der Biomasse zu den fertigen Produkten

2.2 Zielsetzung

Im Rahmen der Masterarbeit werden an der Anlage, dem BTRS Strömungsrohr, Versuche zur Hydrodeoxygenierung von verschiedenen Alkoholen und Ketonen durchgeführt, um die Systematik der zugrundeliegenden Reaktion sowie die Einflüsse unterschiedlicher Parameter, wie z.B. Druck, Temperatur, Wasserstoffüberschuss und Katalysatorbelastung auf die Reaktion zu beschreiben und besser einschätzen zu können. Des Weiteren werden die Produkte im Labor analysiert, um etwaige Nebenreaktionen und Nebenprodukte zu charakterisieren und zu identifizieren. In weiterer Folge wird ein Versuchsaufbau zur vollkontinuierlichen Hydrodeoxygenierung am BTRS Strömungsrohr implementiert. Durch geringfügige Umbaumaßnahmen wird schließlich eine Grenzstandsmessung im Produktbehälter integriert, um das Durchführen von Langzeitversuchen zu realisieren. Über die Dauer der Versuche soll somit auch das Langzeitverhalten der HDO in Bezug auf das Produktspektrum und die Aktivität des Katalysators erforscht werden. Alle diese Erkenntnisse sollen im Endeffekt der Erleichterung eines späteren Scale-Ups der Anlage dienen.

3 Grundlagenteil

3.1 Katalytische Gasphasenkondensation

Die katalytische Kopplung bzw. Kondensation ist ein bei Fraunhofer UMSICHT entwickelter Prozess zur Verarbeitung von Alkoholen und Ketonen, die z.B. aus Fermentationsprozessen gewonnen werden können. Die Reaktion bzw. das Verfahren wird in diesem Theorieabschnitt aufgrund des späteren Einsatzes als Edukt für die Hydrodeoxygenierung erläutert. Als Edukte dienen Stoffe mit einer Carbonyl- oder Hydroxylgruppe, die an einem mit Salzen dotierten Aktivkohlesubstrat als Katalysator reagieren. Die Prozessbedingungen sind mit Temperaturen bis 450 °C und Drücke bis 100 bar festgesetzt, als optimale Prozessbedingungen werden jedoch im Patent DE 10 2011 121 087 A1 300-400°C sowie Drücke bis 25 bar angegeben. Ideale Reaktionsdauern liegen im Bereich zwischen 0,5 bis 30 Sekunden. Die Raum-Zeit-Ausbeute, also Produktmenge bezogen auf die Katalysatormasse und Zeit, liegt idealerweise bei 50 bis 1.500 g/(l·h) (Kraft et al. 15.12.2011, S. 12 f.).

Der Reaktionsmechanismus folgt dem einer Guerbet Reaktion. Abbildung 2 zeigt die Reaktion schematisch für eine Reaktion von Isobutanol und Aceton. Aus dem Alkohol wird ein Wasserstoffmolekül abgespalten und somit ein Aldehyd erzeugt. Das entstandene Aldehyd reagiert mit der deprotonierten Form des Enols des Ketons weiter zu einem Ketoalkohol. Durch Abspaltung von Wasser und einem weiteren Hydrierungsschritt kommt es zur Bildung vom Zwischenprodukt 5-Methylhexanon. Dieses Zwischenprodukt reagiert nach analogem Schema mit Isobutanol zum Produkt 2,8-Dimethylnonan-5-on kommt es schließlich zur Bildung des Endprodukts der Reaktion.

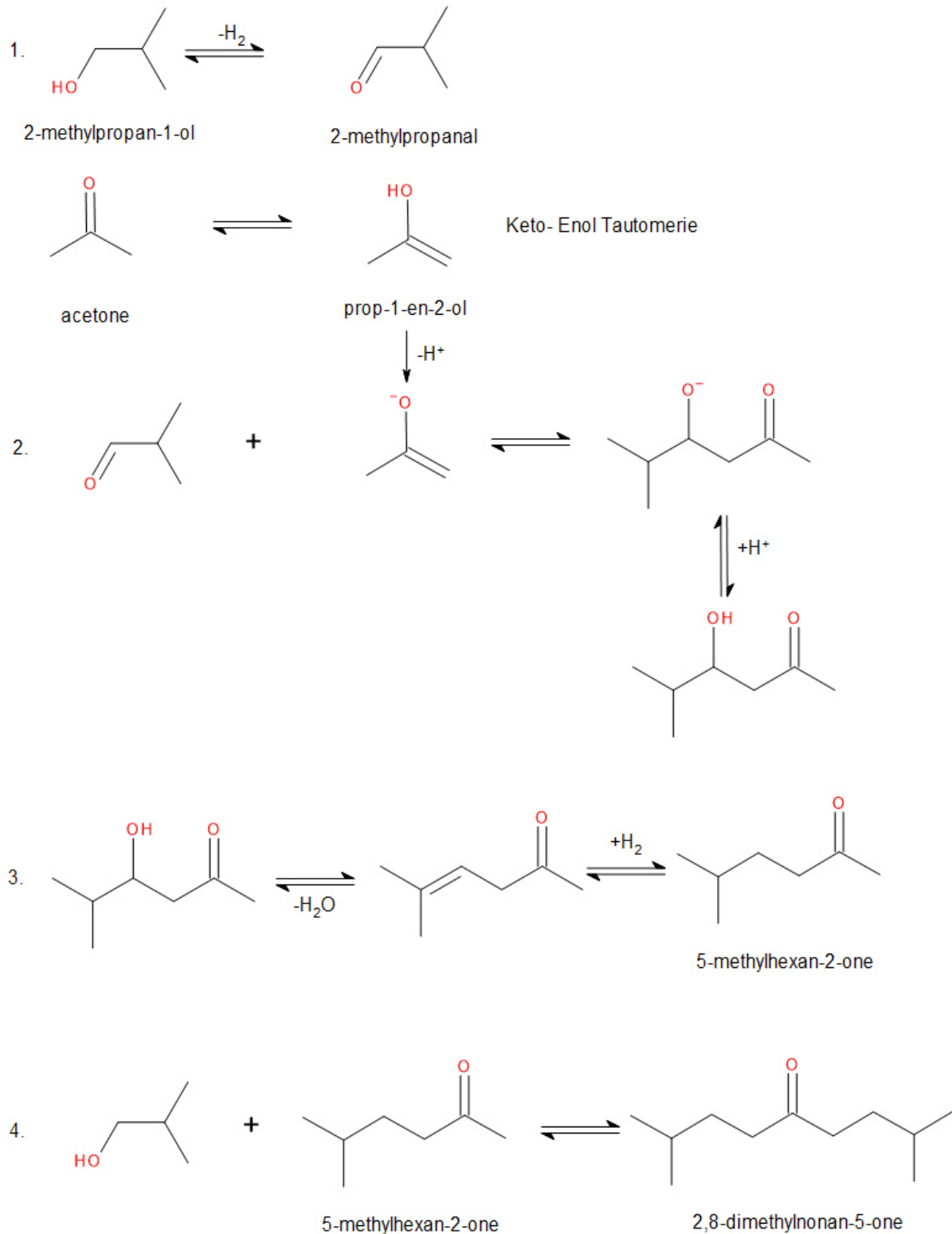


Abbildung 2: Reaktion von Isobutanol mit Aceton

Durch diese Reaktion können nicht nur Reinsubstanzen, sondern auch fermentativ gewonnenen Stoffe weiterverarbeitet werden. So können zum Beispiel Stoffe aus der ABE Fermentation kondensiert werden (siehe Abbildung 3).

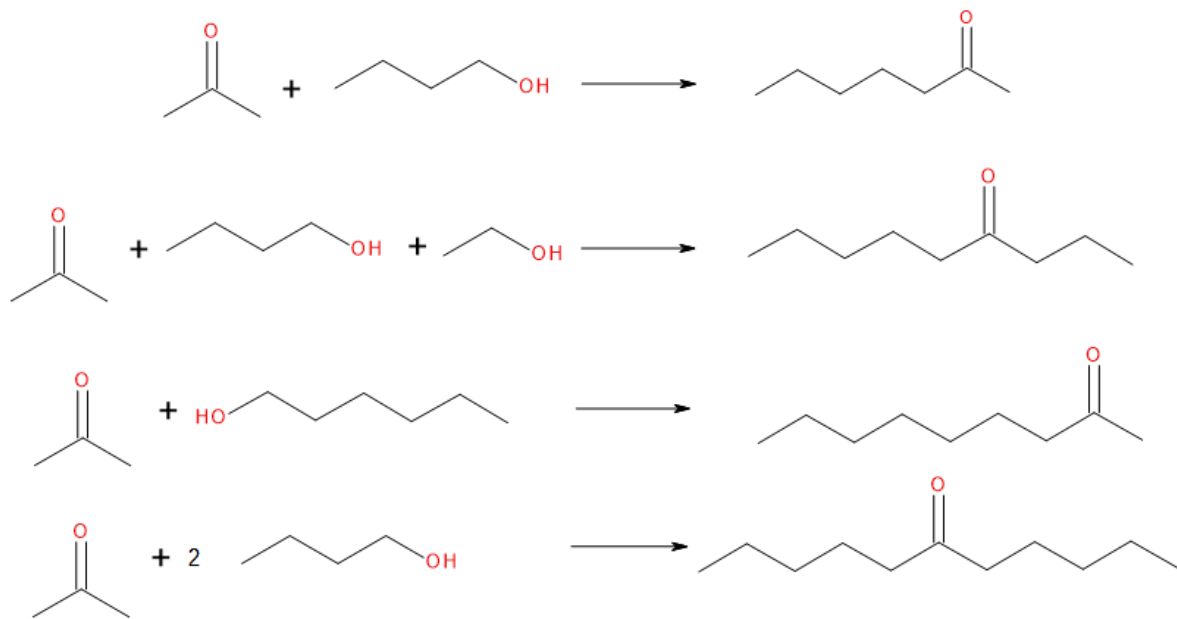


Abbildung 3: Erzeugnisse der Kondensation von Stoffen aus der ABE Fermentation nach (Kraft et al. 15.12.2011, S. 27)

3.2 Reaktionsmechanismen

3.2.1 Hydrodeoxygenierung

Die Hydrodeoxygenierung ist eine katalysierte Reaktion. Je nachdem ob die Reaktion kommerziell oder im Labormaßstab angewandt wird kommt es dabei zur Verwendung von unterschiedlichen Katalysatoren. Im kommerziellen Gebrauch finden sich meist sulfidierte Kobalt-Molybdän oder Kupfer-Molybdän Katalysatoren, welche den Nachteil haben, dass mit ihrer Verwendung Schwefel in die Anlage kommt, wodurch die Anlage nicht mehr für andere Verwendungszwecke verwendet werden kann (Furimsky 2000, S. 148). Im kleineren Maßstab werden im Gegensatz zu den sulfidierten Katalysatoren Edelmetalle oder Übergangsmetalle verwendet. Edelmetalle (z.B. Ruthenium, Rhodium, Palladium) haben den Vorteil einer hohen Reaktionsausbeute, sind aber sehr teuer im Einsatz. Übergangsmetalle, wie beispielsweise Nickel, Kobalt oder Kupfer sind vergleichsweise günstiger, bieten aber nicht derartig hohe Umsätze und Ausbeuten. In dieser Arbeit wurde ein Nickelkatalysator verwendet (Oyedun et al. 2020, S. 45)

Bei der Hydrodeoxygenierung handelt es sich um eine Reaktion einer Keton- oder Alkoholverbindung mit Wasserstoff. Dabei entstehen als Reaktionsprodukte Alkane und Wasser. Die Reaktion ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: Schematischer Reaktionsmechanismus einer Hydrodeoxygenierung

Bei detaillierterer Betrachtung kann die Reaktion in einige Teilschritte unterteilt werden. Bei Vorlage eines Ketons besteht immer das Gleichgewicht zum tautomeren Enol, wobei das Gleichgewicht immer auf der Seite des Ketons liegt. Dieses Gleichgewicht wird Keto-Enol Tautomerie genannt (in Abbildung 5 mit 1. gekennzeichnet). Tautomere sind laut Definition konstitutionsisomere Verbindungen, die sich nur durch die Stellung eines Wasserstoff Atoms unterscheiden (Mortimer und Müller 2010, S. 568). An dieses Enol greift nun der Wasserstoff an, spaltet die C=C Doppelbindung auf und erzeugt als Zwischenprodukt einen Alkohol (Teilschritt 2). Bei weiterer Hydrierung wird aus dem Alkohol unter Abspaltung eines Wassermoleküles das gesuchte Alkan (Teilschritt 3 und 4).

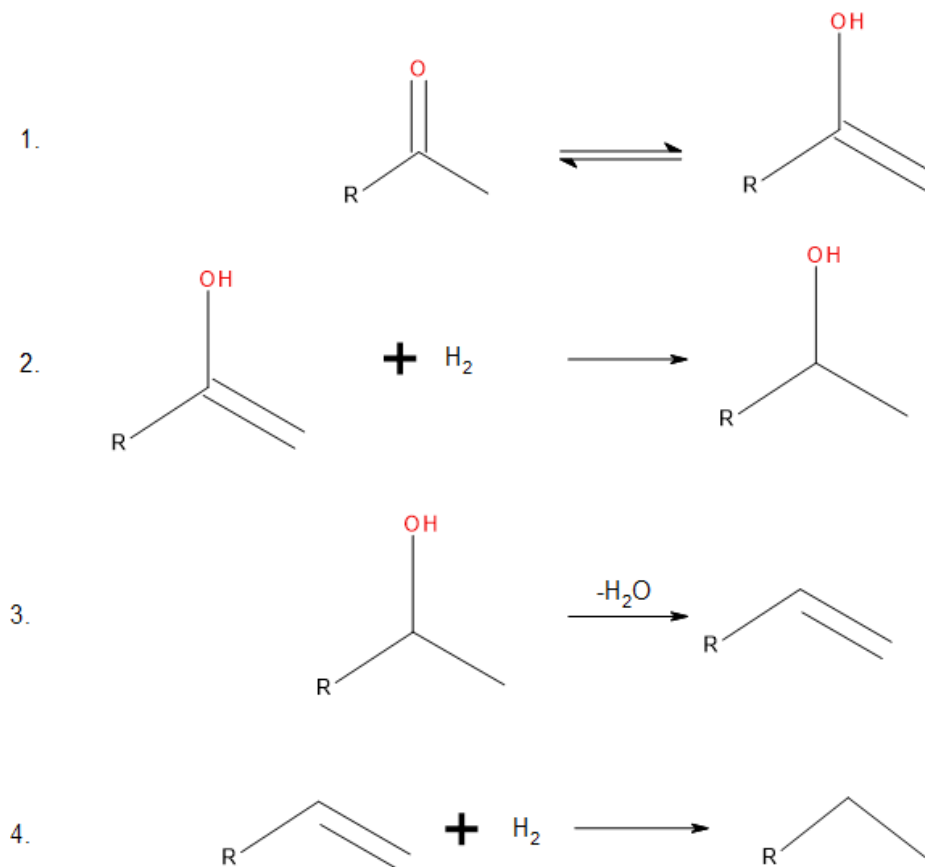


Abbildung 5: Teilschritte des Reaktionsmechanismus von der Ketonverbindung zur Alkanverbindung bei der Hydrodeoxygenierung (Rogers und Zheng 2016, S. 1754)

3.2.2 Hydrocracking als Nebenreaktion

Der Begriff Hydrocracking stammt aus der Petrochemie. Beim Raffinerieprozess kommt es, nach der Rohölreinigung, in der Destillation zu unterschiedlichen Zwischenprodukten. Diese Intermediate werden weiterverarbeitet und im Anschluss, den Rezepturen der Endprodukte entsprechend, verschnitten auf den Markt gebracht.

Der Überbegriff Cracking bezeichnet die Umwandlung schwerer Erdöldestillationsfraktionen in kürzere bzw. leichtere Produkte. Je nach Zusammensetzung der Intermediate werden diese katalytisch gecrackt (Fluid Catalytic Cracking oder Hydrocracking) oder durch thermisches Cracking behandelt (Viswanathan 2017).

Hydrocracking wurde in den 1920er Jahren aufgrund hoher Qualitätsmerkmale für Benzin, die mit katalytischem Cracken nicht erreicht werden konnten, erfunden. Vorteil des Hydrocrackings gegenüber konventionellem Cracking ist die verminderte Koksbildung aufgrund der Wasserstoffatmosphäre (Speight 2011, S. 411 f.) Beim Hydrocracking erfüllt der Katalysator zwei Funktionen einerseits die Hydrierung von aromatischen Verbindungen zu Cycloalkanen und andererseits das Cracken der Kohlenwasserstoffe (Fahim et al. 2010, S. 182 f.). Als Produkte entstehen beim Hydrocracking unter anderem Diesel sowie Jetfuel (Viswanathan 2017, S. 40). Der Prozess findet unter erhöhtem Wasserstoffpartialdruck bei Drücken bis zu 300 bar und Temperaturen bis zu 400 °C statt (Speight 2011, S. 412).

3.3 Definitionen

In diesem Kapitel werden die im experimentellen Teil Versuchsparameter und reaktionsspezifische Zielgrößen definiert.

3.3.1 Versuchsparameter

Die Katalysatorbelastung B beschreibt den Stoffmengenstrom an Edukt bezogen auf die Katalysatormasse.

$$B = \frac{\dot{n}_{\text{Edukt}}}{m_{\text{Katalysator}}} \quad \text{Formel 1}$$

Der Wasserstoffüberschuss λ bezeichnet die überstöchiometrische Menge in der Wasserstoff als Reaktionspartner zugegeben wird.

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{überstöchiometrisch zugeführt}}}{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{stöchiometrisch}}} - 1 \quad \text{Formel 2}$$

Die Verweilzeit τ beschreibt die Zeit, die sich ein zugeführter Stoff, vor dem Austritt, im Reaktor befindet. Sie setzt sich aus dem Verhältnis des Reaktorvolumens und dem Volumenstrom zusammen.

$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{V}} = \frac{V_{\text{Reaktorrohr}} - (m_{\text{Kat}} * Q_{\text{Kat}} + m_{\text{Silica}} * Q_{\text{Silica}})}{\dot{V}_{\text{Edukt}} + \dot{V}_{\text{H}_2}}$$

Formel 3

3.3.2 Reaktionsspezifische Zielgrößen

Um chemische Reaktionen quantitativ beschreiben zu können ist es sinnvoll Kennzahlen einzuführen. In diesem Kapitel werden aus diesem Grund die im experimentellen Teil verwendeten Kennzahlen, die als Zielgrößen für die Auswertung verwendet werden, definiert (Emig und Klemm 2017, S. 22f.).

Der Umsatz U_i beschreibt den Verbrauch eines Eduktes i in einer Reaktion. Der Umsatz wird mithilfe von Molzahlen n_i (im diskontinuierlichen Betrieb) und Molströmen (im kontinuierlichen Betrieb) \dot{n}_i beschrieben. $n_{i,0}$ ist dabei der Molanteil zu Beginn der Reaktion (Zeitpunkt $t=0$ [s]).

$$U_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \text{ bzw. } U_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}}$$

Formel 4

Die Ausbeute $A_{K,i}$ beschreibt die Menge an gebildetem Produkt K bezogen auf die eingesetzte Menge an Reaktionsedukt i .

$$A_{K,i} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}} \frac{|v_i|}{v_K}$$

Formel 5

Die Selektivität $S_{K,i}$ ist eine Größe, die die Herstellung eines Produktes K auf den Umsatz eines Reaktionseduktes i bezieht.

$$S_{K,i} = \frac{A_K}{U_i} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}} \frac{|v_i|}{v_K} * \frac{n_{i,0}}{n_{i,0} - n_i} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0} - n_i} \frac{|v_i|}{v_K}$$

Formel 6

Die Flüssigausbeute $A_{\text{Flüssig}}$ bezeichnet das Verhältnis der Masse an flüssigem Produkt zur Masse an flüssig zugeführtem Edukt.

$$A_{\text{Flüssig}} = \frac{m_{\text{Produkt,flüssig}}}{m_{\text{Edukt}}}$$

Formel 7

3.4 Katalyse

Im Allgemeinen ist Katalyse ein Weg, um Reaktionen zu beschleunigen oder gar überhaupt zu ermöglichen. Ein katalysierter Prozess hat meist eine niedrigere Aktivierungsenergie (in Abbildung 6 durch $E_A^{(K)}$ gekennzeichnet) im Vergleich zum nicht katalysierten Prozess. Ausnahme hierbei ist die Verwendung von Katalysatoren, um Nebenreaktionen einzudämmen, hier kann die Aktivierungsenergie gleich oder höher sein, aber die Selektivität der Reaktion wird gesteigert. Die Aktivierungsenergie ist jene Energie, die benötigt wird, um eine Reaktion ablaufen zu lassen. Das Ausmaß, in dem ein Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wird als Aktivität des Katalysators bezeichnet (Baerns 2013, S. 24). Abbildung 6 vergleicht

eine katalysierte mit einer nichtkatalysierten Reaktion. Bei der nicht katalysierten Reaktion kann man ein höheres Energiemaximum feststellen, dies schlägt sich in einer höheren Aktivierungsenergie nieder.

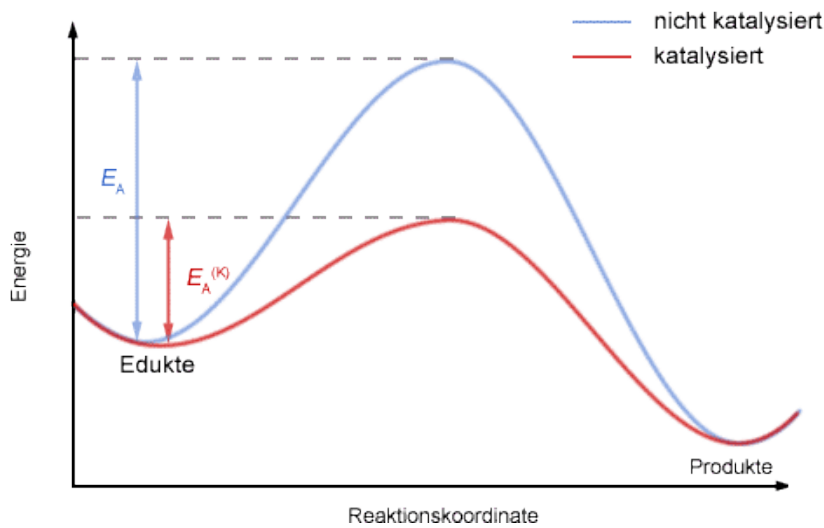


Abbildung 6: Diagramm der Energie über den Reaktionsverlauf einer katalysierten und nicht katalysierten Reaktion (Gauglitz und Reichert 2019)

Eine der ersten Katalysatordefinitionen geht auf Wilhelm Ostwald zurück. Er beschrieb einen Katalysator folgend: „Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert“ (Baerns 2013, S. 23). Bei der Katalyse wird in homogene und heterogene Katalyse unterteilt. Dabei ist eine homogene katalysierte Reaktion, eine Reaktion zwischen den Edukten und dem Katalysator, die in der gleichen Phase vorliegen. Die heterogene Katalyse beschreibt eine ablaufende Reaktion in unterschiedlichen Phasen (Emig und Klemm 2017; Baerns 2013). Eine nähere Beschreibung der heterogenen Katalyse erfolgt im Kapitel 3.4.1.

Kennzeichnend für katalysierte Reaktionen ist deren Reaktionsmechanismus. Der Katalysator K geht zunächst eine Bindung mit einem Edukt A ein. Das Zwischenprodukt X reagiert weiter zu Produkt P . Der Theorie nach liegt der Katalysator nach Ablauf der Gesamtreaktion wieder unverändert vor (siehe Formel 8 und Formel 9) (Baerns 2013, S. 23).



Die Gesamtreaktion ergibt nach Formel 10 somit:



3.4.1 Heterogene Katalyse

Eine heterogene katalysierte Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsedukte in unterschiedlichen Phasen vorliegen und am Katalysator reagieren. Dabei kann es sich um eine Zweiphasenreaktion, also beispielsweise um eine flüssig-fest, respektive gasförmig-fest Reaktion handeln oder um eine Dreiphasenreaktion, in der der Katalysator die Feststoffkomponente und die Edukte die gasförmige und flüssige Phase einnehmen.

Im Allgemeinen gilt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion vom langsamsten Schritt der Reaktion abhängt. In der Regel sind Feststoffkatalysatoren durch eine hohe Porosität gekennzeichnet, dies erhöht das Oberflächen- zu Volumenverhältnis, das wiederum höhere Umsätze ermöglicht. Die Reaktion mit dem Katalysator findet an den aktiven Zentren des Katalysatorkorns statt, diese können sowohl an der äußeren Oberfläche als auch im Inneren des Katalysatorkorns liegen. Aus diesem Grund ist der Transport an diese aktiven Zentren von besonderer Bedeutung für die Reaktion.

Der Transport zu und von diesen aktiven Zentren sowie die Reaktion erfolgen in sieben Teilschritten (siehe Abbildung 7). Als Erstes gelangt das Reaktionsedukt über einen Stoffübergang von der Strömung an die äußere Oberfläche des Katalysatorkorns (①). Der Stoff kann aufgrund des Konzentrationsunterschiedes in die Pore diffundieren (②). Die Partikel adsorbieren an der Katalysatoroberfläche in dem sie eine chemische Bindung damit eingehen (③). Im nächsten Teilschritt kommt es zur chemischen Reaktion (④). Weiters folgt die Desorption vom aktiven Zentrum (⑤), um wiederum aus der Pore hinaus zu diffundieren(⑥). Nach einem erneuten Stoffübergang ist das Reaktionsprodukt wieder im Strömungsbulk (⑦).

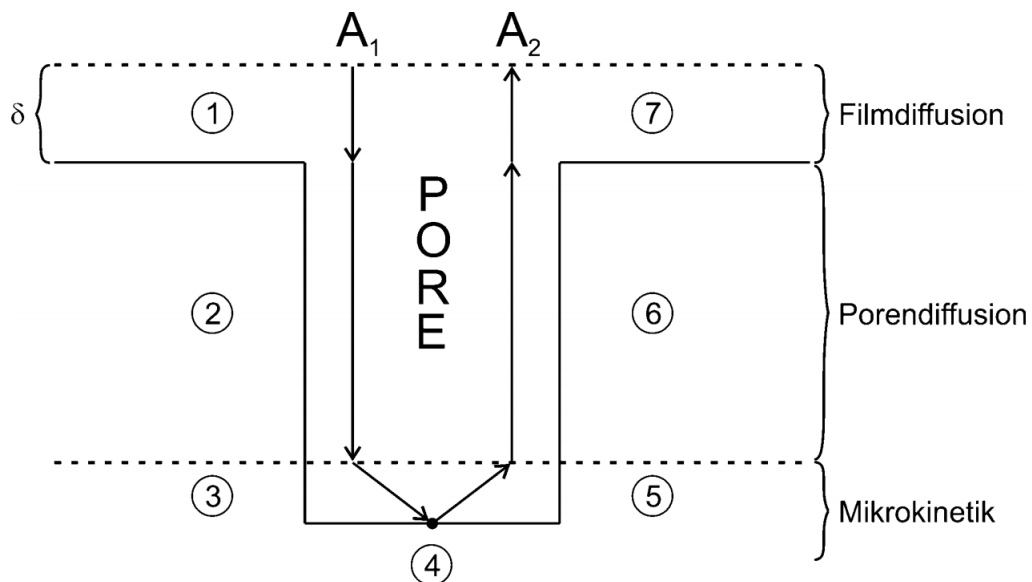
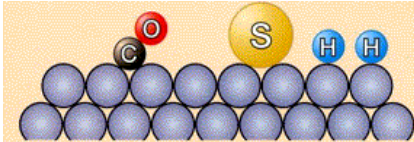
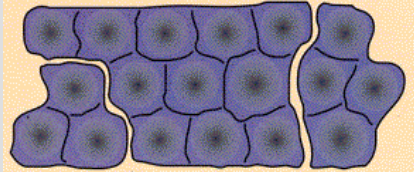
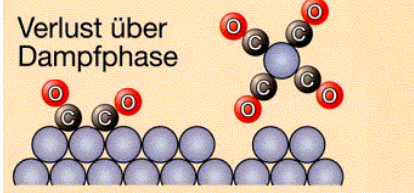
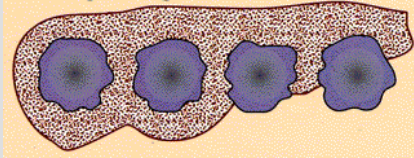


Abbildung 7: Darstellung der einzelnen Transportschritte bei der heterogen katalysierten Reaktion der Substanz A_1 mit dem Katalysator (Emig und Klemm 2017, S. 343)

3.4.2 Deaktivierung von Katalysatoren

Bei der realen Verwendung von Katalysatoren kommt es entgegen der Theorie zu einer Minderung der Aktivität der Katalysatoren durch Deaktivierungsmechanismen. Je nach Katalysator und Betriebsbedingungen können unterschiedliche Formen der Deaktivierung stattfinden. Tabelle 1 zeigt die möglichen Deaktivierungsmechanismen. Die unterschiedlichen Mechanismen wirken sich in einem Abfall des Umsatzes bzw. der Ausbeute aus. Für alle angeführten Mechanismen (Vergiftung, thermische Sinterung, Gasphasenverlust und Ablagerungen) kann es zu einer Abnahme des Umsatzes kommen. Grund dafür ist, dass entweder die Oberfläche des Katalysators abnimmt oder die aktiven Zentren des Katalysators belegt sind, sodass die Moleküle nicht adsorbiert und somit umgesetzt werden können. Eine Ausbeutenabnahme kann bei Ablagerung auftreten. Durch die Ablagerung z.B. durch Koks oder Metalle kann eine andere Reaktion bevorzugt stattfinden und somit sinkt die Ausbeute an gewolltem Produkt (Reyniers et al. 2000, S. 49). Vergiftung kann aber auch zu einer Selektivitätserhöhung führen, beispielsweise erhöht sich durch Zugabe von Kupfer zum Nickelkatalysator beim Ethancracking die Selektivität zur Hydrierung von Acetylen, als Nebeneffekt ist ein Aktivitätsverlust zu beklagen (Moulijn et al. 2001, S. 6).

Tabelle 1: Deaktivierungsmechanismen für feste Katalysatoren (Hoogestraat et al.; Mortensen et al. 2011, S. 9)

Mechanismus	Beschreibung	Darstellung
Vergiftung	Katalysatorgifte lagern adsorptiv an die aktiven Zentren des Katalysators an	
Thermische Sinterung	Katalysatorpartikel werden angeschmolzen und agglomerieren. Konsequenz ist eine Verringerung der freien Oberfläche	
Verlust über die Gasphase	Katalysatorpartikel gehen mit anderen Stoffen flüchtige Verbindungen ein und werden ausgetragen (z.B. Nickel wird durch Carbonylverbindungen ausgetragen)	Verlust über Dampfphase 
Ablagerung	Produkte aus Nebenreaktionen können nicht abgestoßen werden und blockieren Poren bzw. Oberfläche des Katalysators	

3.5 Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung ist ein Instrument, um Versuche bzw. Versuchsreihen effizienter zu gestalten, indem Versuche systematisch geplant und statistisch ausgewertet werden. Grundlage ist, dass bei jedem Versuchsregime einerseits die Wahl der veränderlichen Parameter und andererseits unbekannter Faktoren die Ergebnisse beeinflussen (vgl. Abbildung 8). Dabei ist es vor allem für die gezielt veränderbaren Eingangsgrößen von Interesse zu wissen welchen Einfluss diese auf das Ergebnis haben. Die statistische Versuchsplanung versucht die Einflüsse statistisch zu beschreiben, um die Ergebnisse den veränderlichen Parametern zuordnen zu können. Dies ermöglicht das System zu beschreiben und im Idealfall Ergebnisse im Vorfeld innerhalb eines statistischen Konfidenzintervalls vorauszusagen.

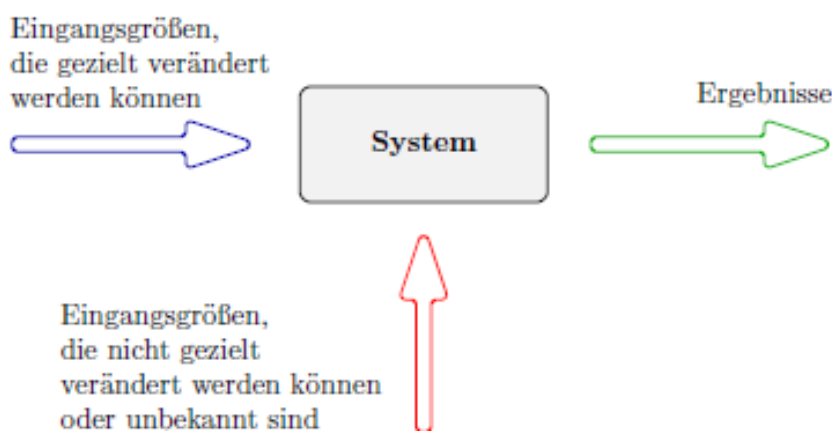


Abbildung 8: Einflussgrößen auf ein System und der damit erreichten Ergebnisse (Siebertz et al. 2010, S. 3)

Die Beschreibung des Systems erfolgt anhand der Abarbeitung von Versuchsplänen. Dabei werden die einstellbaren Versuchsparameter bewusst variiert und die resultierenden Ergebnisse dokumentiert. Der Einfluss der Parameter führt schlussendlich zu einer Modellgleichung für das System. In Formel 11 wurde als Beispiel ein lineares Beschreibungsmodell gewählt. Hierbei stellt y das Ergebnis dar, das durch die Konstanten c_{ij} , die Parameter x_i und die Abweichung von der Gerade ε beschrieben werden kann (Siebertz et al. 2010, S. 21).

$$y = c_0 + \sum_{i \geq 1}^n c_i x_i + \sum_{i \geq 1; i \neq j}^n c_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Formel 11

Für 3 Parameter wird die Formel 11 zu:

$$y = c_0 + c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 + c_{12} x_1 x_2 + c_{23} x_2 x_3 + c_{31} x_3 x_1 + \varepsilon$$

Formel 12

3.5.1 OFAT und Faktorielle Versuchspläne

In der statistischen Versuchsplanung gibt es für das Bearbeiten von Versuchsplänen mehrere unterschiedliche Ansätze. Zum einen gibt es die vermeintlich einfachste Methode, bei der immer nur ein Parameter variiert wird. Diese Methode wird auch als „one factor at a time“ Methode (OFAT) bezeichnet. Es wird der Einfluss der Variation eines Parameters auf das Ergebnis gemessen und dann ein anderer Parameter untersucht (Anderson und Whitcomb 2015, S. 226). Nachteil daran ist, dass angenommen wird, dass das Ergebnis unabhängig von der Wahl anderer Faktoren sei.

Im Gegensatz zur vorher beschriebenen OFAT Methode wurde von Sir Ronald Aylmer Fisher die faktorielle Versuchsplanung entwickelt. Die Entwicklung dieser Methode geht in die 1920er Jahre zurück und wurde erstmals 1935 unter dem Namen „The Design of experiments“ veröffentlicht (Siebertz et al. 2010, S. 1; Fisher 1971). Die Besonderheit faktorieller Versuchspläne ist, dass gleichzeitig mehrere Parameter variiert werden können. Dies erlaubt ein Abarbeiten des Versuchsraumes (vgl. Abbildung 9) unter wechselnden Randbedingungen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass gerade bei mehreren Versuchsparametern die Einflüsse zwischen den Parametern auf das Ergebnis detektiert werden können, dies ist auch in Formel 12 ersichtlich (z.B. $c_{12}x_1x_2$). Außerdem kann die Anzahl der benötigten Versuche vermindert werden (Siebertz et al. 2010, S. 6 ff.). Bei genauerer Betrachtung der Formel 12 wird ein Nachteil der faktoriellen Planung ersichtlich, es werden nur lineare Zusammenhänge angenommen. Für Zusammenhänge höherer Ordnung kann das Modell erweitert werden (siehe Kapitel 3.5.2), dies hat jedoch eine Erhöhung der Versuchsanzahl zur Folge.

Als Beispiel kann man die faktorielle Planung zwischen zwei Leveln pro Parameter heranziehen. Hierbei wird jeder Parameter zwischen einem minimalen Wert und einem maximalen Wert verändert. Bei OFAT Versuchsregimen ergibt sich bei Steigerung der änderbaren Faktoren im Vergleich zur faktoriellen Versuchsplanung ein signifikant höheres Arbeitspensum. Dies ist in Abbildung 9 veranschaulicht. Bei zwei Parametern (A und B) kommt das faktorielle Versuchsdesign mit vier Versuchen aus, hingegen braucht das OFAT Modell, um eine vergleichbare Aussage treffen zu können sechs Versuche. Bei Steigerung der Parameteranzahl auf drei Faktoren (A, B und C) steigert sich die Differenz der erforderlichen Versuche auf acht (acht im Vergleich zu 16 Versuchen).

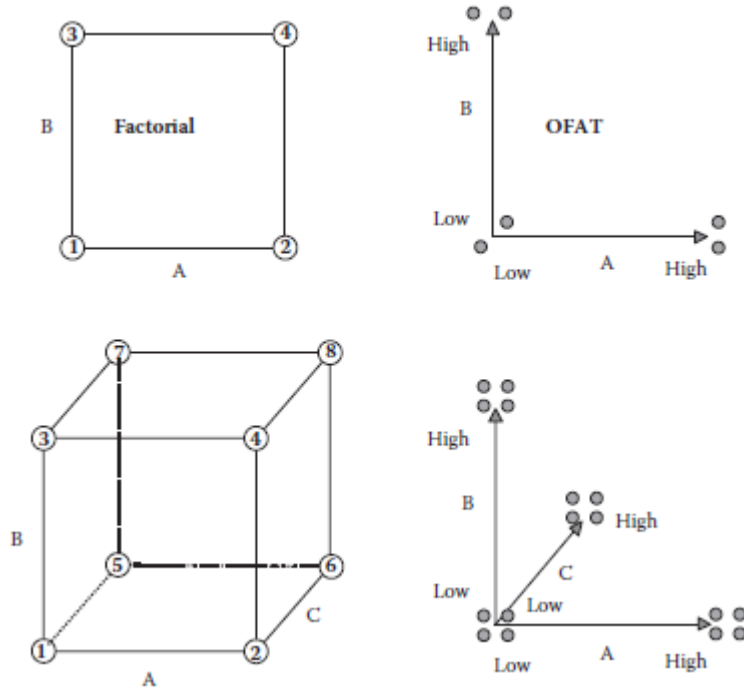


Abbildung 9: Vergleich zwischen faktoriellen und OFAT Versuchsplänen bei zwei bzw. drei Versuchsparametern (Anderson und Whitcomb 2015, S. 38)

Diese Verminderung des Versuchsumfanges ist sehr relevant, bietet sie die Möglichkeit Zeit, Rohstoffe und damit verbunden finanzielle Mittel einzusparen.

3.5.2 Central Composite Design

Die vorher beschriebene faktorielle Versuchsplanung bietet die Chance lineare Zusammenhänge zwischen den Versuchsparametern zu beschreiben. Um Zusammenhänge höherer Ordnung zu attestieren, muss das faktorielle System erweitert werden. Zur Beschreibung eines quadratischen Zusammenhangs bedient man sich dem Central Composite Design (CCD). Das CCD zeichnet sich dadurch aus, dass zusätzlich zu den Hauptversuchen (Eckpunkte beim Quadrat bzw. Würfel in Abbildung 10) mindestens ein Zentrumsversuch (auch Centerpoint genannt) sowie sogenannte Achsversuche außerhalb des Versuchsraumes durchgeführt werden. Vorteile dieser Designform sind die genauere Beschreibungsmöglichkeit des Systems, was aber mit einem höheren Versuchsaufwand einhergeht. Mit dem CCD können quadratische Systemgleichungen formuliert werden.

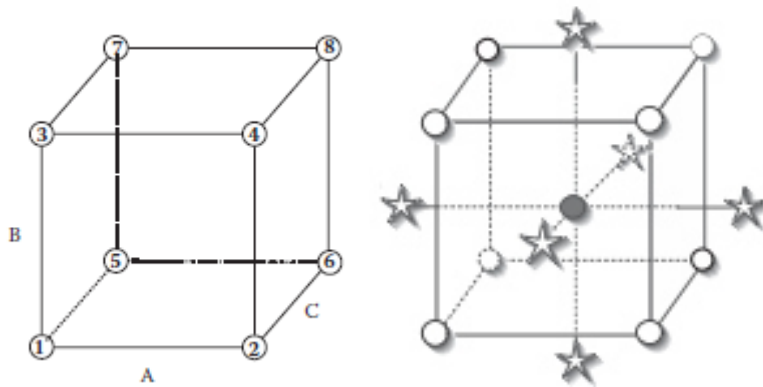


Abbildung 10: Vergleich zwischen faktoriellem Versuchsdesign und Central Composite Design (Anderson und Whitcomb 2015, S. 38, S. 147)

3.6 Analysemethoden

3.6.1 Brechungsindex

Die Messung des Brechungsindex wurde im Rahmen der Experimente zur ungefähren Einordnung der Produkte verwendet. Durch diese Methode konnte zum Beispiel qualitativ herausgefunden werden, dass die schwere Produktphase hauptsächlich aus Wasser besteht. Verwendet wurde das portable Messgerät Refracto 30 GS der Firma Mettler Toledo (für technische Details wird auf Tabelle 17 im Anhang verwiesen).

3.6.2 Dichtemessung

Die Dichte der entstehenden Produkte ist für die Umrechnung der Analysewerte aus der Massenspektroskopie notwendig. Die Dichte im Allgemeinen stellt die Masse bezogen auf das Volumen, das eingenommen wird dar. Es gibt mehrere Möglichkeiten Dichten von Stoffen zu bestimmen. Im Rahmen der Experimente wurde ein portables Gerät von Mettler Toledo zur Dichtebestimmung verwendet (Bezeichnung: Densito 30 PX, Details im Anhang). Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip des Biegeschwingers. Bei diesem Prinzip wird die Flüssigkeit in ein U-Rohr aufgezogen und minimal in Schwingung versetzt. Durch die Flüssigkeit verändert sich die Eigenfrequenz des U-Rohrs, ebendiese korreliert mit der Masse der Flüssigkeit. Da das Volumen des U-Rohrs bekannt ist, kann somit die Dichte berechnet werden (Hradetzky und Sommer 2002).

3.6.3 Infrarot-Spektroskopie

Infrarot-Spektroskopie ist eine bedeutende Methode in der Klassifizierung von chemischen Verbindungen. Im Speziellen wird es für die Identifizierung von funktionellen Gruppen verwendet. Bei der IR-Spektroskopie werden die Moleküle mit Licht, im Wellenlängenbereich der Infrarotstrahlung, bestrahlt und dadurch in Schwingung versetzt. Moleküle schwingen mit einer gewissen Frequenz und können deshalb Licht mit derselben Frequenz absorbieren. Jede funktionelle Gruppe hat dabei seine charakteristische Frequenz. Detektiert wird der Durchgang

der Strahlung, der im Spektrum gegen die Wellenzahl aufgetragen wird. Tabelle 2 fasst eine Auswahl, an für diese Arbeit relevanten, funktionellen Gruppen und deren Absorptionsbereiche zusammen.

Tabelle 2: Ausgewählte funktionelle Gruppen, mögliche Moleküle und deren Absorptionsbereich der IR-Strahlung (Vollhardt et al. 2000, S. 466; Winter und Möller 2013, S. 277)

Funktionelle Gruppe/Bindungen	Vertreter	Absorptionsbereich [cm ⁻¹]
C-H	Alkane	2840-3000
Hydroxylgruppe O-H	Alkohole	3200-3650
Benzolring	Aromatische Verbindungen	1650-2000
Ketogruppe C=O	Aldehyde, Ketone	1690-1750

Anhand dieser Bereiche können funktionelle Gruppen aus dem Spektrum herausgelesen werden (siehe hervorgehobene Bereiche in Abbildung 11). Ein typisches Spektrum für mittleres IR enthält meist den Wellenzahlbereich zwischen 600 bis 4000 cm⁻¹.

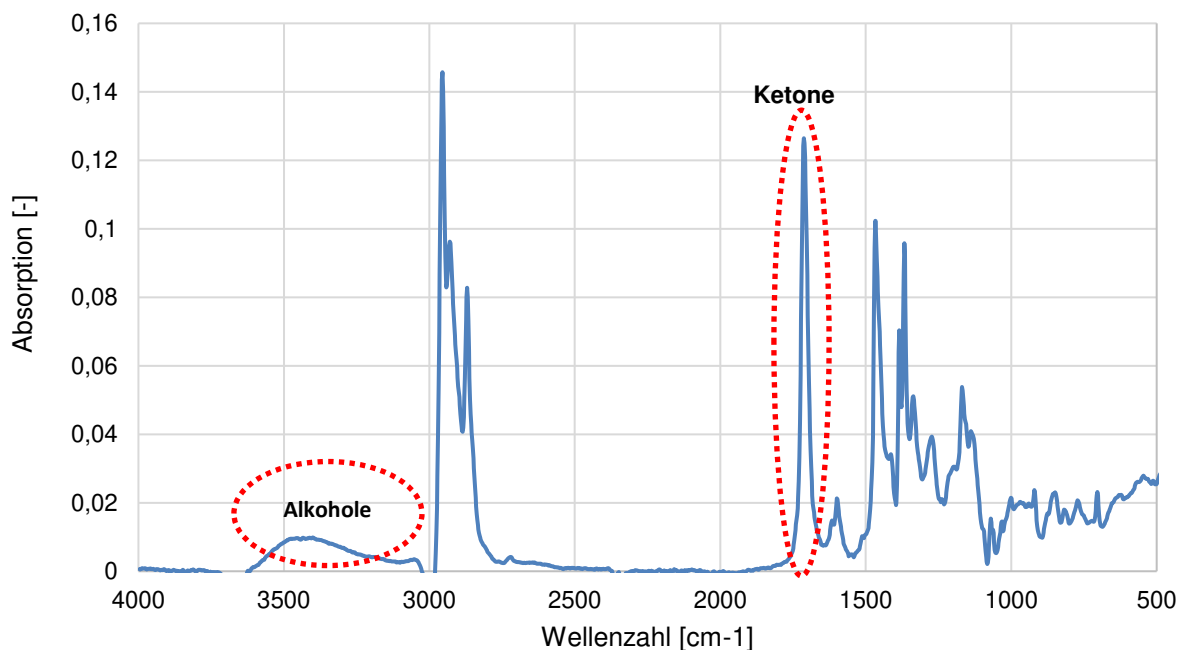
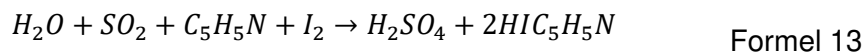


Abbildung 11: Beispielhafte Darstellung eines IR-Spektrums mit Hervorhebung des Hydroxy- bzw. Ketogruppenpeaks des Reaktionsproduktes H8E

3.6.4 Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration wird dazu verwendet den Wassergehalt von Flüssigkeiten zu bestimmen. Die Entdeckung dieser Methode geht auf Karl Fischer zurück, welcher diese 1935 beschrieb (Fischer 1935). Die volumetrische Titration erfolgt unter Zugabe einer bestimmten Lösung, diese bestand erfindungsgemäß aus Iod, Pyridin, Schwefeldioxid und Methanol. Die Titerlösung wird solange zudosiert bis sich das Produkt bräunlich verfärbt. Der Verbrauch an Titerlösung ist proportional der Menge an Wasser (Schöffski 2000, S. 171). Da dieser Farbumschlag etwas schwer zu erkennen ist, bedient man sich heute, der Genauigkeit wegen, potentiometrischer Erkennung des Umschlagpunktes. Die ablaufende Reaktion folgt der Reaktionsgleichung (Schöffski 2000, S. 170):



Für die Analyse wurde das Gerät Metrohm 795 KFT Titrino verwendet. Für Details sei auf den Anhang verwiesen (Tabelle 19).

3.6.5 Gaschromatographie und Massenspektroskopie

Zur Analyse der Produkte wird die Gaschromatographie mit anschließender Massenspektroskopie verwendet. Dabei dient der Gaschromatograph zur Auftrennung der Produkte in die unterschiedlichen Bestandteile und die Massenspektroskopie zur Bestimmung der aufgetrennten Bestandteile.

Bei der Gaschromatographie wird das Gas oder die verdampfbare Flüssigkeit (6) mittels eines Inertgasstroms, als sogenannte mobile Phase, durch eine Trennsäule (stationäre Phase) geführt (7 in Abbildung 12). Dabei kommt es zu einer unterschiedlich starken Adsorption der Gasbestandteile an der stationären Phase. Die aufgetrennten Bestandteile werden dann dem Detektor (9) zugeführt. Hierzu dienen Flammenionisationsdetektoren (FID) oder Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD). Beim FID werden die Stoffe mittels einer Flamme ionisiert und ein Stromfluss gemessen. Beim WLD wird die Wärmeleitfähigkeit des Inertgases und Gasmisches mit der Wärmeleitfähigkeit des reinen Inertgases verglichen. Durch die unterschiedlichen Verweilzeiten werden die Bestandteile getrennt den Detektoren zugeführt. Die Messergebnisse werden als Chromatogramm dargestellt. Für die quantitative Beschreibung erfolgt die Auswertung der Flächen im Chromatogramm. Die verwendeten Parameter für die Gaschromatographie sind in Tabelle 20 zusammengefasst (siehe Anhang).

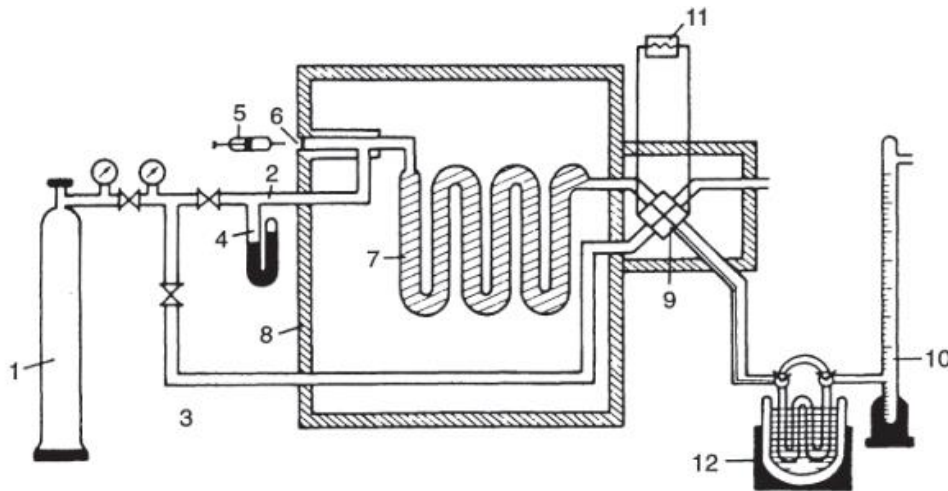


Abbildung 12: Aufbau eines Gaschromatographen (Latscha und Klein 1995, S. 432)

Bei der Massenspektroskopie wird das Gas mithilfe einer Ionenquelle ionisiert und teilweise auch zerschlagen. Die entstandenen Ionen werden durch ein elektrisches Feld geschickt, darin beschleunigt und anschließend in einem Magnetfeld, anhand deren unterschiedlichen Massen/Ladungsverhältnis kategorisiert. Die Molmasse der detektierten Stoffe ist das Ergebnis. Abbildung 13 zeigt den Aufbau eines Massenspektrometers.

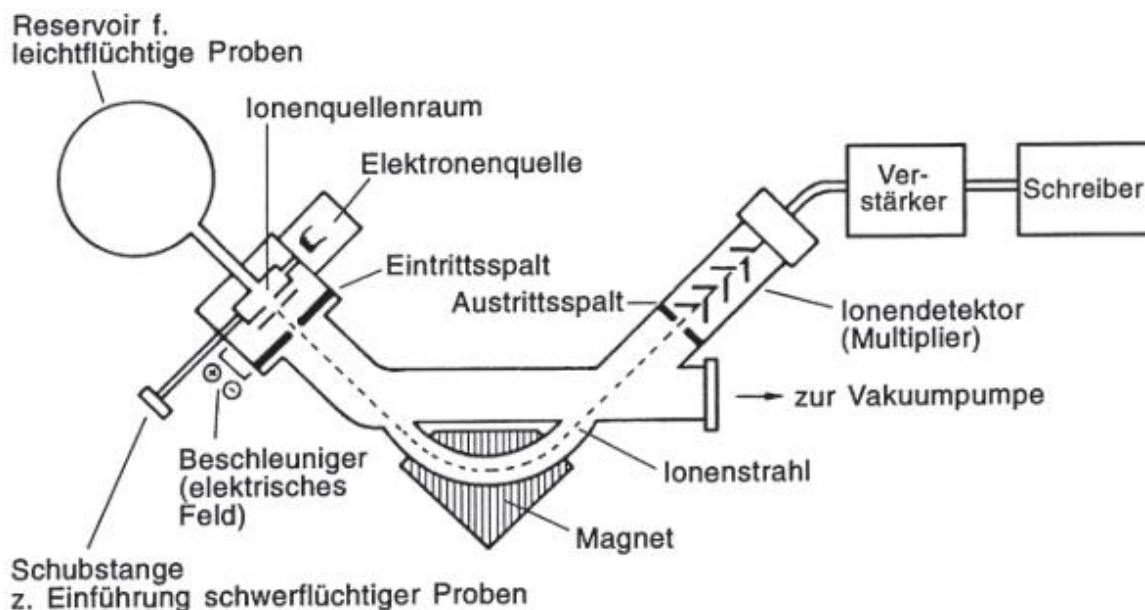


Abbildung 13: Aufbau eines Massenspektrometers (Latscha und Klein 1995, S. 404)

Mit der Kombination aus Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS) können somit die Bestandteile bestimmt und ihre Massenkonzentration gemessen werden. Diese Konzentration wird verwendet, um die reaktionsspezifischen Kennzahlen zu bilden und die Versuche zu bilanzieren.

3.7 Herstellung von Jet Fuel

In diesem Kapitel werden die Herstellungsarten für Biojet-Fuel, die nach ASTM D7566 zertifiziert sind, zusammengefasst (Gevo 2019, S. 2; American Society for Testing and Materials 2016). Die zugehörigen Blockdiagramme zu den im Folgenden beschriebenen Prozessen sind im Anhang zu finden.

Die „Alcohol-to-Jet“ Technologie (ATJ) wurde von Gevo bzw. Lanzatech entwickelt. Es können dabei Alkohole, wie zum Beispiel Ethanol, Butanol oder Isobutanol in einem vierstufigen Prozess zu Jetfuel verarbeitet werden (für das zugehörige Blockdiagramm siehe Abbildung 70 im Anhang). Als erstes wird im Dehydrierungsschritt aus dem Ethanol ein Ethen gewonnen. Durch eine Oligomerisierung kommt es zu einer Kohlenstoffkettenverlängerung, sodass lineare Ketten im Bereich von C_4 – C_{20} entstehen. Mithilfe eines Destillationsschritts werden die Olefine nach Kettenlänge aufgetrennt. Im anschließenden Hydrierungsschritt werden die C_9 - C_{16} Olefine zu Alkanen weiterverarbeitet, welche als Biojetfuel verwendet werden können (Wang und Tao 2016, S. 807).

Hydroprocessed renewable jet (HJR) ist eine weitere Technologie um Jetfuel herzustellen (Blockdiagramm siehe Abbildung 71). Bei diesem Verfahren zur Produktion von Jetfuel wird zunächst aus der Biomasse Öl gewonnen (Oil-to-jet Verfahren). Diese Öle bestehen hauptsächlich aus Triglyceriden, deren ungesättigte Fettsäuren im nächsten Schritt hydriert werden. Daraufhin wird Propan abgespalten und es entstehen freie Fettsäuren (FFA). Es bedarf im Anschluss eines Prozessschrittes der den gebundenen Sauerstoff entfernt. Hier bedient man sich entweder einer Hydrodeoxygenierungs- oder Decarboxylationsstufe. Es entstehen lange Kohlenwasserstoffe welche als nächstes gecrackt und isomerisiert werden um die gewünschten Eigenschaften für Turbinentreibstoff zu erlangen. Die unterschiedlichen Kohlenwasserstofffraktionen werden im letzten Schritt aufgetrennt um die unterschiedlichen Produkte (z.B. Jetfuel, Diesel etc.) zu erlangen (Wang und Tao 2016, S. 809; American Society for Testing and Materials 2016).

Ein weiterer möglicher Prozess ist die Herstellung von Jetfuel über den Fischer Tropsch Prozess (für eine Darstellung des Prozesses siehe Abbildung 72). Hierbei wird die Biomasse vergast, das Gas aufgereinigt und gelangt als das sogenannte Syngas in den Fischer Tropsch Reaktor. Je nach Wahl der Prozessbedingungen entstehen beim heterogenkatalytischen Fischer Tropsch Prozess unterschiedliche Produktspektren wie z.B. Alkane, Alkene, Alkohole, Aromaten, Aldehyde oder Ketone. Die gewonnenen Produkte werden dem Hydrocracking bzw. der Isomerisierung zugeführt und im Anschluss destilliert um die einzelnen Produktgruppe zu erhalten (Wang und Tao 2016, S. 811).

Zusätzlich zu den beschriebenen Verfahren gibt es auch die Möglichkeit aus der Fermentation von verschiedenen Zuckern Biojetfuel herzustellen (Prozessbild siehe Abbildung 73 im Anhang). Dieser Prozess besitzt den Namen direct sugars to hydrocarbons. Hierbei werden zunächst die Zucker in einer wässrigen Phase gelöst und dann in eine Fermentationsstufe

gegeben. Es entsteht dabei Farnesen ($C_{15}H_{24}$). Nach einer Phasenseparierung folgt ein Reinigungsschritt ehe durch Hydroprocessing das Farnesen zu Farnesan umgewandelt wird und dem Jetfuel beigemischt werden kann (Wang und Tao 2016, S. 814; Gevo 2019, S. 3).

4 Experimenteller Teil

4.1 Anlagenaufbau

Die Anlage mit dem Namen BTRS Ministrömungsrohr wurde 2008 von Autoclave Engineers hergestellt und ist seither bei Fraunhofer UMSICHT in Betrieb. An der Anlage werden Versuche zu Hydrierungsreaktionen, also einer Umsetzung von organischen Stoffen mittels Wasserstoff (als Reduktionsmittel) zu Reaktionsprodukten wie z.B. Alkanen untersucht.

Es handelt sich im eigentlichen Reaktorteil um einen Festbettreaktor in einem zylindrischen Stahlmantel, der für die Versuche mit einem Gemisch aus Katalysator und Glaskugeln als Trägersubstanz gefüllt ist. Beheizt wird der Reaktor über eine elektrische Mantelheizung und eine Begleitheizung (siehe Abbildung 14 rechts). Die Zufuhr der Einsatzstoffe und Abfuhr der Produkte erfolgt im Gleichstromprinzip.



Abbildung 14: Reaktorteil der Anlage (links) und Detailbild des Reaktorinnenlebens mit Zuleitungen zum Festbettreaktor (rechts)

In Abbildung 15 ist ein grobes Fließbild des Reaktorteils der Anlage zu sehen. In den Festbettreaktor können Wasserstoff, Stickstoff sowie das zu hydrierende Edukt gebracht werden. Die Regelung der Gaszufuhr erfolgt über einen Massendurchflussregler (MFC), die Eduktzufuhr über die Hochdruckpumpe (HPLC Pumpe) P4.S1 von KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH (technische Details siehe Tabelle 21 im Anhang). An den Katalysatorpartikeln erfolgt die Reaktion wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Das gasförmige Reaktionsprodukt wird im Abscheider auskondensiert und gesammelt. Um eine Massenbilanz bilden zu können wird der Eduktverbrauch und die Produktmenge gravimetrisch bestimmt. Die entstehenden Gase verlassen, nachdem Stickstoff zugemischt wurde, über die Ableitungsrohre, das System. Das Inertisieren mittels Stickstoff ist sicherheitstechnisch von

enormer Bedeutung um das Entstehen einer explosionsfähigen Atmosphäre zu verhindern. Für den genauen Anlagenaufbau siehe P&I Diagram (Abbildung 74) im Anhang.

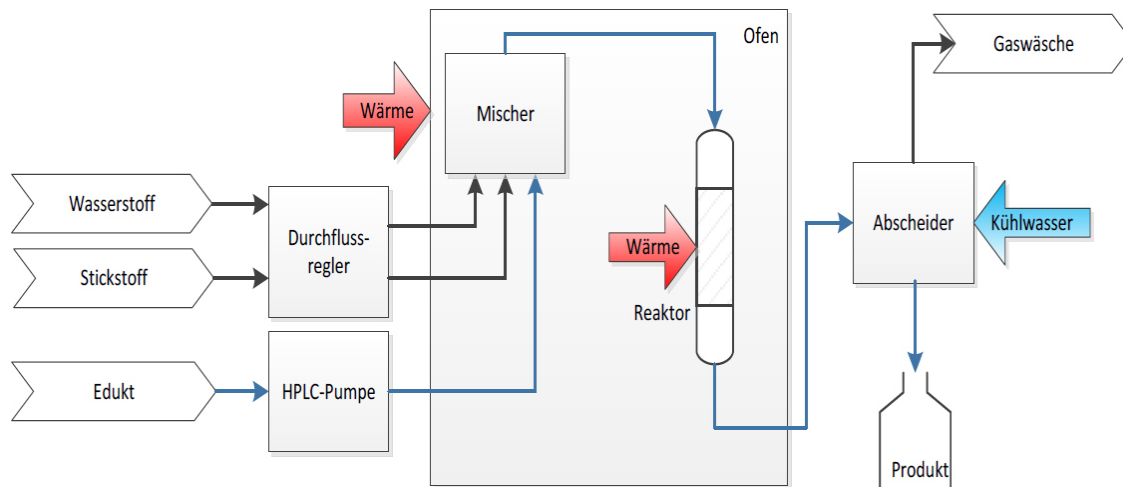


Abbildung 15: Schema der Anlage mit eingezeichneten Wärmequellen (Danilenko 19.10.2015, S. 22)

4.2 Aktivierung des Katalysators

Die Aktivierung des Katalysators erfolgt nach einer festgelegten Prozedur. Dabei wurde die maximale Temperatur zur Aktivierung von Nickelkatalysatoren herangezogen (ca. 430 °C). Mittels Computersteuerung der Anlage wurde ein Programm gestartet, welches über mehrere Stunden den Reaktor aufheizte, ehe der Wasserstoff manuell zur Reduzierung hinzugefügt wurde. Der Wasserstoff dient dabei der Reduzierung der Nickeloxid Partikel im Katalysator. Das Katalysatorbett wurde wiederum langsam bis auf die maximale Temperatur aufgeheizt. Dieses Temperaturniveau wurde bei einer nochmaligen Steigerung der Wasserstoffmenge auf 16,6% H₂ für 6 Stunden gehalten. Schließlich wurde durch Ausschalten des Heizmantels abgekühlt. Abbildung 16 zeigt den Solltemperaturverlauf laut Herstellerangaben. Die Aktivierung des Katalysators wurde lediglich einmal, vor Beginn der Versuche durchgeführt. Anschließend wurde für die Versuche nach der im folgenden Kapitel beschriebenen Versuchsdurchführung verfahren.

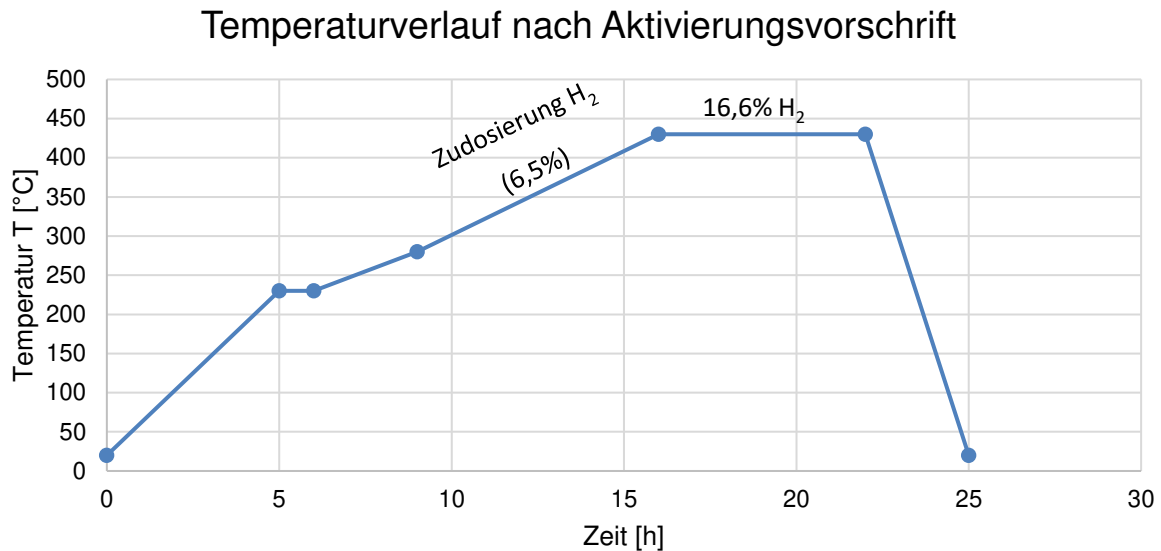


Abbildung 16: Temperaturverlauf für die Aktivierung des Nickelkatalysators

4.3 Versuchsdurchführung und Versuchsübersicht

Die Versuchsdurchführung wurde im Rahmen der Arbeit festgelegt, um quer durch die Versuche Vergleichbarkeit zu erreichen. Im Folgenden werden die getätigten Schritte dargelegt. Zu Beginn wird die Anlage gestartet. Dazu werden die Gasventile geöffnet, die Anlagenheizung aktiviert und die Anlagenparameter mittel PC Zugriff eingestellt. Die Steuerung des Volumenstroms des für die Reaktion benötigten Wasserstoffs erfolgt über einen Massendurchflussregler. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur und des Drucks wird flüssige Edukt mit einer HPLC Pumpe zudosiert. Der Eduktverbrauch wird gravimetrisch gemessen. Mit Start der Zudosierung des Edukts startet der Vorversuch, der in der Regel eine Stunde durchgeführt wurde. Dieser dient der Stabilisierung des Prozesses bzw. der Reaktion, um sicherstellen zu können, dass ein stationärer Zustand erreicht ist. Danach wird das entstandene Produkt über ein Nadelventil abgelassen und der Versuch gestartet. Die Versuchsdurchführung wurde solange betrieben bis mindestens 80 ml an Produkt anfallen. Nach Verstreichen der Zeit wurde das Produkt abgelassen und gewogen, sodass eine Bilanzierung erfolgen kann. Nach Beendigung der Versuche wurde die Anlagentemperatur wieder erniedrigt und der Druck auf ca. 10 bar entspannt, währenddessen wurde der Reaktor mit einem Wasserstoff Stickstoffgemisch gespült.

Die Produkte wurden mittels Scheidetrichter in ihre Phasen getrennt und in Probefläschchen abgefüllt für die Analytik vorbereitet. Teilweise wurde das Produkt auch mittels 1-Propanol gemischt, um ein einphasiges Produkt zu erhalten.

4.4 Verwendete Chemikalien

In diesem Kapitel werden die verwendeten Chemikalien und ihre Hauptbestandteile angeführt. Diisobutylketon wurde in der Versuchsplanung als auch bei Langzeitversuchen als Edukt verwendet. Eigentlich sollte es zu 100 % aus 2,6-Dimethyl-4-heptanon bestehen. Bei der Synthese von DIBK kann es aber zur Bildung von 4,6-Dimethyl-2-heptanon als Nebenprodukt kommen. In der Quantifizierung anhand des FID konnte eine beträchtliche Menge des Nebenprodukts festgestellt werden (siehe Tabelle 3) Aus diesem Grund wird im Folgenden das eingesetzte Gemisch als H5E bezeichnet.

Die Edukte H6E, H7E und H8E wurden bei Fraunhofer Umsicht hergestellt. Es handelt sich dabei um Produkte aus der katalytischen Gasphasenkondensation von Aceton und Isobutanol. Dabei entsteht wie in Abbildung 2 dargestellt hauptsächlich 2,8-Dimethyl-5-nonanon. H8E wurde nach der Reaktion als Kopfprodukt eines ersten Destillationsvorganges gewonnen. H6E und H7E bilden das Kopf- bzw. Sumpfprodukt der erneuten Destillation von H8E.

Tabelle 3: Auflistung der Hauptbestandteile und ihrer Konzentrationen der eingesetzten Stoffen

Zusammensetzung	H5E	H6E	H7E	H8E
	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
2,6 Dimethyl-4-heptanon	563	0	0	0
4,6 Dimethyl-2-heptanon	191	0	0	0
2,8-Dimethylnonan	0	7	0	6
2,8-Dimethyl-5-nonanol	0	37	21	37
2,8-Dimethyl-5-nonanon	0	419	174	395

Tabelle 4: Auflistung der Stoffdaten der eingesetzten Edukte

Stoffdaten		H5E	H6E	H7E	H8E
Dichte	[g/cm ³]	0,81	0,841	0,885	0,85
Molmasse	[g/mol]	142,24	159,5	159,5	159,5
Reinheit	[%]	99	n.b.*	n.b.*	n.b.*
Hersteller	[-]	Merck	UMSICHT	UMSICHT	UMSICHT
Wassergehalt	[%]	0	0,16	0,2	0,16
Sauerstoffgehalt	[%]	10,5	5,1	2,2	4,8

*n.b.= nicht bekannt

4.5 Versuchsübersicht

Im Laufe der Zeit wurden zur Erforschung der in Kapitel 2 angeführten Fragestellungen und Ziele einerseits Kurzzeitversuche, mit einer Versuchszeit von bis zu 4 Stunden und andererseits Langzeitversuche (Versuchszeit bis zu 20 Stunden) durchgeführt. Die Kurzzeitversuche wurden mit H5E, H6E und H8E realisiert. Die Langzeitversuche lediglich mit H5E und H6E. Abbildung 17 zeigt eine grafische Übersicht der durchgeführten Versuche inklusive der Versuchsbezeichnungen. Die einzelnen Parametereinstellungen und Auswertungsergebnisse finden sich in den Tabellen im Anhang.

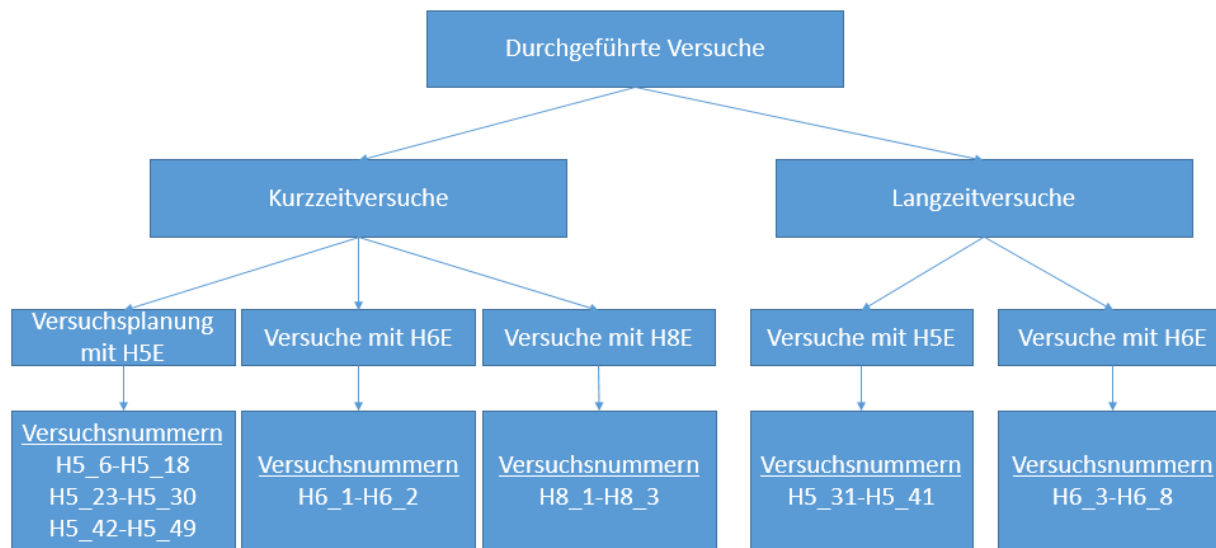


Abbildung 17: Übersicht der im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Versuche

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Katalysatoraktivierung und Exothermie der Reaktion

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben wurde der Katalysator nach vorgegebenem Prozedere aktiviert. Abbildung 18 zeigt den realen Temperaturverlauf im Inneren des Reaktors während der Aktivierung. Die Abweichung von der Sollkurve erklärt sich durch die thermische Trägheit des Systems und die allmähliche händisch durchgeführte Erhöhung der Temperatur im Zeitintervall von Stunde 9 bis 13 (Bereich strichliert hervorgehoben). Dies kommt einerseits darin zum Ausdruck, dass die Kurve nicht dieselbe Glätte besitzt und erklärt andererseits den etwas stärkeren Anstieg durch kontinuierliches manuelles Steigern der Temperatureinstellung. Die Haltezeit und die spätere Abkühlung verlaufen danach ident.

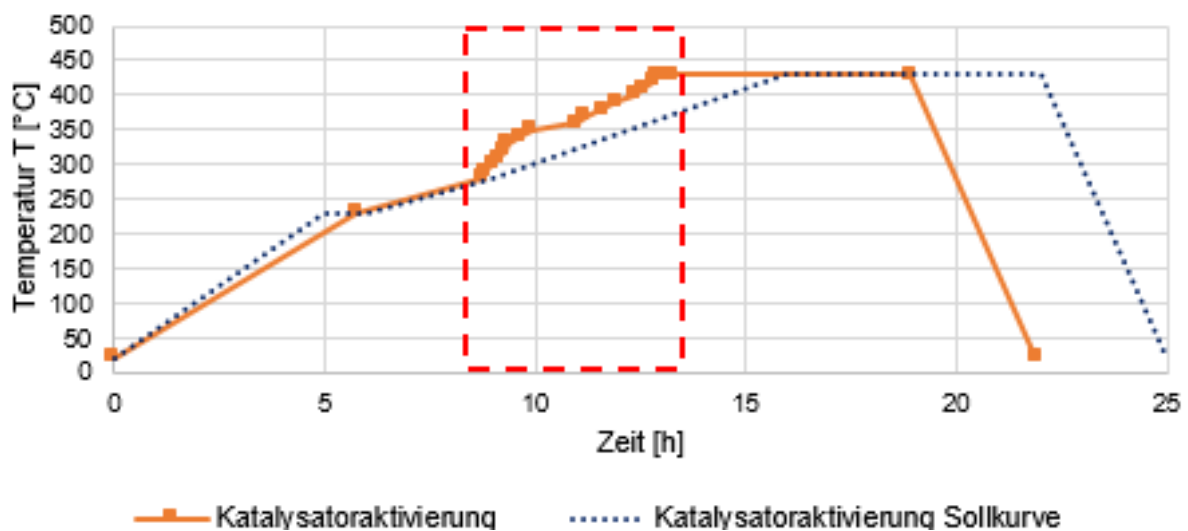


Abbildung 18: Verlauf der Temperatur des Reaktors T_R bei der Aktivierung des Nickelkatalysators sowie die Sollkurve der Aktivierung (punktierter Darstellung)

Die ordnungsgemäße Aktivierung zeigt sich im anfangs sehr hohen Niveau an Katalysatoraktivität. Dies ist einerseits in den daraus resultierenden sehr hohen Umsätzen als auch Ausbeuten bei den ersten Versuchen im Bereich von circa 90% (vgl. Kapitel 5.5.1 Werte der Versuchsplanungsreihe 1). Andererseits kann es auch bei der Betrachtung der Exothermie zu beobachten werden. Die Steuerung der Reaktortemperatur erfolgt über die Regelung der Mantelheizungstemperatur. Da die Reaktortemperatur möglichst konstant gehalten werden soll, muss bei einer exothermen Reaktion, aufgrund der freiwerdenden Wärme, die Heizrate der Mantelheizung abnehmen, um die Reaktortemperatur stabilisieren zu können. Vor dem Start des Eduktfeeds stellt sich eine Temperaturdifferenz von ungefähr 12°C zwischen der Reaktortemperatur und der Manteltemperatur ein. Durch die Eduktzufuhr zeigt die exotherme Reaktion ihre Wirkung und die Mantelheizung muss drosseln, das heißt die Temperatur reduzieren, um, trotz der Wärmezufuhr der Reaktion, die Reaktortemperatur konstant halten zu können. In Abbildung 19 ist der Verlauf der beiden beschriebenen Temperaturen T_{Reaktor} und T_{Mantel} (strichlierter Temperaturverlauf) über die Versuchszeit aufgetragen. Nach

anfänglich großem Temperaturunterschied, reduziert sich ebendieser aufgrund der Exothermie auf 2-3 °C, dies wird dadurch bewerkstelligt, dass die Manteltemperatur erniedrigt wird.

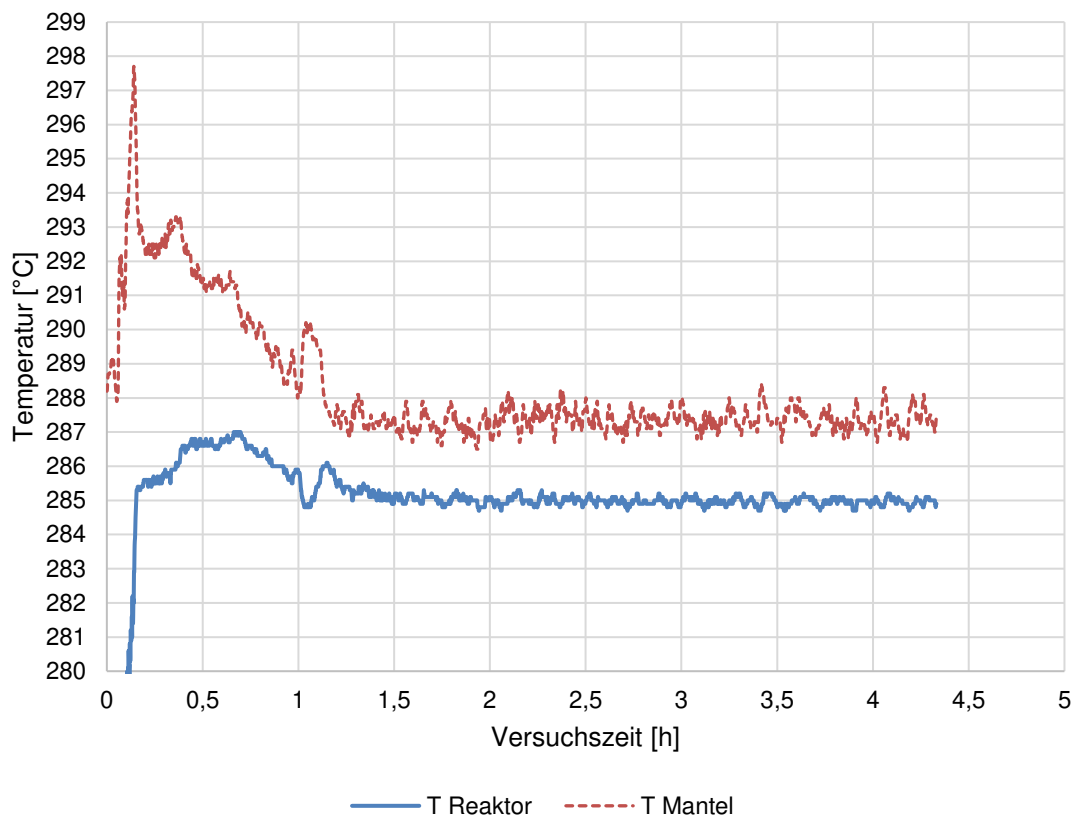


Abbildung 19: Verläufe der Reaktortemperatur und der Manteltemperatur über die Versuchszeit von Probe H5_9

5.2 Stationäres Verhalten des Reaktionssystems und Stabilität

In diesem Kapitel wird die beschriebene Versuchsdurchführung auf die Einstellung eines stationären und stabilen Betriebspunktes untersucht. Bei der Versuchsdurchführung wurde, wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, nach Erreichen der eingestellten Temperatur und des Drucks, für eine Stunde ein Vorlauf durchgeführt unter der Annahme, dass sich nach Ablauf dieser Stunde ein stabiler Punkt eingestellt hat.

Im Zuge der Versuche wurde eine Versuchsreihe mit einer stündlichen Probennahme durchgeführt, um auch das kurzzeitliche Verhalten des Systems untersuchen zu können. In Abbildung 20 und Abbildung 21 findet sich eine Darstellung des Umsatzes und der Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan bezogen auf die Versuchszeit. In Abbildung 20 sieht man anhand der Trendlinie (punktierte Linie), dass sich der Umsatz ungefähr konstant verhält. Für die Selektivität hingegen zeigt sich ein starker Anstieg nach dem Vorversuch (erster Messpunkt bei einer Stunde). Danach nehmen die Selektivitäten im Trend leicht ab, pendeln sich aber auf

einem höheren Niveau als im Vorversuch ein. Dies wird aufgrund der abnehmenden Steigung zwischen Stunde 3 und 4 im Vergleich zu Stunde 2 bis 3 angenommen. Aus diesen Verläufen kann konkludiert werden, dass sich der stationäre Punkt wahrscheinlich zwischen der ersten und zweiten Stunde Versuchszeit einstellt. Aufgrund der Einsparung von Chemikalien und um Versuchszeit bzw. die Anlagenverfügbarkeit zu erhöhen, wird jedoch die Vorlaufzeit von einer Stunde beibehalten.

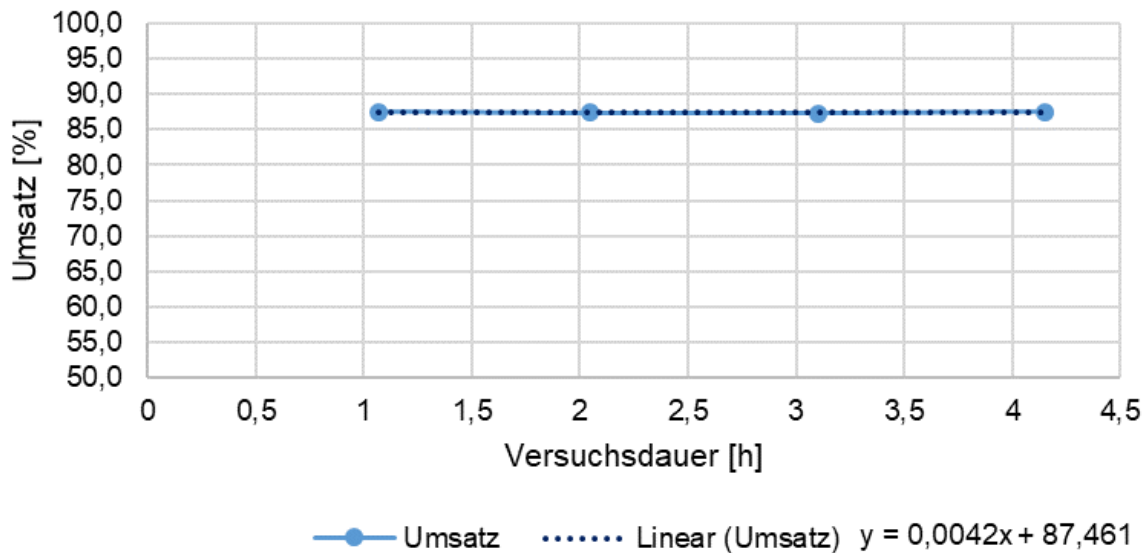


Abbildung 20: Verlauf des Umsatzes bei stündlicher Probennahme, sowie die strichlierte Trendlinie für den Umsatz

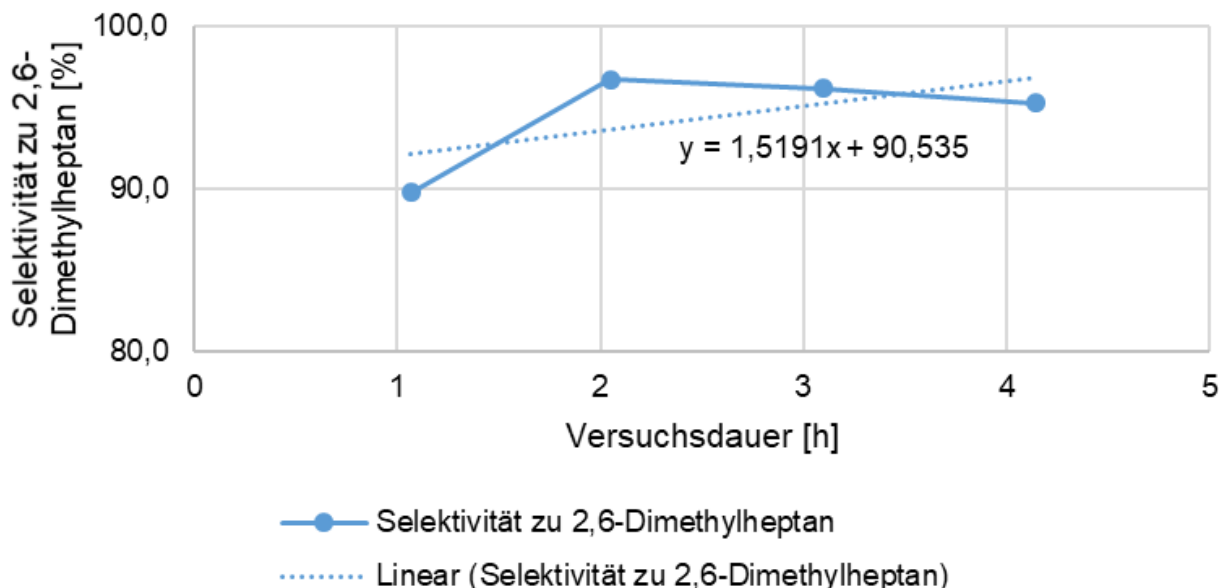


Abbildung 21: Verlauf der Selektivität bei stündlicher Probennahme mit zugehörigen punktierten Regressionsgerade

Stabilität des Systems

In diesem Abschnitt wird die Reaktion des Systems auf Schwankungen der Systemparameter untersucht (vor allem auf eine Schwankung des Drucks). Während eines Versuchs (H5_35) fiel die Druckluftversorgung aus. Mithilfe der Druckluft wird das Druckhalteventil der Anlage geschlossen, deshalb ist es aufgrund des Ausfalls zu einem starken Rückgang des Reaktordrucks bis auf 4,4 bar gekommen (vgl. Abbildung 22).

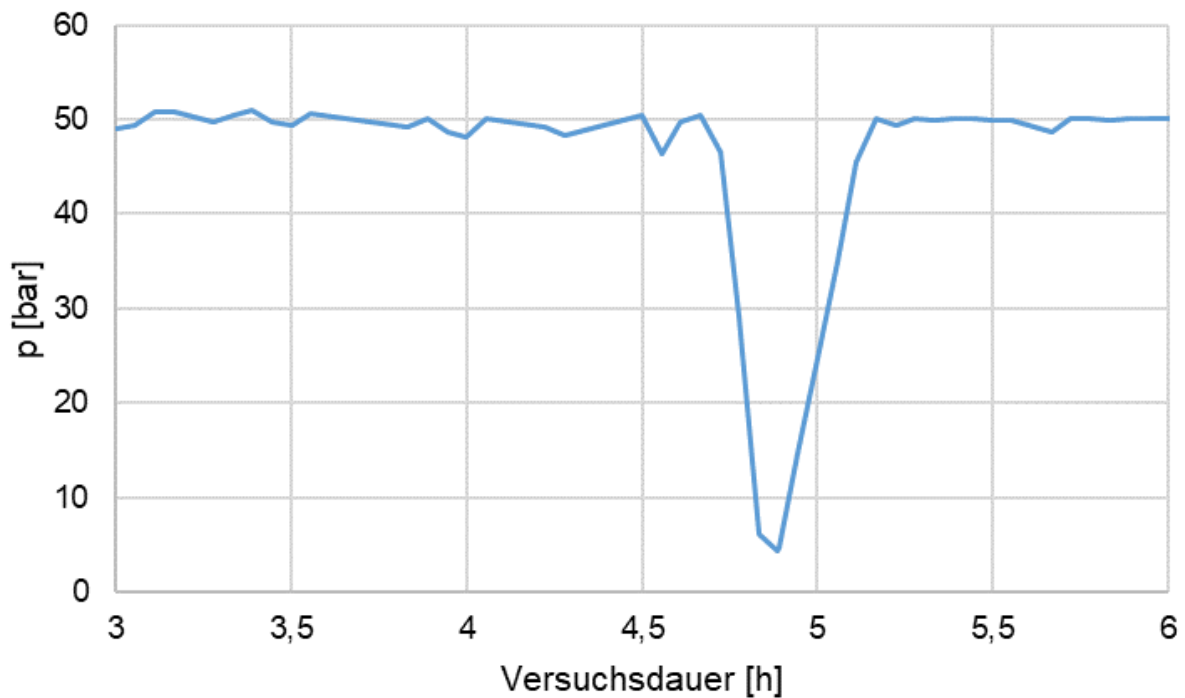


Abbildung 22: Verlauf des Reaktor drucks beim Ausfall der Druckluft

Die Auswirkung dieses starken Druckabfalls kann anhand von Abbildung 23 und Abbildung 24 abgelesen werden (rot eingekreister Datenpunkt). Trotz des starken Druckabfalls von ungefähr 45 bar, kommt es nur zu einer Selektivitätseinbuße von ungefähr 7%. Für den Umsatz kann aus Abbildung 24 keine Abweichung zur punktierten Trendlinie festgestellt werden. Da unter normalen Versuchsbedingungen derartig große Druckabweichungen auszuschließen sind und auch die anderen Parameter nur marginal schwanken können, ist von einer stabilen Betriebsführung auszugehen.

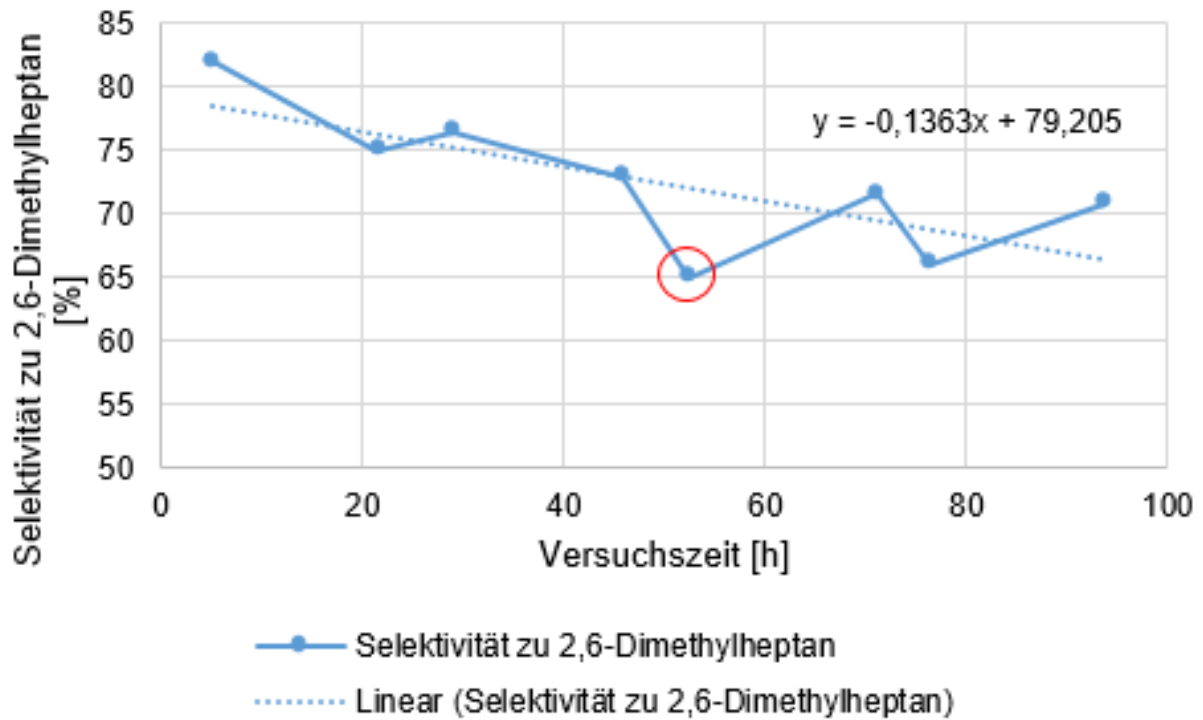


Abbildung 23: Verlauf der Selektivität in der Langzeitversuchsreihe mit H5E, Versuch mit Druckluftausfall wurde zur Hervorhebung eingekreist

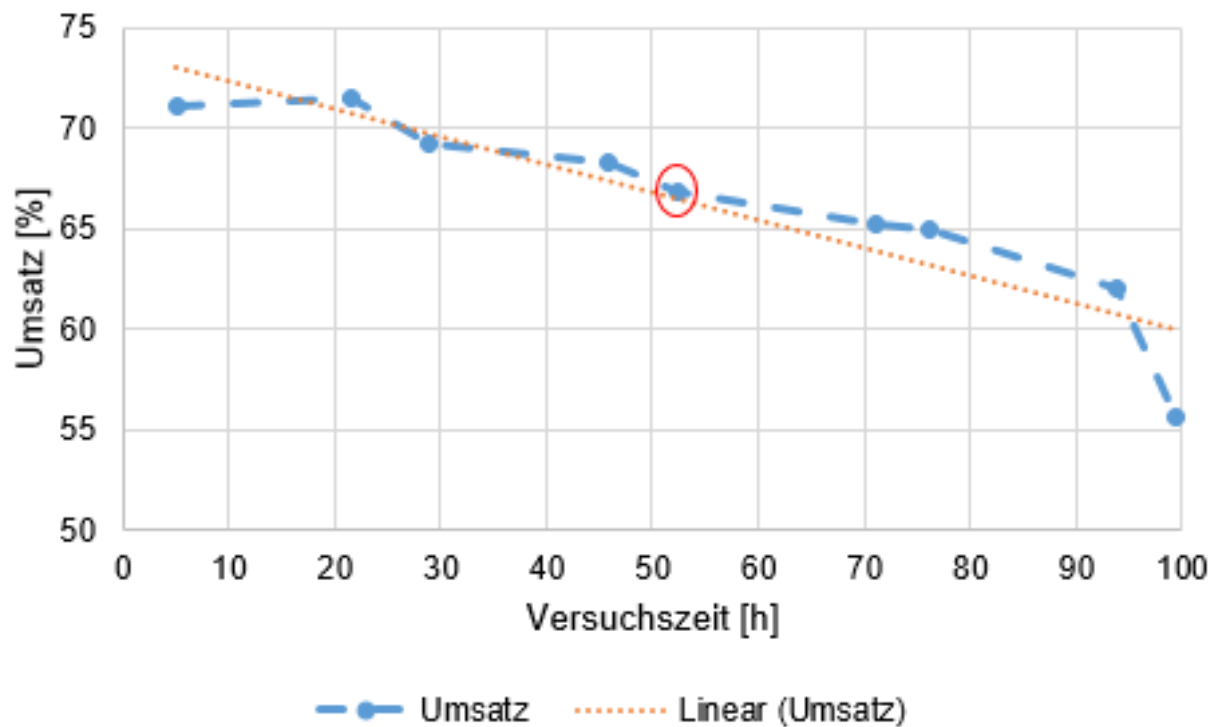


Abbildung 24: Einfluss des Druckabfalls auf den Umsatz im Vergleich der Versuche in der Langzeitversuchsreihe mit H5E

5.3 Versuchsplanung mittels H5E

Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit beschrieben, dient die statistische Versuchsplanung dazu, den Einfluss der Systemparameter auf das System bzw. auf definierte Zielgrößen zu beschreiben. In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuchsplanungsreihen und Erweiterungen erläutert, die Ergebnisse angeführt sowie im Anschluss diskutiert. An der Versuchsanlage sind vier Parameter einstellbar: Die Reaktortemperatur T_R , der Reaktordruck p_R , die Katalysatorbelastung B (Stoffmengenstrom an Eduktzufuhr bezogen auf die Katalysatormasse) und der H_2 -Überschuss λ . Im Vorfeld der Versuchsplanung wurden einige Orientierungsversuche durchgeführt, um ein erstes Gefühl für die Reaktion zu bekommen. Dabei wurde qualitativ festgestellt, dass bei 325°C ein großer Anteil des Edukts über die Gasphase verloren geht. Dies wurde dadurch ersichtlich, dass bei 325°C die Flüssigausbeute nur bei etwa 50% lag, bei 300°C jedoch wurde eine Flüssigkeitsausbeute von über 100% erzielt. Um im Untersuchungsbereich keinen Verlust der Flüssigphase zu erleiden, wurde deshalb der Temperaturbereich in einem 15°C Intervall um 300°C gewählt. Der Einfluss des Reaktordrucks wurde als nicht derartig signifikant erachtet und deshalb während der Versuchsplanung auf 50 bar konstant gehalten. Dies wurde aufgrund den Beobachtungen aus den zeitlich vorher durchgeführten Orientierungsversuchen entschieden. Die Versuche für die Versuchsplanung werden mit dem Edukt H5E, bestehend aus 2,6-Dimethyl-4-heptanon und 4,6-Dimethyl-2-heptanon, durchgeführt (für die genaue Zusammensetzung und die Stoffdaten von H5E siehe Kapitel 4.4). Tabelle 5 fasst die Versuchsparameter mit den eingestellten Stufen zusammen. Im weiteren Verlauf wird mehrmals von Centerpoints bzw. Centerpointbedingungen gesprochen. Diese beschreiben die Mitte des entstehenden Versuchsraumes (vgl. Abbildung 10), das heißt für die gewählten Parameter eine Temperatur T_R von 300 °C, eine Katalysatorbelastung B von 50 mmol/(g*h) und einen 2,5-fachen Wasserstoffüberschuss λ .

Tabelle 5: Zusammenfassung der Versuchsparameter für die Versuchsplanung

Versuchsparameter				
Parameter	Symbol	Einheit	Minimum (-)	Maximum (+)
Reaktortemperatur	T_R	[°C]	285	315
Katalysatorbelastung	B	[mmol/(g*h)]	40	60
Wasserstoffüberschuss	λ	[-]	1	4
Reaktordruck	p_R	[bar]	50	

5.3.1 Faktorielle Versuchsplanungsreihe 1 (VP1)

In der Versuchsplanung wird zunächst ein faktorieller Versuchsplan unter Zuhilfenahme der Software Design Expert 12 erstellt. Die Parameter sind dabei, wie bereits oben erwähnt, die Reaktortemperatur, die Katalysatorbelastung und der H_2 -Überschuss. Als Zielgrößen werden die Flüssigkeitsausbeute, der Anteil der leichten (organischen) Phase im Produkt, der Umsatz

an H5E, die Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol und die Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan betrachtet. Abbildung 25 zeigt die einstellbaren Eingangsgrößen und die ausgewerteten Ergebnisgrößen. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse für gewählten Zielgrößen dargelegt und im Anschluss diskutiert.

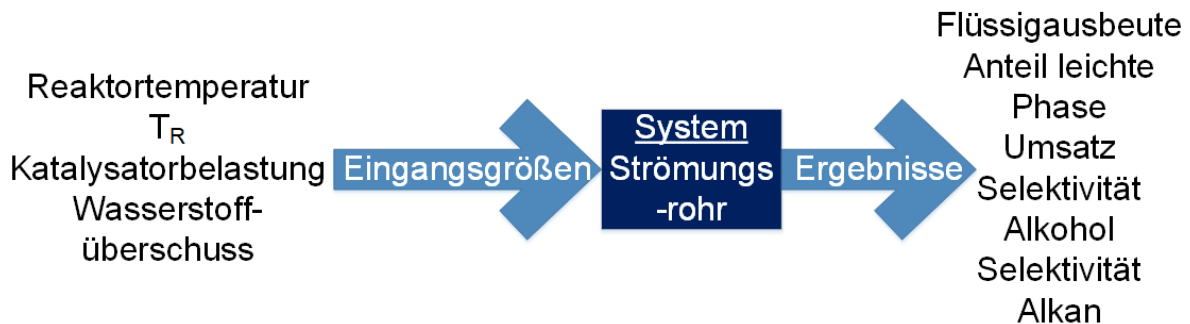


Abbildung 25: Grafische Darstellung des Versuchssystems vgl. Abbildung 8

5.3.1.1 Ergebnisdarstellung Versuchsplanungsreihe 1

In diesem Unterkapitel wird auf die Analyse der Zielgrößen für die Versuchsplanungsreihe 1 (VP1) eingegangen. Dabei ist zu beachten, dass die Selektivitäten lediglich zum Alkan bzw. Alkohol von 2,6-Dimethyl-4-heptanon berechnet werden.

Die Flüssigausbeuten liegen in einem Bereich von 102-107%. Im untersuchten Parameterbereich zeigt sich nur ein äußerst unsicheres Korrelationsergebnis mit einem Regressionskoeffizienten (R^2) von lediglich 0,09. Da für eine statistisch gesicherte Aussage zumindest 80 % wünschenswert wären, wird in diesem Teil auf eine Beschreibung der Einflüsse der Parameter auf das System verzichtet.

Beim Anteil der leichten Phase ist ebenfalls ein ähnliches Problem zu beobachten. Die Ergebnisse liegen über den Parameterbereich in einer Spanne von circa 3 % und machen aufgrund von bereits kleinen Streuungseinflüssen eine mathematische Beschreibung wenig sinnvoll.

Zwar waren die Korrelationen für die Selektivitäten bereits höher, doch kann auch hier kein gesichertes mathematisches Modell gefunden werden.

Die Versuchsplanungsreihe 1 zeigt jedoch bei der Auswertung für die Ergebnisgröße Umsatz ein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Streuungen in den Ergebnissen sind hierbei im Vergleich zu den vorher genannten Größen marginal und deshalb kann der Einfluss des Umsatzes statistisch gesichert beschrieben werden ($R^2= 90 \%$). Für den Umsatz zeigt sich, dass bei Steigerung der Temperatur der Umsatz ebenfalls ansteigt (siehe Abbildung 26). Des Weiteren sinkt bei Erhöhung der Katalysatorbelastung der Umsatz. Bei vergleichender Betrachtung der einzelnen Bilder in Abbildung 26 kann von links nach rechts eine Abnahme des Umsatzes

beobachtet werden, die zeigt, dass sich für einen höheren Wasserstoffüberschuss der Umsatz ebenfalls verringert.

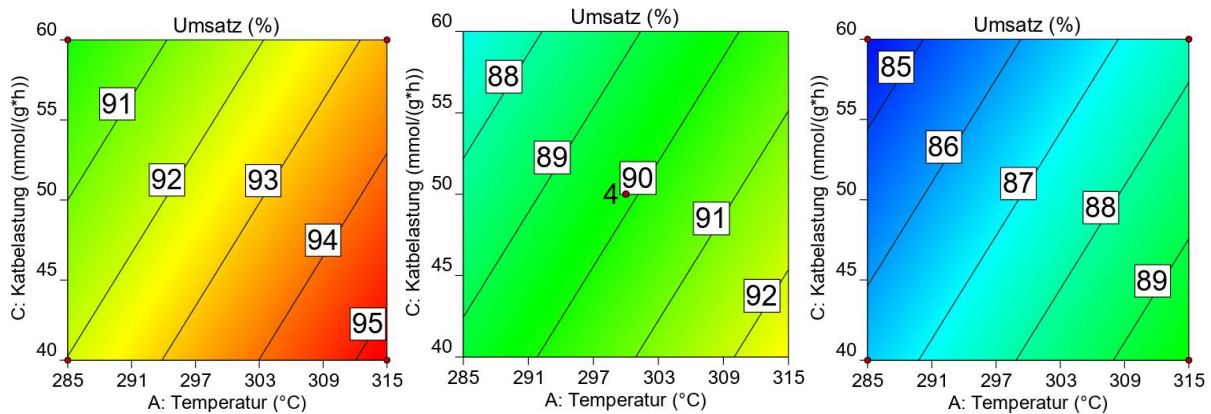


Abbildung 26: Umsatz in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts) in VP1

5.3.1.2 Diskussion VP1

Für die VP1 konnte lediglich der Umsatz statistisch gesichert dargestellt werden. Der temperaturbedingte Anstieg des Umsatzes liegt dabei an einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung. Die Abnahme des Umsatzes bei Steigerung der Katalysatorbelastung erklärt sich durch eine Verringerung der Verweilzeit der Edukte im Reaktor. Entgegen der Vermutung, dass ein hoher Wasserstoffstrom den Reaktionsumsatz begünstigen müsste, scheint die Abnahme des Umsatzes mit Erhöhung des Wasserstoffüberschusses mehr über die Verweilzeit erklärbar. So kommt es bei Steigerung des H₂-Überschusses zu einer Verkürzung der Verweilzeit und zu einer Verminderung im Umsatz.

In der vorangegangenen Ergebnisdarstellung der VP1 Versuche wurden alle übrigen Zielgrößen aufgrund von mangelnder statistischer Korrelation nicht besprochen. Es können mehrere Gründe dafür verantwortlich sein. Durch minimale Abweichungen in der Prozessdurchführung kann es bereits zu kleinen Abweichungen kommen. Da aber die Unterschiede in den Zielgrößen teilweise nicht unbeträchtlich sind, liegt der wahre Grund wahrscheinlich an einer Deaktivierung des Katalysators, dies kann sehr gut bei genauer Betrachtung der Versuchsplanungsreihe 1 gesehen werden. (siehe Tabelle 22 im Anhang). Einerseits kommt es durch die unterschiedlichen Stufen der Parameter zu Unterschieden zwischen den Zielgrößen, aber andererseits wurden, um Werte in der Mitte des Versuchsgebietes zu bekommen im Laufe der Versuchsreihe mehrere Centerpointversuche durchgeführt. Abbildung 27 zeigt eine Darstellung der Umsätze der Centerpoints aufgetragen auf der Ordinate gegen die Zeit auf der Abszisse. Innerhalb dieses auf die Katalysatoranwendungszeit marginalen Zeitraums von ungefähr 40 Betriebsstunden kommt es bereits zu einer Einbuße der Selektivität um ungefähr 4 %. Dieser Umstand erklärt, warum es innerhalb der VP1 Schwierigkeiten gibt, eine korrelierende Systemgleichung zu finden.

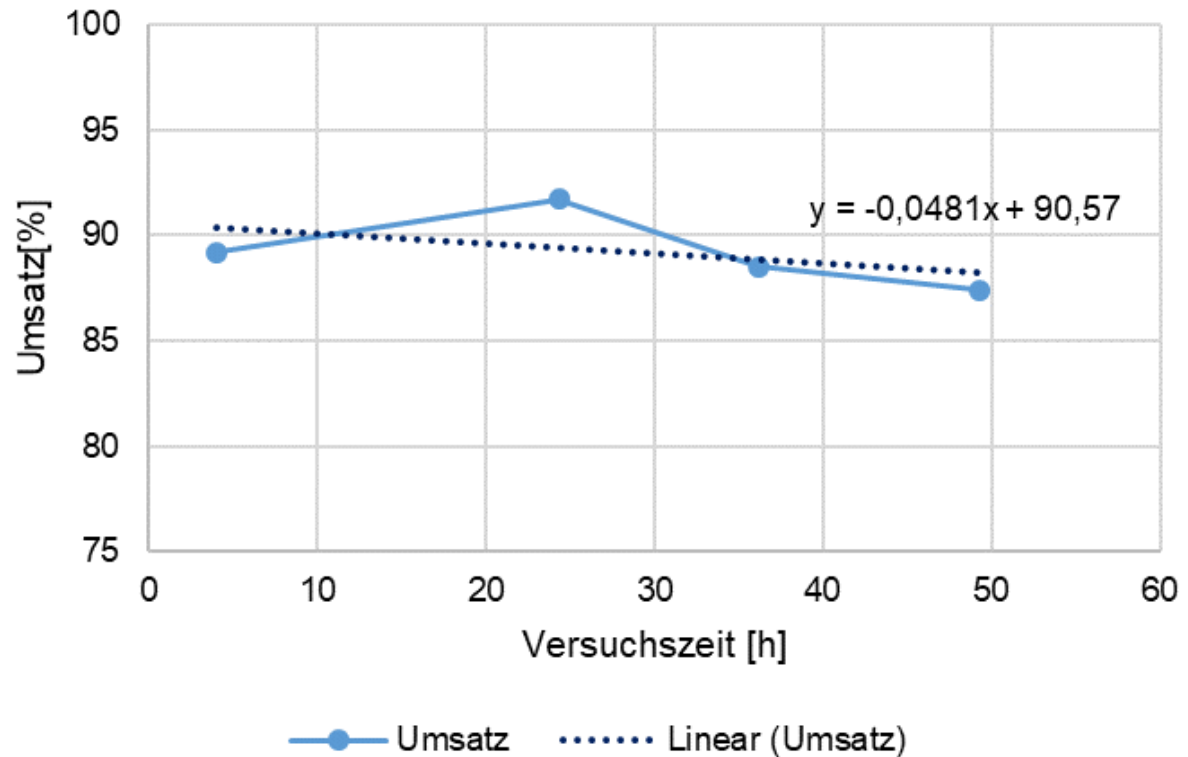


Abbildung 27: Abnahme des Umsatzes der Centerpointversuche in VP1

Bei der Auswertung der Versuchsplanungsreihe 1 konnte anhand der durchgeführten Centerpoints, wie oben erwähnt, eine Abnahme der Katalysatoraktivität beobachtet werden. Diese Abnahme führt zu Schwierigkeiten in der Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen der besagten Reihe und wirkt sich in den vorher beschriebenen mangelnden Korrelationen aus. Um Trends ableiten und eine Aussage treffen zu können, ob Effekte auf die Zielgrößen der Abnahme der Aktivität oder der Variation der Parameter geschuldet sind, wurde beschlossen eine erneute Versuchsplanungsreihe mit H5E durchzuführen. Dabei wurden einerseits die gleichen Parameterbereiche gewählt und andererseits die Versuche in derselben Reihenfolge, wie die Versuche in VP1 durchgeführt. Dies soll eine optimale Vergleichsmöglichkeit bieten.

5.3.2 Faktorielle Versuchsplanungsreihe 2 (VP2)

Die Versuchsplanungsreihe 2 soll als Zusatz und Vergleich zur VP1 verwendet werden. Deshalb wurde die Versuchsdurchführung gleich ausgeführt (vgl. Kapitel 4.3) um eine maximale Vergleichbarkeit zu gewährleisten. In den folgenden Unterkapiteln werden die erreichten Ergebnisse für die VP2 angeführt und auf ihre Aussage überprüft. Im unmittelbaren Anschluss daran folgt eine kurze Diskussion der erlangten Ergebnisse.

5.3.2.1 Ergebnisdarstellung VP2

Die Werte für Flüssigausbeute liegen im gewählten Parameterbereich zwischen 98 und 104 % und korrelierten statistisch gesehen kaum. Dies erklärt sich aufgrund des geringen Intervalls

zwischen den Ergebnissen. Mathematisch gesehen wirken sich in diesem Intervall kleinste Fehler bereits massiv auf die Genauigkeit der linearen Approximation aus. Aus diesem Grund lässt sich mit getroffenem Modell nur eine statistisch unsichere Aussage zur Flüssigkeitsausbeute treffen. Dennoch sollen die Ergebnisse als Trends Beachtung finden. Es zeigt sich bei Steigerung der Reaktortemperatur eine Abnahme der Flüssigausbeute, welche mit den in den Vorversuchen getroffenen Beobachtungen korreliert. Darüber hinaus kann, sowohl bei Erhöhung der Katalysatorbelastung, als auch bei Erhöhung des Wasserstoffüberschusses, ein negativer Effekt auf das Ergebnis der Flüssigausbeute attestiert werden.

Im Gegensatz zu VP1 lässt sich für den Anteil an leichter Phase mithilfe des gewählten Modells eine Aussage treffen. Aus Abbildung 28 kann abgelesen werden, dass der Anteil der organischen Phase im Produktgemisch mit steigendem H_2 -Überschuss zunimmt. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass eine steigende Katalysatorbelastung sich ebenfalls positiv auf die Menge der leichten Phase im Gemisch auswirkt. Die Temperatur wirkt diesem Trend entgegen. Die steigende Temperatur hat einen negativen Einfluss auf den Anteil der leichten Phase.

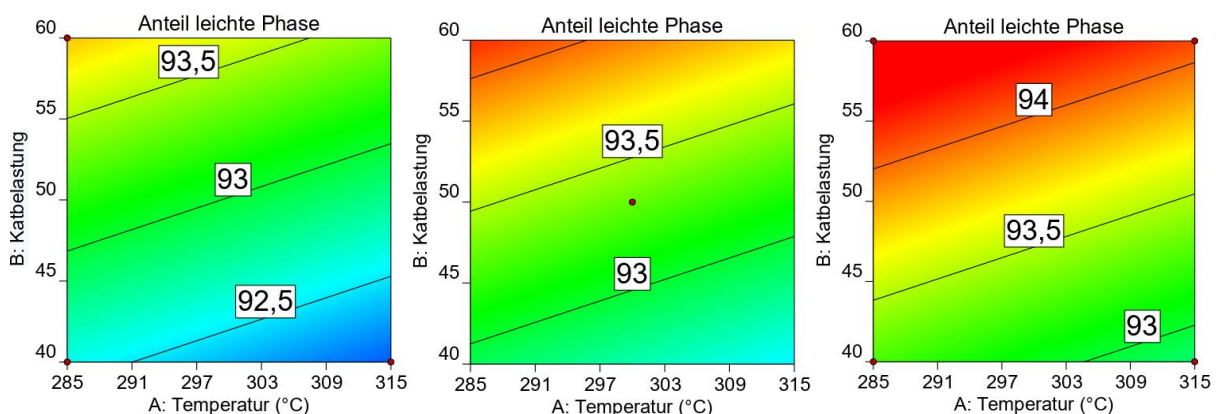


Abbildung 28: Anteil der leichten Phase in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H_2 Überschuss von 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)

Ebenso wie die Flüssigausbeute und der Anteil der leichten Phase wurde das System bei Veränderung der Parameter auf den Umsatz untersucht. Unter Betrachtung der Abbildung 29 können die Trends im Umsatzverhalten abgelesen werden, hierbei wird von links nach rechts in der Bildfolge der Wasserstoffüberschuss erhöht. Der Einfluss der Reaktortemperatur zeigt bei Ansteigen der Temperatur abfallendes Umsatzverhalten. Entgegen der Erwartung hat die Temperatur mit 0,17 % Beitrag zum Umsatz nur geringen Einfluss. Weiters ist ein negativer Effekt auf den Umsatz bei Ansteigen der Katalysatorbelastung zu beobachten. Für eine Erhöhung des Wasserstoffüberschusses zeigt sich ebenfalls ein negativer Effekt auf das Umsatzverhalten, dies kann anhand der Abnahme der Umsatzzahlen in der Bilderserie von links nach rechts abgelesen werden.

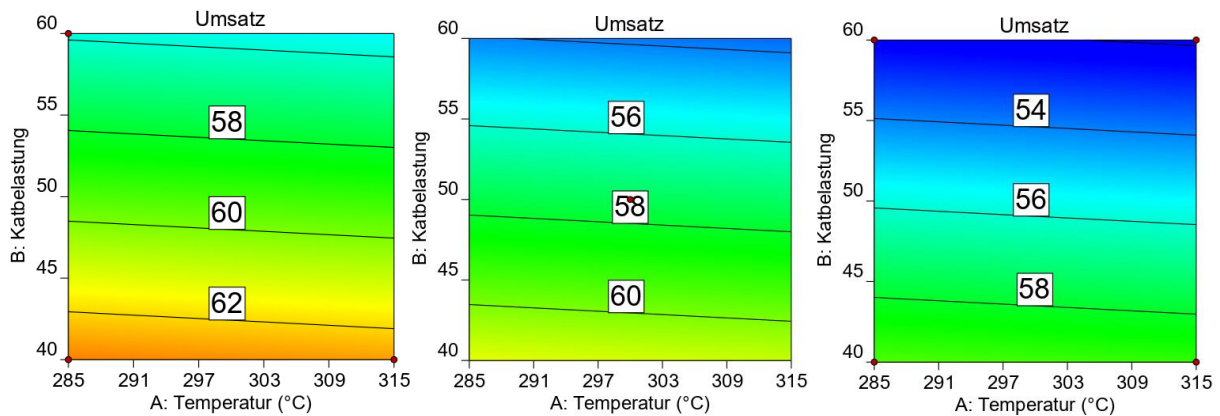


Abbildung 29: Umsatz in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)

Die Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan bezieht das Entstehen von 2,6-Dimethylheptan auf den Umsatz des mit dem Edukt zugeführten Ketons (2,6-Dimethylheptan-4-on). Für die Selektivität kann aus Abbildung 30 entnommen werden, dass eine Steigerung der Temperatur eine Verminderung der Selektivität zu Folge hat. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Katalysatorbelastung zu einem Ansteigen und eine Erhöhung des Wasserstoffüberschusses ebenfalls zu einer Steigerung der Selektivität. Im Vergleich zum Temperatureinfluss und H₂-Überschuss hat die Katalysatorbelastung einen untergeordneten Einfluss auf die Selektivität. Dies kann daran gesehen werden, dass die Selektivitätslinien sehr steil sind und deshalb für ein Erreichen der nächsten Linie der Wert der Katalysatorbelastung auf einen Wert weit außerhalb des Bildbereichs ansteigen müsste.

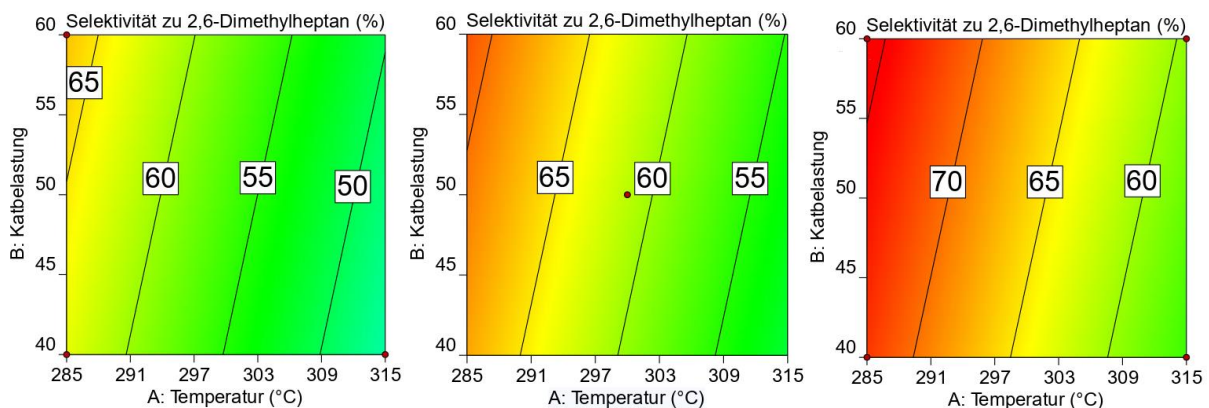


Abbildung 30: Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)

Die Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol beschreibt die Produktion von 2,6-Dimethyl-4-heptanol bezogen auf den Umsatz von 2,6-Dimethyl-4-heptanon. Für die Testsubstanz H5E wurden bei der Hydrodeoxygenierung im ausgewählten Parameterbereich

keine Alkohole als Zwischenprodukt gebildet. Aus diesem Grund ist keine qualitative Einschätzung mithilfe der faktoriellen Versuchsplanung möglich.

5.3.2.2 Diskussion VP2

In diesem Teil werden die beschriebenen Ergebnisse der Versuchsplanungsreihe 2 verknüpft und diskutiert.

Für die Flüssigausbeute ist wiederum die Beschreibung des Einflusses der Parameter schwierig, da die Flüssigausbeute in einem sehr kleinen Intervall liegt. Dennoch wurden die globalen Trends beschrieben. Mit der Temperatur wurde eine Abnahme der Flüssigausbeute konstatiert. Eine starke Abnahme der Flüssigausbeute konnte auch in den Vorversuchen beobachtet werden. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer Erhöhung der Methanbildung. Dieses Methan geht über die Gasphase verloren, was sich in einer Abnahme der flüssigen Phase niederschlägt. Dieses Verhalten korreliert mit den in den Vorversuchen getroffenen Beobachtungen.

Die Trends des Anteils leichter Phase lassen sich folgend erklären. Der Anteil an leichter Phase nimmt bei Steigerung des Wasserstoffüberschusses zu, da es zu einer Senkung des Umsatzes und dementsprechend zu weniger Bildung von Wasser als Reaktionsprodukt kommt. Aufgrund des geringeren Umsatzes steigt der Anteil an Edukt im Produkt und deshalb bleibt die Menge an organischer leichter Phase hoch. Die Erhöhung der Menge an leichter Phase mit Steigerung der Katalysatorbelastung erklärt sich durch eine damit einhergehende Erhöhung der Eduktmenge. In Kombination mit einer Reduktion der Verweilzeit und dadurch ausgelösten Minderung des Umsatzes kommt es zu einem Anstieg der leichten Phase. Bei Steigerung der Temperatur konnte eine Abnahme der leichten Phase postuliert werden. Dies lässt sich durch die in den Vorversuchen getroffene Beobachtung verifizieren, denn bei höheren Temperaturen konnte hierbei eine geringere Flüssigausbeute erreicht werden. Außerdem kommt es bei höheren Temperaturen zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und daraus resultierend des Umsatzes. Mehr Umsatz bringt mehr Produktion von Wasser mit sich. Da dieses Wasser in der schweren Phase des Produkts anfällt, sinkt der Anteil an leichter Phase mit der Temperatur.

Im Umsatzverhalten konnte eine Abnahme mit Zunahme der Temperatur festgestellt werden. Bei chemischen Reaktionen konkurrieren je nach Reaktion die Einstellung des Gleichgewichts oder die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Abnahme wäre möglicherweise durch Betrachtung des Gleichgewichts erklärbar. Die Reaktion der Hydrodeoxygenierung ist exotherm, eine Erhöhung der Temperatur wirkt nach dem Prinzip von Le Chatelier der Bildung der Produkte und somit dem Umsatz entgegen. Bei einer Simulation des Gleichgewichtsumsatzes in Aspen Plus für unterschiedliche Temperaturen kommt man aber zum Schluss, dass eine Steigerung der Temperatur nichts am Reaktionssystem ändert. Diesen Thesen folgend scheint der beschriebene Trend nicht plausibel. Wahrscheinlicher ist ein Anstieg des Umsatzes mit der Temperatur. Dies lässt sich auch mit dem Anteil an leichter Phase verknüpfen. Der Anteil an

leichter Phase ist nämlich für die Versuchsreihen immer gegenläufig zum Umsatz. Das heißt bei einem Abfallen des Anteils der leichten Phase muss der Umsatz steigen. Der Grund für die falsche Darstellung des Temperatureinflusses auf das Umsatzverhalten ist auf das Scheitern eines Versuchs der Versuchsplanung mit hoher Temperatur zurückzuführen. Folglich kann der Temperatureinfluss nicht richtig abgebildet werden. Mit steigender Katalysatorbelastung konnte gezeigt werden, dass der Umsatz abnimmt. Dies lässt sich mit der Struktur bzw. Aktivität des Katalysators erklären. Die aktiven Zentren sind nämlich im Idealfall über den zeitlichen Verlauf konstant. Im realen Fall sogar abnehmend (siehe Kapitel 3.4.2). Um alles umsetzen zu können, muss für jedes Eduktmolekül ein aktives Zentrum zur Verfügung stehen, mit Ansteigen der Katalysatorbelastung sinkt die Verweilzeit im Reaktor und die Wahrscheinlichkeit, dass nicht alle aktiven Zentren belegt sind. Die Abnahme des Umsatzes mit dem steigenden Wasserstoffüberschuss kann ebenfalls mit der Verweilzeitthese erklärt werden.

Für die Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan konnte gezeigt werden, dass die Steigerung der Parameter Temperatur, Katalysatorbelastung und H₂-Überschuss einerseits einen Rückgang für die Temperatur und andererseits einen minimalen Anstieg durch die Katalysatorbelastung und den Wasserstoffüberschuss mit sich bringt. Der temperaturbedingte Abfall der Selektivität zu besagtem Zielalkan erklärt sich dadurch, dass es zur Bildung von anderen Produkten kommt. Unter anderem ist hierfür die Methanbildung bei hohen Temperaturen hervorzuheben, welche bei Temperaturen von 325 °C nachgewiesen werden konnte. Methan wird als Begleitprodukt des Hydrocrackings frei. Ein weiterer Grund könnte sein, dass durch die höheren Temperaturen andere Reaktionswege aktiv werden und somit andere Produkte entstehen. Dies kann auch durch die Abnahme des Umsatzes mit Erhöhung der Temperatur untermauert werden, denn definitionsbedingt sinkt die Selektivität bei Erhöhung des Umsatzes der Bezugskomponente. Eine Erhöhung der Produktanzahl kann anhand der gaschromatographischen Daten gesehen werden. Während das FID für H5_42 (285 °C) 30 Peaks detektiert hat, wurden bei H5_43 33 Peaks erkannt, die zusätzlichen Peaks sind auch in Abbildung 31 ersichtlich. Andererseits steigt die Selektivität für die Katalysatorbelastung, da es hierbei zu einer Verminderung der umgesetzten Ketone sowie geringfügig mehr Produktbildung kommt. Selbiges gilt für den positiven Trend für den Wasserstoffüberschuss. Dies kann auch aus den GC Spektren Overlays in Abbildung 32 und Abbildung 33 abgelesen werden. Man sieht, dass für die höhere Katalysatorbelastung und den höheren Wasserstoffüberschuss sowohl mehr 2,6-Dimethylheptan (Retentionszeit circa 4,4 Minuten) als auch mehr Edukt 2,6-Dimethyl-4-heptanon (Peak bei ungefähr 11 Minuten Retentionszeit) vorhanden ist. Dies erklärt eine Erhöhung der Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan.

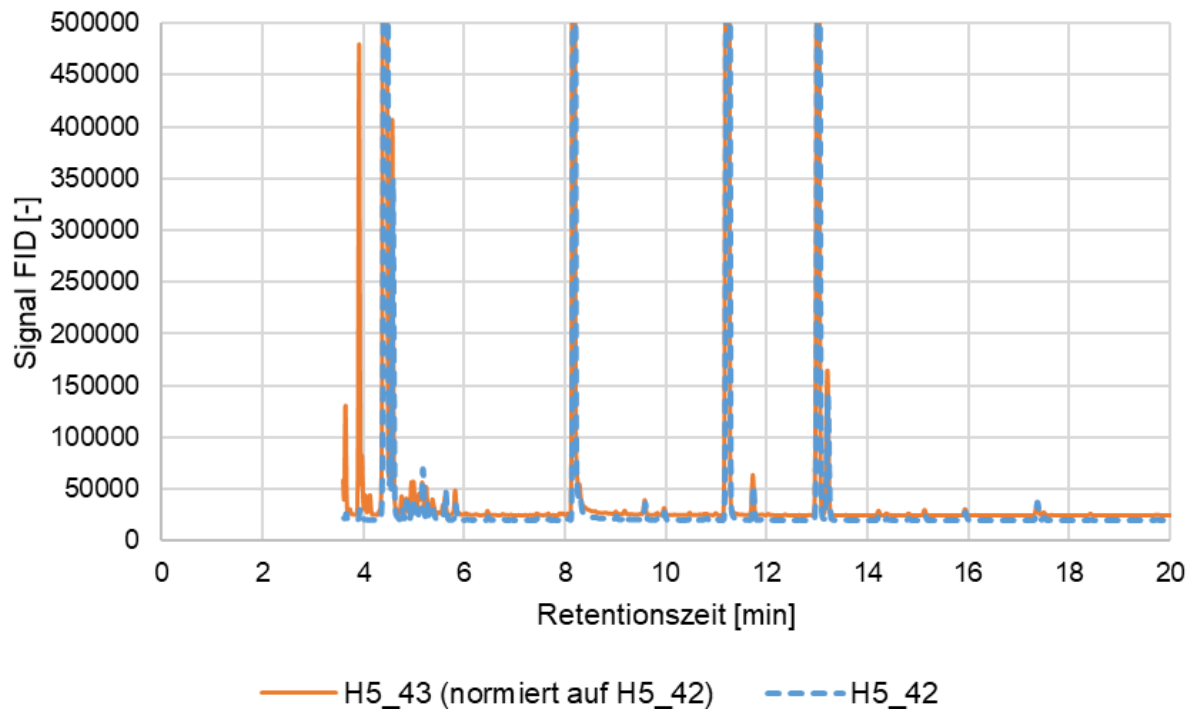


Abbildung 31: Overlay von Versuchsplanungsversuchen mit unterschiedlichen Temperaturen

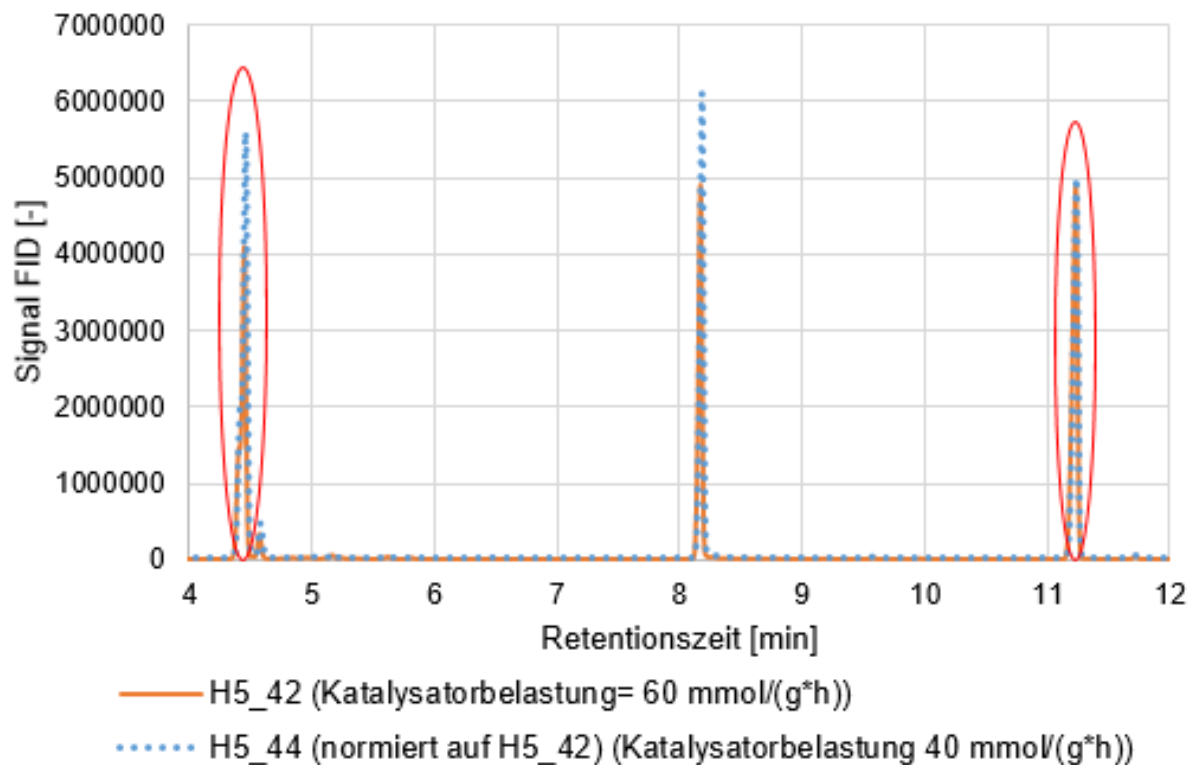


Abbildung 32: Overlay von Versuchsplanungsversuchen mit unterschiedlicher Katalysatorbelastung

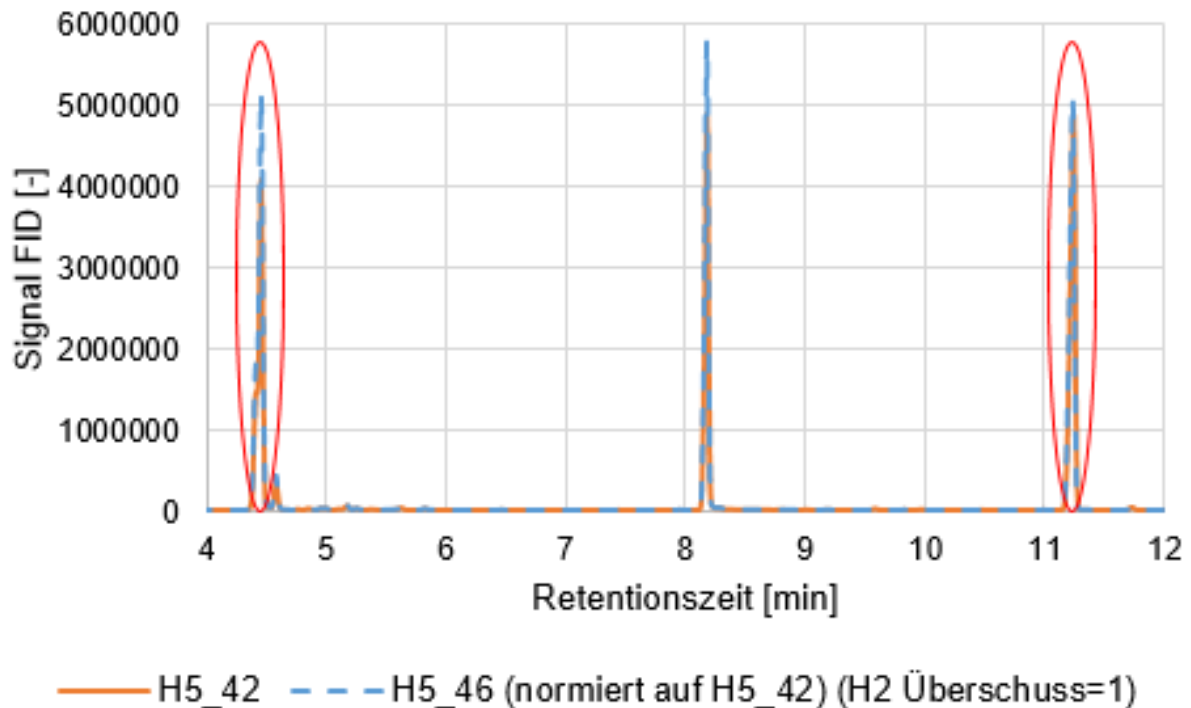


Abbildung 33: Overlay von Versuchsplanungsversuchen mit unterschiedlichem Wasserstoffüberschuss

Für die Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol konnte innerhalb der durchgeführten Versuchsplanungsreihen kein Ergebnis erreicht werden. Dies liegt daran, dass der Umsatz stets sehr hoch war und die Ketonverbindungen in Alkane umgewandelt wurden, sodass keine Auswertung für Alkoholverbindungen erfolgen konnte.

Da die Auswertung der Flüssigausbeute noch nicht gesichert stattfinden und im gewählten Parameterbereich auch keine Beschreibung der Selektivität Alkohol gemacht werden konnte, wurde beschlossen den Versuchsbereich auf ein Central Composite Design auszuweiten, um besagte Effekte eventuell näher ergründen bzw. beschreiben und die bereits beschriebenen Trends bestätigen zu können.

5.3.3 Erweiterung des Modells auf CCD

Die Ergebnisse der Versuchsplanungen liegen im gewählten Parameterbereich oft sehr nahe beieinander. Aufgrund dessen ist die mathematische Beschreibung teilweise schwierig bzw. unzureichend. Die Erweiterung auf ein Central Composite Design ermöglicht die Beschreibung von quadratischen Einflüssen der Parameter auf das System und weitet den Versuchsbereich aus (siehe dazu in Kapitel 3.5.2 Abbildung 10). Es wurde ein Verlängerungsfaktor von 1,52465 angewendet. Dieser Faktor wurde von der Software vorgeschlagen. Vom Centerpoint aus ((300°C, 50 mmol/(g*h) und ein H₂-Überschuss von 2,5) wird das eigentliche Intervall (15°C, 10 mmol/(g*h) und H₂ Überschuss von 1,5) mit dem genannten Verlängerungsfaktor

multipliziert. Tabelle 6 zeigt die entstehenden Stufen durch Erweiterung auf das Central Composite Design.

Tabelle 6: Minimale und maximale Werte der Parameter aufgrund CCD Erweiterung

Versuchsparameter				
Parameter	Symbol	Einheit	Minimum (-)	Maximum (+)
Reaktortemperatur	T_R	[°C]	277,1	322,9
Katalysatorbelastung	B	[mmol/(g*h)]	34,8	65,2
Wasserstoffüberschuss	λ	[-]	0,21	4,78
Reaktordruck	p_R	[bar]	50	

Im folgenden Abschnitt werden die Trends bei Erweiterung des Parameterbereichs angeführt und diskutiert.

5.3.3.1 Ergebnisdarstellung des Central Composite Designs

Für das CCD kann für die Flüssigausbeute eine Abnahme bei steigender Temperatur attestiert werden. Unter den betrachteten Parametern wirkt sich die Temperatur am meisten auf die Flüssigausbeute aus. Für den Punkt mit 322,9°C ist bereits ein Rückgang auf 92% zu beobachten, während bei 277,1°C noch 103% als Ergebnis vorzuweisen sind. Für die Katalysatorbelastung sowie den Wasserstoffüberschuss zeigt sich ebenfalls ein negativer Einfluss auf die Flüssigausbeute bei Anstieg der Parameter.

Für den Anteil an leichter Phase zeigen sich ähnliche Trends wie in Kapitel 5.3.2.1 beschrieben. Bei Anstieg der Temperatur kommt es zu einem Rückgang des Anteils der leichten Phase. Weiters kann bei Betrachtung der Abbildung 34 der positive Einfluss einer steigenden Katalysatorbelastung auf die Menge an leichter Phase abgelesen werden. Für den H₂-Überschuss bestätigt sich auch im CCD, dessen positiver Effekt auf die leichte Phase.

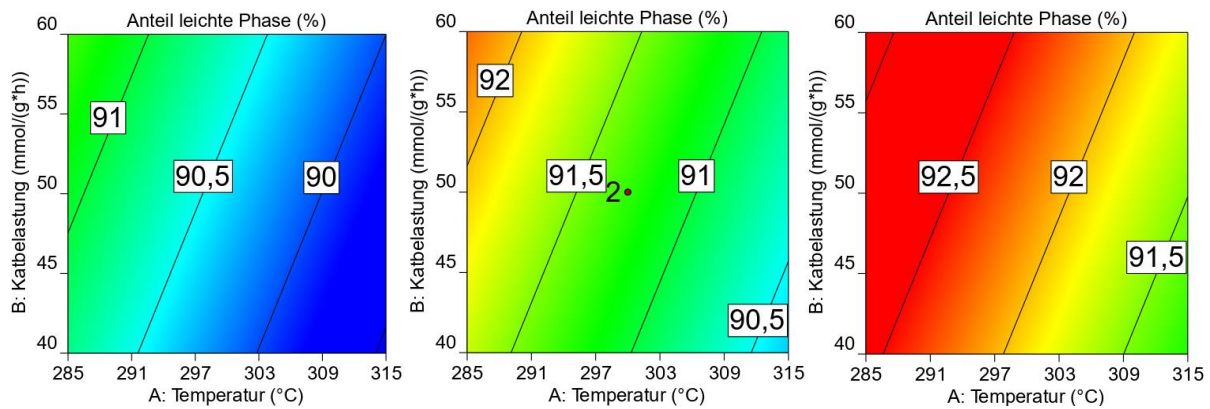


Abbildung 34: Anteil der leichten Phase in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H_2 Überschuss von 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts) für das CCD

Für das Central Composite Design wurde ebenfalls der Einfluss der Parameter auf das Umsatzverhalten ausgewertet. Bei steigender Temperatur zeigte sich bei der Erweiterung auf das CCD Modell ein steigender Umsatz, dies wird auch bei Betrachtung der Bildserie in Abbildung 35 ersichtlich. Eine steigende Katalysatorbelastung hingegen verkleinert den Umsatz. Bei Vergleich der Bilder für die unterschiedlichen Wasserstoffüberschüsse ist relativ signifikanter Abfall des Umsatzes zu erkennen. Die 75% Umsatzlinie wandert dabei von einer Katalysatorbelastung von 50 mmol/(g*h) bei 285 °C und 50 mmol/(g*h) in den nicht skalierten Bereich von 285 °C und ca. 30 mmol/(g*h) (vgl. Abbildung 35). Dies lässt die Abnahme des Umsatzes ersichtlich werden.

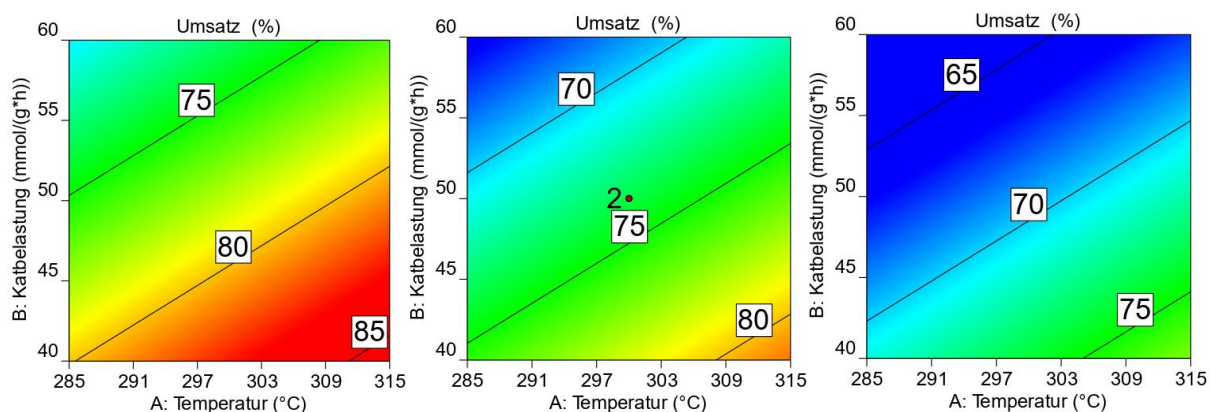


Abbildung 35: Umsatzverhalten in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H_2 Überschuss von 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts) für das CCD

Für einen Anstieg der Temperatur lässt sich eine starke Einbuße der Selektivität zu 2,6-Dimethyheptan beobachten. Darüber hinaus scheint sich der Einfluss der steigenden Katalysatorbelastung minimal negativ auszuwirken. Bei Steigerung des Wasserstoffüberschusses kommt es auch für das CCD zu einer ungefähr fünfprozentigen Einbuße der Selektivität.

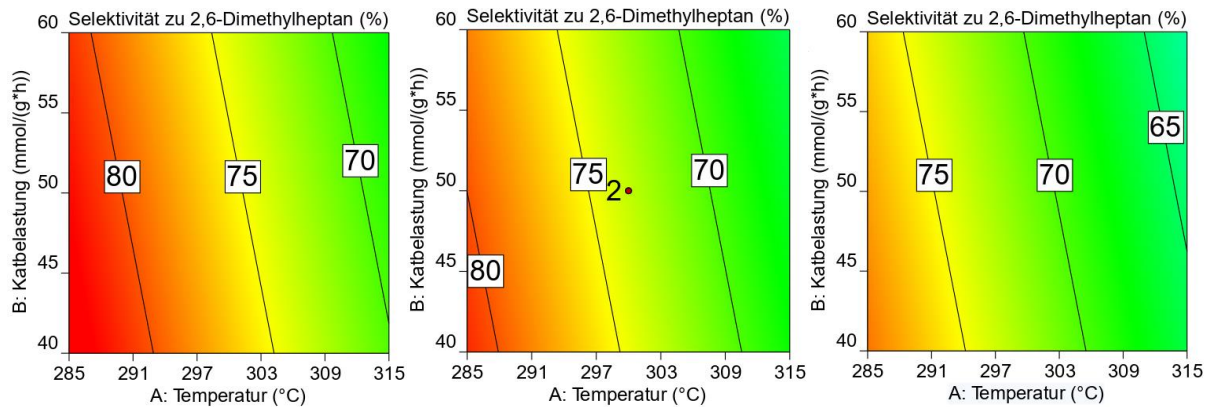


Abbildung 36: Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan für das CCD in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)

Der erweiterte Parameterbereich des Central Composite Designs ermöglicht eine Aussage für die Ergebnisvariable der Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol zu machen. Während in den Versuchsplanungsreihen, kein Alkohol als Produkt auftritt, können durch das Herabsetzen der Temperatur erste Werte für die Selektivität generiert werden. So zeigt sich zum Beispiel bei 277,1 °C, dass die Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol 3,7 % beträgt. Aus Abbildung 37 kann abgelesen werden, dass die Selektivität Alkohol nur von der Temperatur abhängig ist. Dies kann dadurch gesehen werden, dass die eingezeichneten Isolinien senkrecht verlaufen und im Vergleich der Bildserie eine eindeutige Übereinstimmung sichtbar ist.

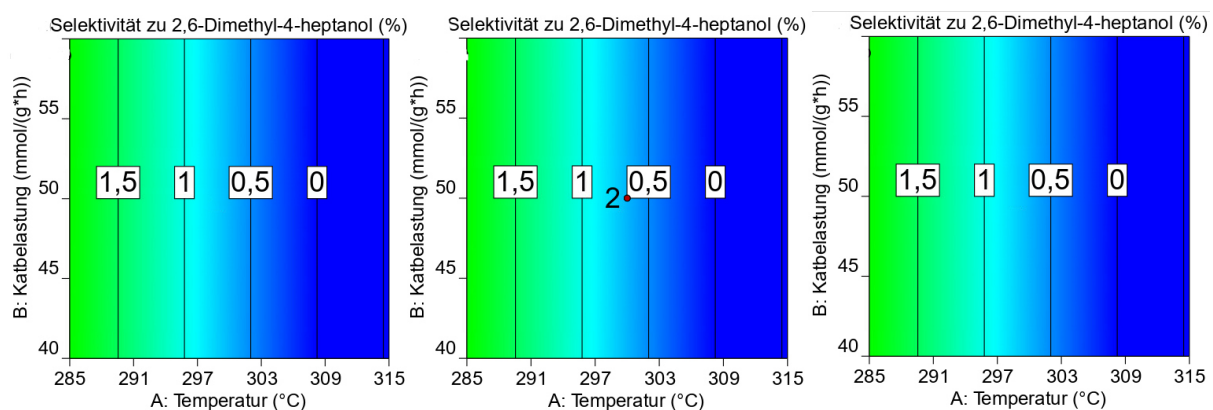


Abbildung 37: Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol für das CCD in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)

5.3.3.2 Diskussion CCD

Eigentlich wird bei der Central Composite Design Versuchsplanung das bestehende System, also eine faktorielle Versuchsplanungsreihe erweitert. Aufgrund von weiteren Aktivitätsverlusten des Katalysators wurde die beste Korrelation, aber bei Weglassen der

restlichen Versuche gefunden. Aus diesem Grund werden die Daten nur zur Beschreibung eines globalen Trends der Zielgrößen verwendet.

Für den Umsatz zeigt sich wie in VP1 beobachtet ein Anstieg mit der Temperatur. Diesem Trend liegt wie oben beschrieben eine Begünstigung der Reaktionskinetik zugrunde. Des Weiteren wurde mit einer Steigerung der Katalysatorbelastung und des Wasserstoffüberschusses der Umsatz erniedrigt, hierfür ist wie im vorherigen Kapitel erklärt eine Verringerung der Verweilzeit der Eudkte im Reaktor verantwortlich.

Für den Anteil an leichter Phase zeigt sich ein komplett gegenteiliger Effekt wie beim Umsatz. Dementsprechend sinkt die Menge an leichter Phase bei Temperaturerhöhung und steigt mit ansteigender Katalysatorbelastung und mit dem zunehmenden Wasserstoffüberschuss. Es kann also konkludiert werden, dass ein indirektes Proportionalitätsverhältnis zwischen dem Umsatz und dem Anteil an leichter Phase liegt.

Für die Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan kann der Trend für die Temperatur aus VP2 bestätigt werden. Es kommt wiederum zu einer Abnahme der Zielgröße bei Steigerung der Temperatur. Im Gegensatz dazu zeigt sich für sowohl eine leichte Abnahme mit der Katalysatorbelastung als auch eine leichte Abnahme mit dem H₂-Überschuss. Dies widerspricht dem beschriebenen Umsatztrend aus den faktoriellen Versuchsplanungsreihen. Außerdem müsste definitionsbedingt bei ähnlichem Umsatz mengenmäßig wesentlich weniger Produkt anfallen um eine Abnahme der Selektivität zu erklären. Dies konnte aber nicht beobachtet werden. Da es sich aber lediglich um eine minimale Abhängigkeit der Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan von Katalysatorbelastung und Wasserstoffüberschuss handelt wird davon ausgegangen, dass der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität zum 2,6-Dimethylheptan entscheidend ist.

Für die Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol zeigt sich eine erste Beschreibbarkeit innerhalb des erweiterten Parameterbereichs. Für niedrige Temperaturen scheint die Aktivierungsenergie nicht auszureichen, um alle Ketonverbindungen in Alkane umzuwandeln. Diese These erklärt auch warum die anderen Parameter keinen Einfluss auf die Bildung von Alkoholen haben. Mit Erhöhung der Temperatur steigt also der Energieinput und damit nimmt die Bildung von 2,6-Dimethyl-4-heptanol ab.

5.3.4 Diskussion

In diesem Diskussionsabschnitt sollen übergeordnete Aspekte zwischen den Versuchsplanungsreihen und deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede dargestellt werden. Zusätzlich wird die Auswahl der Parameter für die Versuchsplanung erläutert.

5.3.4.1 Wahl der Parameter der Versuchsplanung

Vor Beginn der Versuchsplanungsversuche mussten die Parameter und die Bereiche der Parameter ausgewählt werden. Diese Auswahl erfolgte einerseits aufgrund der vorher am

Institut verfassten Diplomarbeit zum Thema Hydrodeoxygenierung (Preißler 27.09.2018) und andererseits aufgrund der ersten Vorversuche, die anhand von Brechungsindices und Flüssigausbeuten bewertet wurden.

Bei Preißler wurden die Parameter Temperatur (300-350 °C), Druck (30- 50 bar) und Katalysatorbelastung (im Bereich 30-50 mmol/(g*h)) gewählt. Für den Umsatz wurden in dieser Arbeit die besten Werte bei Temperaturen zwischen 330 und 340 °C sowie niedrigen Drücken (30 bar) und niedrigen Katalysatorbelastungen (30 mmol/(g*h)) gefunden. Die beschriebenen Trends für die Selektivität erreichten ihr Maximum wiederum bei Temperaturen von circa 330 °C sowie niedrigem Druck und Katalysatorbelastung.

Aus diesem Grund wurden die ersten Vorversuche bei einer Temperatur von 325°C, wechselndem Druck und einer niedrigen Katalysatorbelastung durchgeführt und es konnte konkludiert werden, dass die Flüssigausbeute wahrscheinlich aufgrund einer hohen temperaturbedingten Crackingaktivität und Gasbildung stark abnimmt. Die Unterschiede in den Beobachtungen zwischen der vorliegenden Diplomarbeit und der Vorversuche lassen sich durch die unterschiedliche Katalysatoraktivierung erklären, welche in dieser Arbeit zu höherer Aktivität des Katalysators führte. Da zwischen 300 °C und 325 °C ein augenscheinlicher Rückgang in der Flüssigausbeute zu sehen ist, wird ein Bereich unter 325 °C untersucht.

Der Druckeinfluss wird für die Vorversuche nicht als derartig signifikant erachtet und deshalb wird er bei 50 bar konstant gehalten. Der Einfluss des Drucks wurde auch in einer Simulation des Gleichgewichtsumsatzes in der Software Aspen untersucht. Hierbei wurden für die Prozessbedingungen Centerpointbedingungen (300 °C, 50 mmol/(g*h), 2,5-facher H₂-Überschuss) gewählt und eine Simulation im Druckbereich zwischen fünf und 100 bar durchgeführt. Tabelle 7 zeigt dabei, dass der Druck im Bereich zwischen 10 und 100 bar keinen Einfluss auf den Gleichgewichtsumsatz hat. Dies wirkt unter Berücksichtigung des Prinzips von Le Chatelier, bei dem für die HDO bei Erhöhung des Druckes mehr Umsatz zu erwarten wäre, zwar verwunderlich, jedoch scheint für die Reaktion von Diisobutylketon zum 2,6-Dimethylnonan die Temperatur den größeren Einfluss auf das Gleichgewicht zu haben.

Tabelle 7: Untersuchung des Druckeinflusses auf den Output an Alkan mithilfe von Aspen

p	einströmend	ausströmend		
	n _{Keton}	n _{Keton}	n _{Alkohol}	n _{Alkan}
[bar]	[mol/h]	[mol/h]	[mol/h]	[mol/h]
5	0,1725	6,94E-09	6,55E-10	0,17249999
10	0,1725	3,41E-09	6,47E-10	0,1725
20	0,1725	1,65E-09	6,31E-10	0,1725
30	0,1725	3,96E-10	2,66E-10	0,1725
40	0,1725	1,59E-10	1,56E-10	0,1725
50	0,1725	8,18E-11	1,07E-10	0,1725
60	0,1725	4,86E-11	8,06E-11	0,1725
70	0,1725	3,18E-11	6,42E-11	0,1725
80	0,1725	2,23E-11	5,33E-11	0,1725
90	0,1725	1,64E-11	4,56E-11	0,1725
100	0,1725	1,26E-11	3,99E-11	0,1725

In einer Raffinerie werden Hydrierungsreaktionen immer mit hohen Wasserstoffüberschüssen gefahren (Kohl und Nielsen 1997, S. 1264). Um die Reaktion auch von einer wirtschaftlich nachhaltigen Seite beleuchten zu können, wurde entschieden den Einfluss eines variierenden H₂-Überschusses zu untersuchen.

Für die Katalysatorbelastung wurde ebenfalls ein anderer Bereich gewählt. Dies erklärt sich einerseits durch Erweiterung des Erkenntnisspektrums und andererseits am Interesse an möglichst hohem Durchsatz bei maximalem Output für ein späteres Scale-Up.

5.3.4.2 Produktspektrum

Bei der HDO von Ketonverbindungen kommt es, wie bereits in der Theorie beschrieben, pro Mol Keton zur Bildung von einem Mol Alkan und 2 Molen Wasser (vgl. Abbildung 4). Den Zwischenschritt bildet die Bildung des korrespondierenden Alkohols. Aus diesem Grund kommt es bei der HDO von H5E, das hauptsächlich aus 2,6-Dimethyl-4-heptanon und 4,6-Dimethyl-2-heptanon besteht, zur Bildung von 2,6-Dimethylheptan und 4,6-Dimethylheptan. Bei der Probennahme teilt sich das Produkt aufgrund der unterschiedlichen Dichten und Polaritäten in eine leichte Phase und in eine schwere Phase auf. Im Vorfeld der Versuchsplanung wurden die leichte Phasen (A) und die schweren Phasen (B) mithilfe Brechungsindexmessung sowie Karl-Fischer Titration untersucht, um eine qualitative Abschätzung der Zusammensetzung treffen zu können. Tabelle 8 zeigt eine Auflistung einiger Proben mit deren Brechungsindices und Wassergehalten. Da der Brechungsindex von Wasser

bei 1,333 liegt, konnte aufgrund der geringen Abweichung des Brechungsindex bei den Proben der schweren Phase abgeleitet werden, dass es sich hierbei um Wasser handelt (Meschede 2010, S. 502). Die leichte Phase konnte auch als C₉ Kette bestätigt werden, da Nonan einen Brechungsindex von 1,405 besitzt und die Werte in Tabelle 8 nur kaum davon abweichen (Carl Roth GmbH + Co KG 2015).

Tabelle 8: Brechungsindex und Wassergehalt von Versuchen mit H5E

Produktname		H5_2A	H5_2B	H5_3_1A	H5_3_1B	H5_3_2A	H5_3_2B
Brechungsindex	[-]	1,401	1,332	1,401	1,334	1,402	1,333
Wassergehalt	[%]	<0,1	96	<0,1	99	<0,1	97

Für die leichte Phase konnte mit der GC Analyse schlussendlich die Zusammensetzung aus C₉ Molekülen bestätigt werden.

Bei genauerer Betrachtung des Produktspektrums bei hohen Temperaturen kann auch die Bildung des Hydrocrackingprodukts 2-Methylheptan beobachtet werden. Beim Hydrocracking kommt es zur Abspaltung von Alkylresten von den tertiären Kohlenstoffen. Das Hydrocracking scheint für H5E nur abhängig von der Temperatur und unabhängig von der Katalysatorbelastung und vom Wasserstoffüberschuss zu sein. Tabelle 9 zeigt eine Auflistung der Versuche mit Bildung von 2-Methylheptan, da keine Versuche mit Temperaturen unter 315 °C in ebendieser Tabelle aufscheinen und anscheinend die Variation der Katalysatorbelastung und des H₂-Überschusses keinen Effekt zeigen, ist aus der Auflistung der beschriebene Zusammenhang ersichtlich.

Tabelle 9: Versuche mit 2-Methylheptan als Nebenprodukt und deren Reaktionsbedingungen

Versuchsreihe	Versuchsbezeichnung	Temperatur	Kat.belastung	H ₂ Überschuss
		[°C]	[mmol/(g*h)]	[-]
VP 1	H5_8	315	60	4
	H5_10	315	40	4
	H5_13	315	60	1
	H5_16	315	40	1
VP2	H5_43	315	60	4
	H5_45	315	40	4
	H5_47	315	60	1
	H5_49	315	40	1
CCD	H5_25	322,9	50	2,5

Es kann somit zusammengefasst werden, dass die leichte Phase aus den korrespondierenden Alkanen und die schwere Phase hauptsächlich aus Wasser besteht.

5.3.4.3 Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Versuchsplanungsreihen

In den Überkapiteln wurden die jeweiligen Einflüsse der Parameter auf das System mithilfe von unterschiedlichen Modellen beschrieben und liefern teilweise unterschiedliche Ergebnisse. In diesem Teil werden die einzelnen Ergebnisse kritisch gegenübergestellt und auf Plausibilität überprüft. Es wird dabei, wie bereits oben angeführt, auf die Flüssigausbeute, den Anteil an leichter Phase, den Umsatz sowie auf die Selektivitäten zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol sowie 2,6-Dimethylheptan eingegangen.

Die hohen Werte der Flüssigausbeute lassen sich folgend erklären. Die Messung der Flüssigausbeute erfolgt gravimetrisch über die Bestimmung der Masse des Produkts, die in Verhältnis zur Masse an verbrauchtem Edukt gesetzt wird (vgl. Kapitel 3.3.2). Bei der Reaktion von 2,6-Dimethyl-4-heptanon zum 2,6-Dimethylheptan wird die gasförmig zugeführte Stoffmenge Wasserstoff in 2,6-Dimethylheptan und Wasser gebunden und fallen deshalb in der Flüssigphase des Produkts an (vgl. Reaktionsgleichung Abbildung 38). Pro Mol DIBK (Molmasse 142,24 g/mol) entstehen so 146,27 g flüssiges Produkt (bestehend aus dem Alkan und dem Wassermolekül).

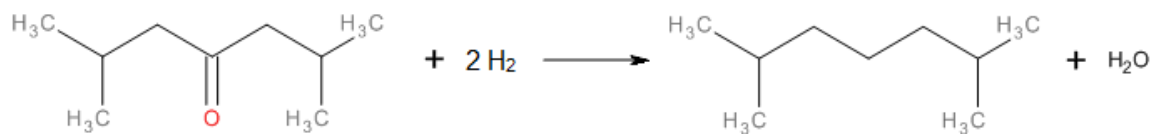


Abbildung 38: Reaktionsgleichung von 2,6-Dimethyl-4-heptanon zu 2,6-Dimethylheptan

Dieser Zusammenhang wird durch Formel 14 und Formel 15 in Zusammenhang mit dem Umsatz gebracht. Dabei stellen $n_{verbr.}$ und $m_{verbr.}$ die verbrauchte Stoffmenge bzw. Masse an H5E, U_{H5E} den Umsatz an H5E sowie f_{molar} respektive f_{masse} die Umrechnungsfaktoren dar. Unter Zuhilfenahme einer der beiden Gleichungen kann somit die Steigerung der Flüssigphasenmasse errechnet werden.

$$\Delta m = f_{molar} * n_{verbr.} * U_{H5E} = 4,03 * n_{verbr.} * U_{H5E} \quad \text{Formel 14}$$

$$\Delta m = f_{masse} * m_{verbr.} * U_{H5E} = 0,0283 * m_{verbr.} * U_{H5E} \quad \text{Formel 15}$$

Bei Variation der Parameter zeigen sich durch alle Versuchsreihen folgende Trends. Bei ansteigender Temperatur ist eine Abnahme der Flüssigausbeute aufgrund von Gasbildung zu verzeichnen. Es wurde im Rahmen der Versuche beobachtet, dass bei 325 °C ein starker Flüssigkeitsverlust von ungefähr 50 % stattfindet. Da bei 322 °C noch über 90 % Flüssigausbeute waren, kann konkludiert werden, dass es eine kritische Temperatur gibt, ab

der die Gasbildung stark ansteigt. Darüber hinaus nimmt die Flüssigausbeute bei Steigerung der Katalysatorbelastung bzw. des Wasserstoffüberschusses ebenfalls ab.

Die Beschreibung des Anteils der leichten Phase deckt sich in den Trends quer durch die Versuchsreihen. So zeigt sich für die Temperaturabhängigkeit, dass bei steigender Temperatur, der Anteil der leichten Phase abnimmt. Dies lässt sich einerseits dadurch erklären, dass die in der leichten Phase vorkommenden Alkane aufgrund der mit der Temperatur sinkenden Selektivität abnehmen und andererseits nimmt auch die Flüssigausbeute bei hohen Temperaturen ab. Die Katalysatorbelastung hat im Gegensatz dazu, bei deren Anstieg, einen positiven Effekt auf den Anteil an der leichten Phase. Dies kann dadurch begründet werden, dass bei einem Anstieg der Katalysatorbelastung mehr Edukt zur Verfügung steht und deshalb nach Le Chatelier mehr Produkte gebildet werden müssen. Darüber hinaus kann bei konstantem Umsatz auch mehr Produkt gebildet werden. Für den Wasserstoffüberschuss bestätigt sich auch eine Erhöhung der leichten Phase bei Steigerung des Wasserstoffüberschusses. Dies wird dadurch verständlich, dass sich eine Steigerung des H_2 -Überschusses positiv auf die Ausbeute auswirkt und deshalb mehr Produkt gebildet werden kann.

Für die Kennzahl Umsatz konnten in den unterschiedlichen Untersuchungen teilweise Trends bestätigt werden, aber wurden auch Unstimmigkeiten zwischen den Versuchsreihen gefunden. Abbildung 39 stellt den Umsatz für einen einfachen H_2 Überschuss für die unterschiedlichen Versuchsreihen gegenüber. Bei genauerer Betrachtung sieht man dabei eine ansteigende Isolinie (Linie gleichen Umsatzes) bei VP1 und dem CCD Modell. Dies deutet auf einen steigenden Umsatz bei Erhöhung der Temperatur hin. Im Gegensatz dazu attestiert die Versuchsplanung 2 einen zwar kleinen aber dennoch leicht negativen Effekt ansteigender Temperatur auf die Umsatzgröße.

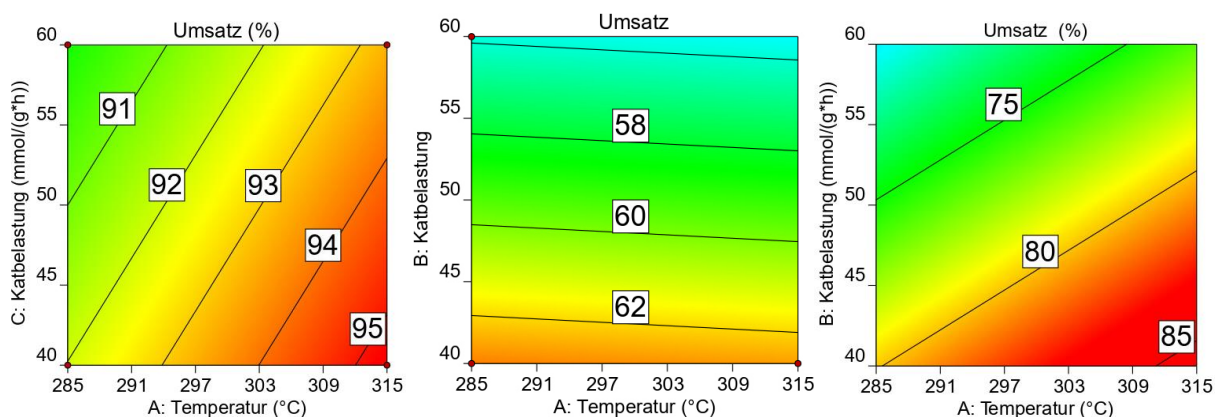


Abbildung 39: Umsatz in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei einem H_2 Überschuss von 1 im Vergleich zwischen VP1 (links), VP2 (Mitte) und CCD (rechts)

Bei der Temperatur gibt es zwei Erklärungsmodelle, die einander gegenüberstehen. Zum einen das Prinzip von Le Chatelier, dass das Gleichgewicht beschreibt, und zum anderen die

Reaktionskinetik. Für Le Chatelier wird bei Erhöhung der Temperatur, aufgrund der Exothermie der Reaktion, das Gleichgewicht mehr Richtung der Edukte verschoben. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gibt es hingegen die sogenannte 10 K Regel, welche eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur um 10 K als Faustregel angibt. Bei der Simulation des Gleichgewichtsumsatzes in Aspen bei Temperaturen zwischen 285 °C und 315 °C kommt es zu einer Abnahme des Umsatzes von lediglich tausendstel Prozentpunkten. Da aber in den Versuchsreihen ein größerer Temperatureinfluss beobachtbar ist, muss es an der Reaktionsgeschwindigkeit r (siehe Formel 16) liegen, deren Geschwindigkeitskonstante k , wie in der Arrhenius Gleichung (vgl. Formel 17) beschrieben, mit der Temperatur T zunimmt (Emig und Klemm 2017, S. 84 f.).

$$r = k * \prod_{i=1}^N c_i^{\gamma_i} \quad \text{Formel 16}$$

$$k = k_0 * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{Formel 17}$$

Da jedoch kein kleiner Temperatureinfluss beobachtbar ist, bestätigt sich dementsprechend eine Zunahme des Umsatzes mit steigender Temperatur, wie in VP1 und dem CCD beobachtbar. Für die Parameter Katalysatorbelastung und Wasserstoffüberschuss lässt sich in allen Bereichen ein negativer Einfluss auf den Umsatz beobachten. Dies kann anhand der Verweilzeit der Stoffe im Reaktor erklärt werden. Obwohl nach Le Chatelier eine Erhöhung der beiden Parameter einen höheren Umsatz begünstigen müsste, scheint der höhere Volumenstrom die Verweilzeit und somit die Reaktionszeit derartig zu erniedrigen, dass es zu einem Umsatzrückgang kommt. Luo et al. beschreiben in ihrer Veröffentlichung, dass die Dekarbonylierung von Furfural vorwiegend bei niedrigen Wasserstoffmengen stattfindet und bei hohen Wasserstoffströmen ein anderer Reaktionsmechanismus aktiv wird (Luo et al. 2016, S. 716). Dies bestätigt die getroffenen Annahmen für Katalysatorbelastung und Wasserstoffüberschuss.

Die Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan weist teilweise Überschneidungen als auch Unterschiede. Für die Temperatur zeigen sich sowohl bei VP2 als auch beim CCD abfallende Selektivitäten für Alkane (siehe Abbildung 40). Da der Umsatz mit der Temperatur ansteigt und sich die Selektivität auf ein umgesetztes Bezugselement bezieht, nimmt die Selektivität ab. Des Weiteren kommt es wie bereits vorher beschrieben zu einer Nebenproduktbildung. Dies lässt sich mithilfe einer genauen Betrachtung der Produktspektren in Abhängigkeit der Temperatur beweisen. Für H5E kommt es, wie bereits beschrieben, bei hohen Temperaturen von 315 °C und darüber zu einer Bildung von 2-Methylheptan (siehe Tabelle 9). Dieses Produkt ist ein Indiz für Hydrocracking bei hohen Temperaturen. Dabei kommt es zur Abspaltung von Methylresten vom Produktmolekül, sodass besagtes Molekül entsteht. Diese Nebenproduktbildung erklärt den Rückgang der Selektivität mit steigender Temperatur. Bei genauer Betrachtung der Abbildung 40 sieht man trotz demselben zugrundeliegenden Trend einen Unterschied in den Linien gleichen Umsatzes. Während für die Versuchsplanung 2 der

Umsatz mit einer Steigerung der Katalysatorbelastung leicht ansteigt, nimmt er für die CCD Versuche leicht ab. Auch für den Wasserstoffüberschuss zeigt sich zwischen den beiden Versuchsplanungsreihen ein gegensätzlicher Trend, also eine Zunahme bei VP2 und eine Abnahme beim CCD. Alles in allem ist festzustellen, dass die Temperatur den größten Einfluss der drei Parameter auf die Bildung des 2,6-Dimethylheptans hat.

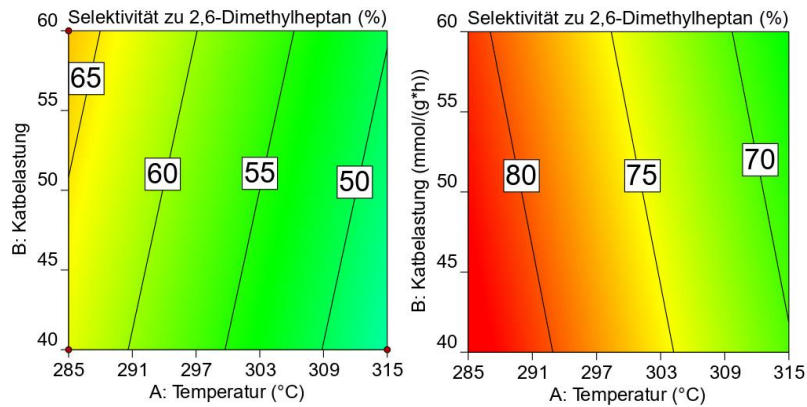


Abbildung 40: Selektivität Alkan in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei einem H_2 Überschuss von 1 im Vergleich zwischen VP2 (links) und CCD (rechts)

Das Auftreten des Hydrocrackingprodukts kann anhand des Vergleichs von GC Spektren gezeigt werden. Während bei H5_42 kein 2-Methylheptan auftritt, findet sich bei Temperaturen von 315 °C (H5_43) ein im Vergleich großer Peak. Abbildung 41 zeigt einen Ausschnitt der Überlagerung der GC Spektren von H5_42 und H5_43.

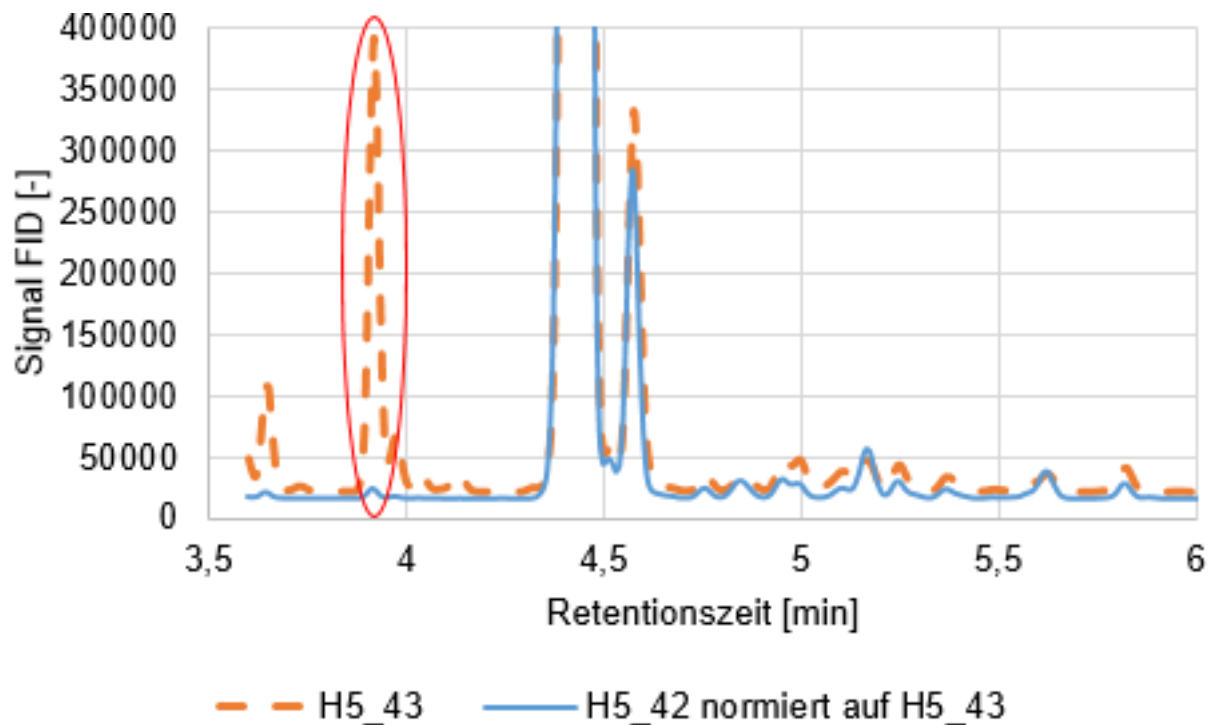


Abbildung 41: Ausschnitt aus dem GC Spektrum für eine Indikation des Auftretens von 2-Methylheptan bei einer Retentionszeit von 3,9 Minuten

Für ansteigende Katalysatorbelastung und den ansteigenden H₂-Überschuss ist für VP2 eine leichte Zunahme und für das CCD eine leichte Abnahme zu sehen. Diese kleine Zu- bzw. Abnahme kann dadurch erklärt werden, dass das Analyseergebnis im Bereich von ± 5 g/l schwanken. Diese Analyseungenauigkeit kann zu einer Schwankung von bis zu 3 % führen. Daher wird davon ausgegangen, dass der Einfluss der Katalysatorbelastung und des Wasserstoffüberschusses, vor allem im Verhältnis zur Temperatur, vernachlässigbar klein ist. Dies ist dadurch erklärbar, dass, wie bereits in der Theorie beschrieben, die katalytische Reaktion an aktiven Zentren des Feststoffkatalysators stattfindet. Die Anzahl dieser aktiven Zentren ist, bei Betrachtung eines kurzen Zeitfensters konstant und unbeeinflusst von der Katalysatorbelastung und dem Wasserstoffüberschuss, da bei weniger Produktbildung der Umsatz ebenfalls sinkt und somit die Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan konstant halten müsste. Etwaige Unterschiede, die zwischen den Versuchsplanungsreihen auftreten, können somit nur an einer Deaktivierung des Katalysators liegen.

Die Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol zeigt in den Versuchen nur wenige Ergebnisse. Meist wurden keine Alkohole beim Verbrauch von H5E gebildet. Einzig durch die Erweiterung des Parameterrahmens im Zuge des CCD wurde eine Bildung von 2,6-Dimethyl-4-heptanol bei niedrigeren Temperaturen beobachtet. Das Ergebnis fällt erwartungsgemäß aus, denn lediglich bei niedrigen Temperaturen kommt es zu einer Bildung von Alkoholverbindungen. Mit ansteigender Temperatur werden die Alkohole als Zwischenprodukte gebildet und in Alkane umgewandelt. Die Selektivität zum Zielalkohol sinkt damit mit steigender Temperatur. Die Einflüsse von Katalysatorbelastung und Wasserstoffüberschuss sind im Vergleich zur

Temperatur zu vernachlässigen. Dieser Schluss kann bei Betrachtung von Abbildung 37 gezogen werden. Der ausschließliche Temperatureinfluss kann in einer Überlagerung der GC-Spektren der CCD Versuche mit unterschiedlichen Temperaturen nochmals untermauert werden (siehe Abbildung 42). Bei H5_24 kommen aufgrund der niedrigeren Temperatur (277 °C) bei ansonsten gleichen Bedingungen signifikant mehr 2,6-Dimethylheptanol (Retentionszeit von ca. 16 min) bzw. 2-Decanol (Peak bei ungefähr 17 min) vor als bei 300 °C (H5_23) oder 322 °C (H5_25). Da bei der Auswertung der Chromatogramme Stoffe mit Konzentrationen kleiner 5 g/ml vernachlässigt werden, zeigt sich bei hohen Temperaturen keine Selektivität gegenüber Alkoholen.

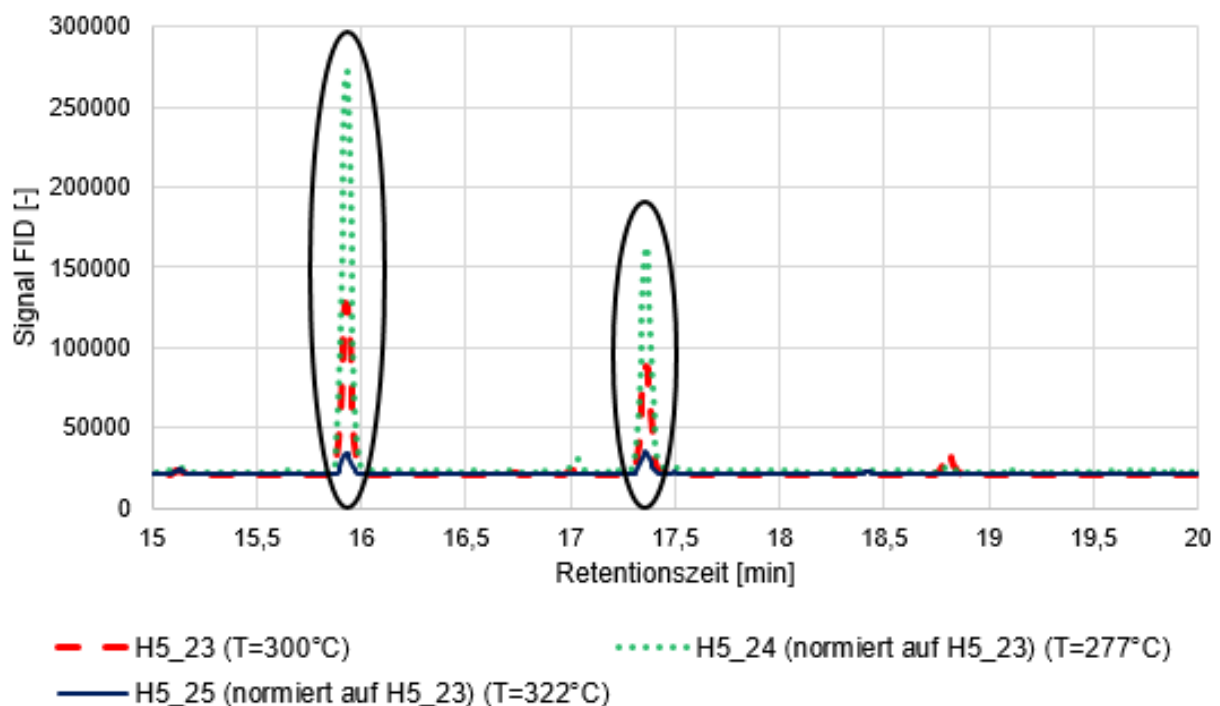


Abbildung 42: Bildung von Alkoholverbindungen für die Hydrodeoxygenierung von H5E bei unterschiedlichen Temperaturen zur Beschreibung der Abnahme der Alkoholbildung bei ansteigender Temperatur

5.3.4.4 Bewertung der mangelnden Korrelation der Versuchspläne

In den vorangegangenen Kapiteln wurde mehrmals von mangelnder statistischer Korrelation gesprochen. Es können mehrere Gründe dafür verantwortlich sein. Erstens kann es durch minimale Abweichungen in der Prozessdurchführung zu kleinen Abweichungen kommen. Da aber die Unterschiede teilweise nicht unbeträchtlich sind, liegt der wahre Grund wahrscheinlich an einer Deaktivierung des Katalysators, die auch im Langzeittrend bestätigt werden kann.

In Kapitel 5.3.1.2 wurde bereits die Abnahme der Aktivität des Nickelkatalysators mit der Versuchszeit erläutert. Mit der Ausweitung auf das Central Composite Design wurde ursprünglich beabsichtigt die Versuchsplanungsreihe 1 zu erweitern. Dies konnte aber aufgrund der bereits unterschiedlichen Aktivitätsniveaus nicht richtig bewerkstelligt werden.

Abbildung 43 soll den Trend der Abnahme der Aktivität mit fortschreitender Zeit weiterführen. Dabei zeigt sich nicht nur eine Fortsetzung der Deaktivierung, sondern Zunahme der Steigung der Trendlinie (vgl. Trendlinien in Abbildung 27 und Abbildung 43), dies liegt wahrscheinlich an einer Beschleunigung der Deaktivierung durch die vor den CCD Versuchen durchgeführten Versuchen mit den realen Substanzen sowie der Langzeitstudie von H6E.

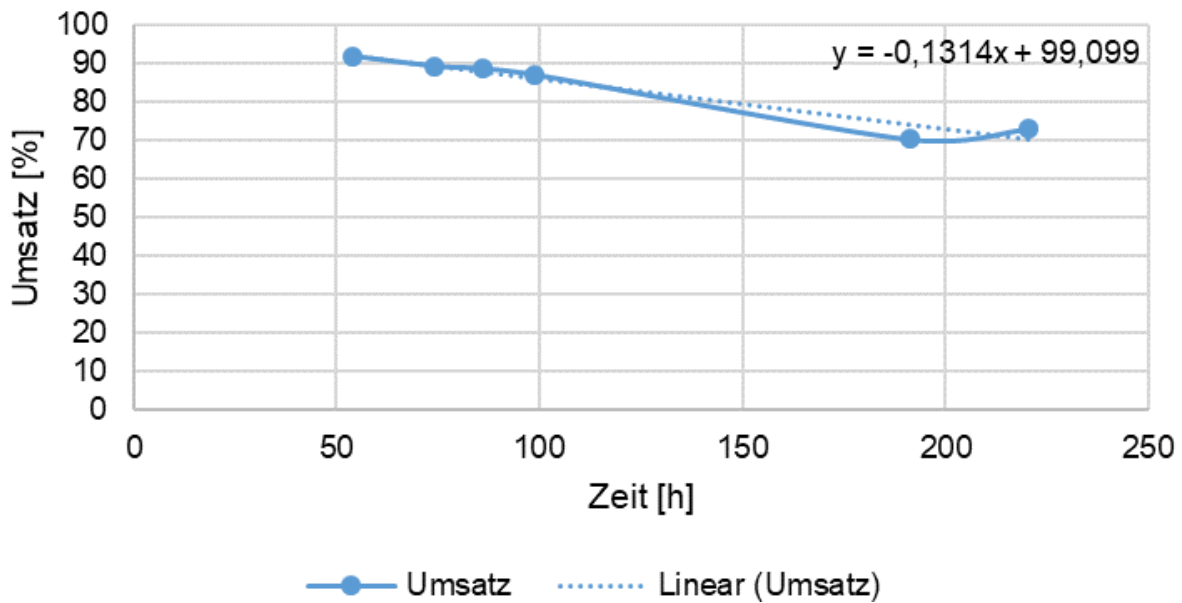


Abbildung 43: Zeitliche Auftragung des Umsatzes von den durchgeführten Centerpointversuchen aus VP1 und dem CCD

5.3.4.5 Optimierung der Zielgrößen durch Variation der Parametereinstellung

Bei genauer Betrachtung von Kapitel 5.3.4.3 kann man aus den Gemeinsamkeiten der Versuchsplanungsreihen und des CCD Modells Tendenzen ableiten. Diese Tendenzen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Da für chemische Reaktionen der Umsatz sowie die Selektivität besonders wichtig sind, kann man aus den Trends konkludieren, dass eine Einstellung der Parameter im niedrigen gewählten Bereich sinnvoll erscheint, da sich dies, mit Ausnahme des ansteigenden Umsatzes mit der Temperatur, positiv auf die Ergebnisse auswirkt.

Tabelle 10: Zusammenfassung des Einflusses einer Erhöhung der Parameter auf die Zielgrößen

Erhöhung der/des	Einfluss auf			
	Flüssigausbeute	Anteil leicht Phase	Umsatz	Selektivität 2,6-Dimethyheptan
Reaktortemperatur	Sinkend (↓)	Sinkend (↓)	Steigend (↑)	Sinkend (↓)

Katalysatorbelastung	Sinkend (↓)	Steigend (↑)	Sinkend (↓)	Sinkend (→)
Wasserstoffüberschuss	Sinkend (↓)	Steigend (↑)	Sinkend (↓)	Sinkend (→)

5.4 Versuche mit realen Gemischen

Im Anschluss an die ausgeweitete Versuchsplanung wurde ein Produkt, das durch die katalytische Gasphasenkondensation erzeugt und im Anschluss zweifach destilliert wurde (Bezeichnung H6E), und ein Produkt nach einfacher Destillation der Anlage zugeführt (Bezeichnung H8E). Sowohl H6E und H8E bestehen zum Großteil aus 2,8-Dimethylnonan-5-on (für eine Auflistung der Massenkonzentrationen der Moleküle siehe Tabelle 3). Die große Übereinstimmung der Massenkonzentrationen erklärt sich dadurch, dass H8E zu 80 % aus H6E besteht. Ziel der Hydrodeoxygenierung genannter Substanzen war es Bio-Jetfuel zu erzeugen.

Um den gültigen Kraftstoffnormen (DEF STAN 91-91 (Jet A-1) bzw. ASTM specification D1655 (Jet A-1)) zu genügen ist es vor allem wichtig einen geringen Sauerstoffgehalt und Wassergehalt im entstehenden Produkt nachweisen zu können (Total Deutschland 2016; ExxonMobil Aviation 2008). Grund dafür ist, dass sich Sauerstoff einerseits korrosiv auf die betroffenen Flugzeugteile auswirkt, aber vor allem einen negativen Einfluss auf den Gefrierpunkt des Jetfuels hat. Genauso stellt Wasser aufgrund des Potentials zu gefrieren ein Problem dar, da in Flughöhe oft Temperaturen von -50 °C und weniger vorherrschen (Schöffski 2000, S. 170). Laut ASTM Standard dürfen in Kerosin maximal 75 ppm Wasser enthalten sein. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Hydrodeoxygenierung genannter Eduktgemische angeführt.

5.4.1 HDO von H6E

Die Versuche mit H6E wurden wie in Kapitel 4.3 beschrieben durchgeführt. Die Parametereinstellungen folgten den Centerpointbedingungen der Versuchsplanung (300 °C , $50\text{ mmol/(g}\cdot\text{h)}$ und 2,5-facher H_2 -Überschuss). Nach Beendigung des Versuches wird die schwere Phase (vorwiegend bestehend aus Wasser) abgetrennt und die leichte Phase als Edukt des nächsten Versuches weiterverwendet. Es wird mehrfach hydriert, bis keine Färbung des Produkts mehr mit freiem Auge erkennbar ist. Für H6E muss, um ein klares farbloses Produkt zu bekommen, zweifach hydriert werden. In diesem Kapitel werden, die in der Versuchsplanung betrachteten Zielgrößen, untersucht. Darüber hinaus werden der Wasser- und Sauerstoffgehalt der Proben sowie das sich einstellende Produktspektrum betrachtet. Zum Abschluss des Abschnitts werden die erreichten Ergebnisse in Zusammenhang gebracht und diskutiert.

Eine Auflistung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 11. Aus genannter Tabelle kann abgelesen werden, dass es zu einer Zunahme der meisten angeführten Größen zwischen

Durchlauf eins und zwei kommt. Ausnahme hierzu bilden, die Selektivität zum 2,8-Dimethylnonan sowie der Wasser- und Sauerstoffgehalt. Für den Umsatz zeigt sich zuerst eine 77,28 % Umsatzrate, ehe sie durch Umsetzen der übriggebliebenen Edukte auf 100 % ansteigt. Genauso kommt es bei der Ausbeute von 64,47 % auf 77,87 % und bei der Selektivität zu einer Abnahme von ca. 83,4 % auf wiederum 77,87 %. Der Sauerstoffgehalt nimmt von 1,2 % nach dem ersten Durchlauf auf 0,12 % in H6_2A ab. Der Wassergehalt liegt für die Proben, aufgrund der Betrachtung der leichten Phase, lediglich im Bereich von kleiner 0,1 %.

Tabelle 11: Übersicht der in der Versuchsplanung betrachteten Zielgrößen für die Versuchsreihe H6E sowie des Wasser- und Sauerstoffgehalts der Proben

H6E Versuche			
Produktbezeichnung	Einheit	H6_1A	H6_2A
Umsatz	[%]	77,28	100,00
Ausbeute 2,8-Dimethylnonan	[%]	64,47	77,87
Selektivität 2,8-Dimethylnonan	[%]	83,43	77,87
Anteil leichte Phase	[%]	92,89	94,00
Flüssigausbeute	[%]	101,73	104,20
Sauerstoffgehalt (rechnerisch)	[%]	1,2	0,12
Wassergehalt	[%]	<0,1	<0,1

Da das Edukt H6E zum Großteil aus 2,8-Dimethyl-5-nonanon besteht, kommt es bei der Hydrodeoxygenierung hauptsächlich zur Bildung vom korrespondierenden Alkan 2,8-Dimethylnonan bzw. zum Alkohol 2,8-Dimethyl-5-nonanol. Obwohl H6E nur bei 300 °C hydriert wurde tritt vor allem beim Produkt H6_2A, 2,6-Dimethylheptan auf. Bei genauer Betrachtung des GC Spektrums können ebenso in geringen Dosen andere Hydrocrackingprodukte nachgewiesen werden. In Abbildung 44 sieht man die Auswertung des GC Spektrums von H6_2A, in dem man einerseits am rechten Rand den abgeschnittenen Hauptproduktpeak und andererseits mögliche Hydrocrackingprodukte wie zum Beispiel 2-Methylheptan oder 2-Methylnonan wiederfindet. Die beschriebenen Peaks (inklusive des Verunreinigungspeaks) sind in Abbildung 44 hervorgehoben und beschriftet. Darüber hinaus finden sich im Produktspektrum von H6_2A ungefähr 12 % Cycloalkane. Diese können ebenso anhand der GC Daten festgemacht werden (vgl. Abbildung 45). Grund für die Bildung der Cycloalkane ist, dass in H6E Aromaten wie z.B. Pyridin, Benzole oder Cycloalkene zu finden sind die ebenfalls hydriert werden.

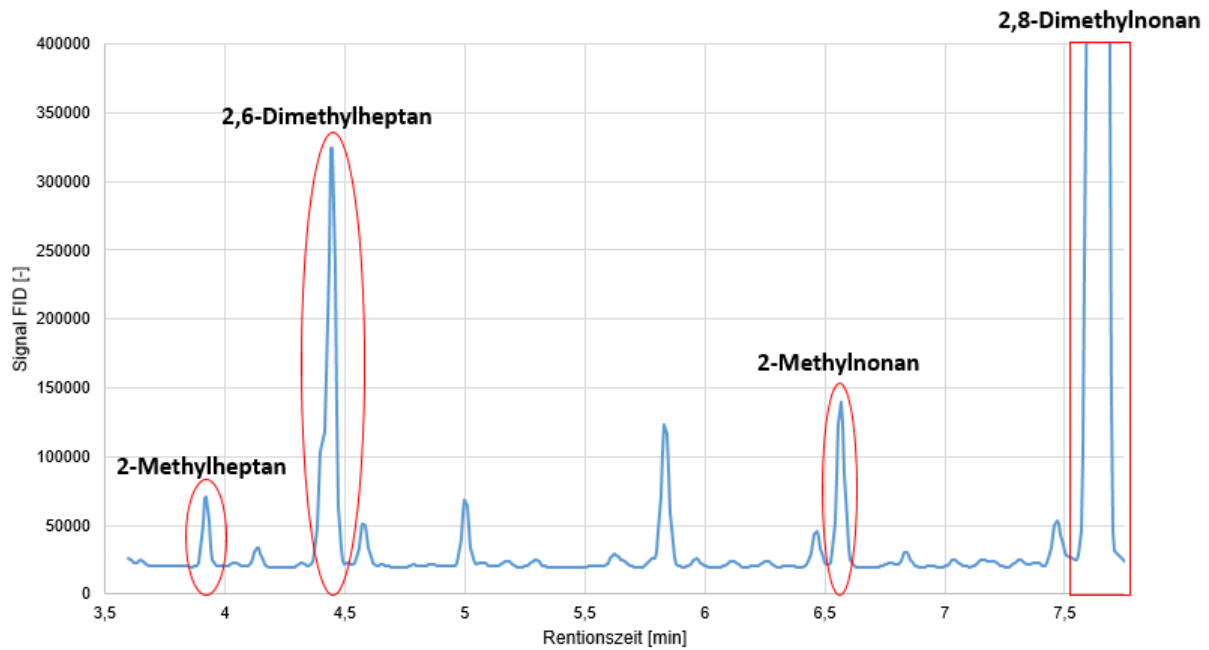


Abbildung 44: Identifikation von Hydrocrackingprodukten anhand eines Ausschnitts aus dem GC Spektrum von H6_2A

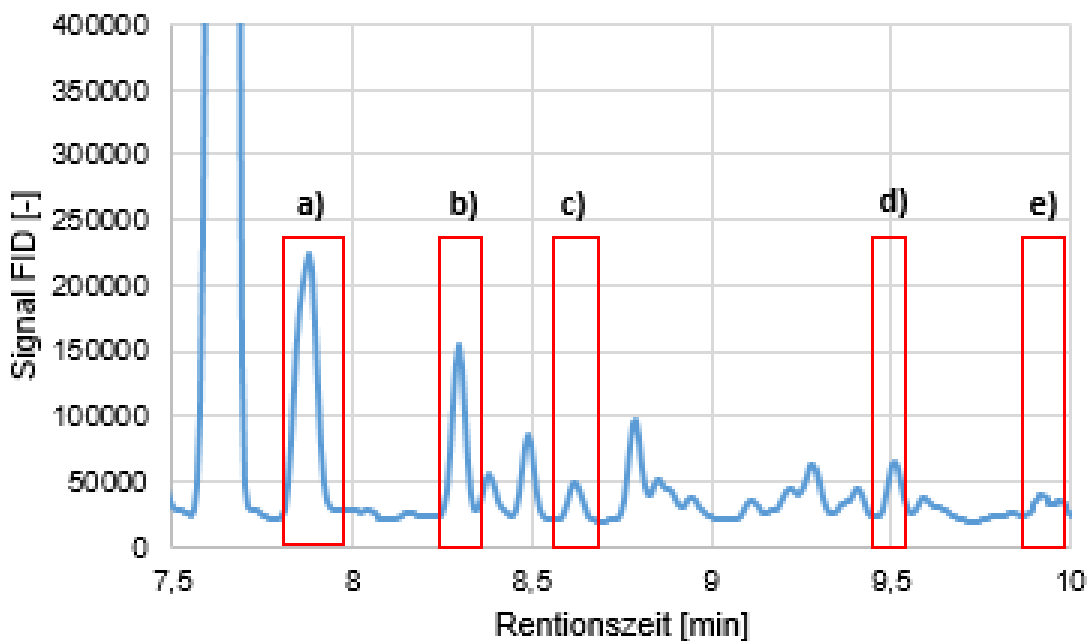


Abbildung 45: Detektion von Cycloalkanen anhand des GC Spektrums von H6_2A, a) b)1-Methyl-4-methylethylcyclohexan, c)1-Ethyl-1,3-dimethylcyclohexan, d)1,1-Dimethylcyclohexan, e) 1,2-Dipropylcyclopentan

Im Folgenden werden die zuvor angeführten Ergebnisse für die Hydrodeoxygenierung von H6E kurz diskutiert.

Die Zunahme des Umsatzes von H6_1A zu H6_2A liegt an dessen Definition. Da einerseits aufgrund der Wasserentfernung das Gleichgewicht zugunsten des Produkts verschoben und andererseits bei späteren Versuchen die Menge an 2,8-Dimethyl-5-nonanon bzw. 2,8-Dimethyl-5-nonanol zugeführt wird, geringer ist, steigert sich der Umsatz. Ebenso ist eine Steigerung der Ausbeute definitionsbedingt, da durch eine kleinere Menge an Bezugskomponente (Menge an Keton) dividiert wird. Der Anteil an leichter Phase und die Flüssigausbeute zeigen denselben Effekt wie der Umsatz. Dies ist etwas verwunderlich, da in den Versuchsplanungsversuchen eine Zunahme des Umsatzes eine Abnahme der leichten Phase zur Folge hatte. Dieser Trend lässt sich dadurch erklären, dass im Gegensatz zu den Versuchsplanungsversuchen, wie bereits oben beschrieben, nach der Probennahme die schwere Phase (hauptsächlich bestehend aus Wasser) entfernt wurde. Dies wirkt sich auch in einem sehr geringen Wassergehalt der Proben aus (<0,1 %).

Die Abnahme des Sauerstoffgehalts kann mithilfe eines Vergleichs der IR- Spektren verdeutlicht werden. Wie bereits im Theorieteil dargelegt, liegt die charakteristische Wellenzahl für eine Ketogruppe (C=O Doppelbindung) ungefähr zwischen $1690-1750\text{ cm}^{-1}$ und der Absorptionsbereich einer Hydroxylgruppe bei $3200-3650\text{ cm}^{-1}$. Da einerseits in einer Ketonverbindung eine Ketogruppe vorkommt und in einer Alkoholverbindung eine Hydroxylgruppe enthalten ist, und andererseits keine weiteren Stoffe mit derselben funktionellen Gruppe vorkommen, kann mithilfe der IR Spektren eine erste qualitative Aussage über die Proben getroffen werden. In Abbildung 46 ist eine Überlagerung der IR Spektren der H6 Versuche dargestellt. Darin kann gesehen werden, dass durch die Hydrierung einerseits der Ketonpeak und andererseits der Alkoholpeak (Peaks in Abbildung 46 eingekreist) fast verschwinden. Daher kann konkludiert werden, dass der Anteil an gebundenem Sauerstoff stark zurückgegangen ist, da sowohl eine Hydroxylgruppe als auch eine Ketogruppe ein Sauerstoffatom enthalten. Dies lässt sich ebenfalls durch ein Quantifizierungstool am IR-Spektrum zeigen. Die Konzentration von gebundenem Sauerstoff im Molekül (Summe aus Ketonen und Alkoholen) geht hierbei bei zweimaligem Durchlauf auf knapp 5% der Anfangskonzentration zurück.

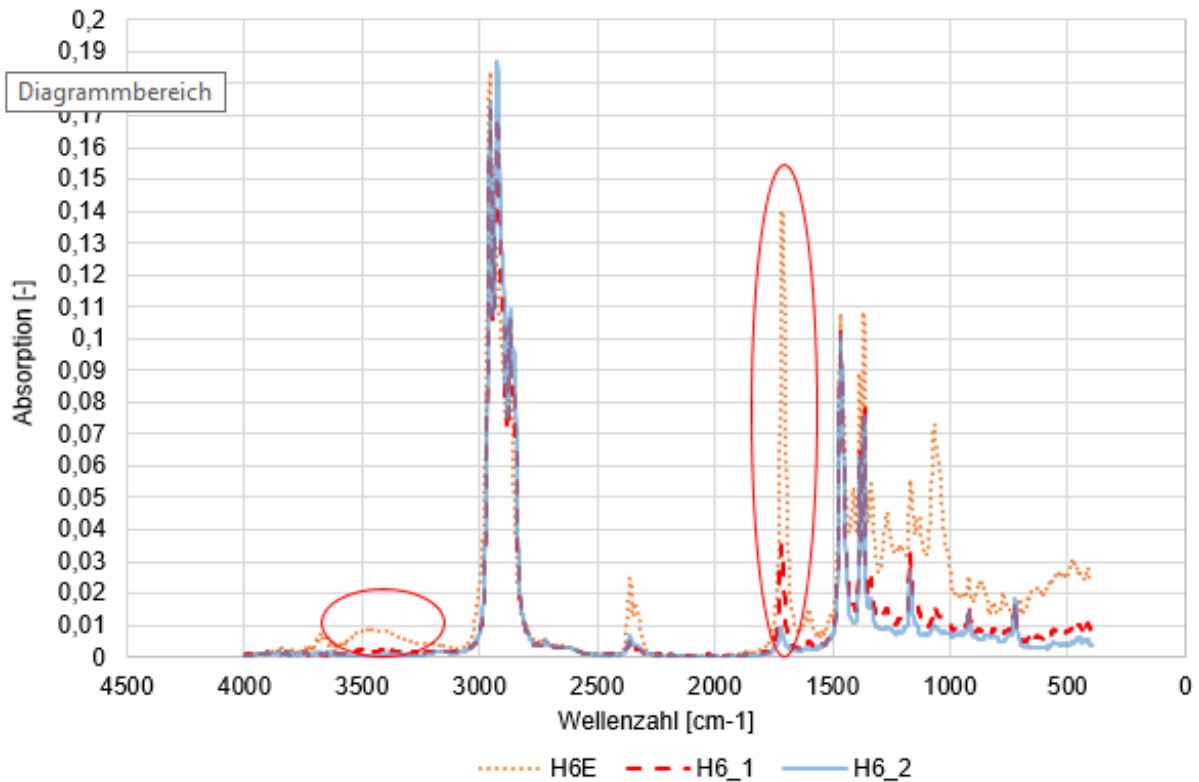


Abbildung 46: Overlay der IR Spektren der H6 Versuche mit Hervorhebung des Ketogruppen bzw. Hydroxygruppenpeaks

Bei einer Quantifizierung des gebundenen Sauerstoffs in den Produkten anhand der GC Daten kann innerhalb der zwei Durchgänge der Sauerstoffgehalt von 5,1 % auf 0,12 % reduziert werden. Abbildung 47 zeigt die Abnahme des Sauerstoffs für die Anzahl an Reaktordurchläufen.

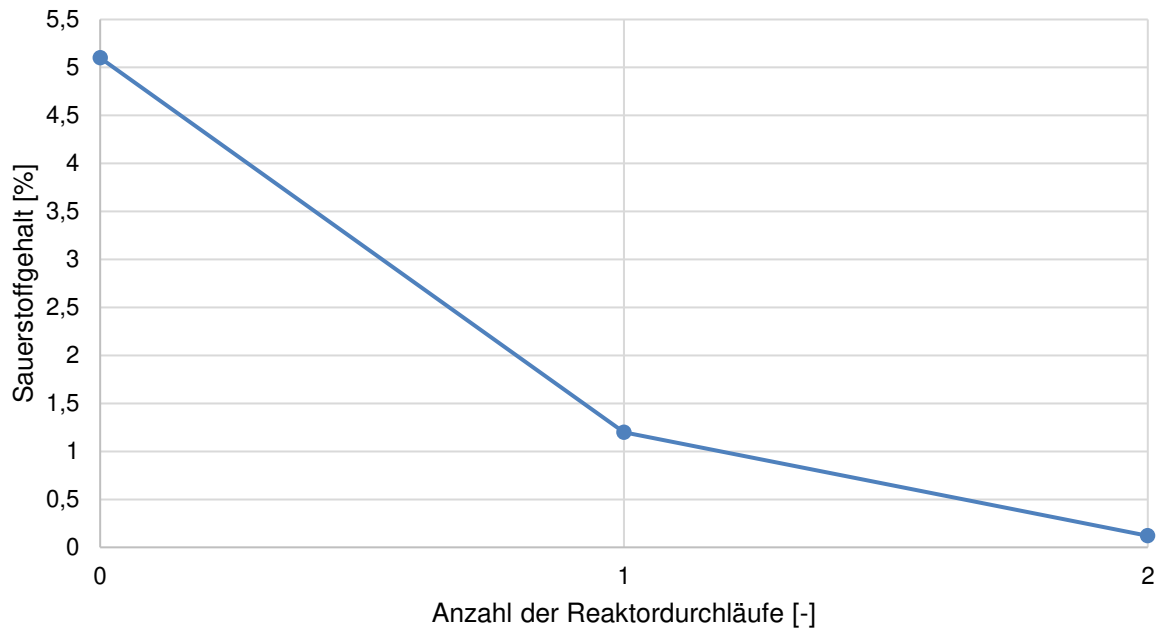


Abbildung 47: Darstellung der Abnahme des Sauerstoffgehalts nach dem ersten und zweiten Reaktordurchlauf

Die Produktpalette weist vor allem Hydrocrackingprodukte und Cycloalkane auf. Unter anderem wurde auch das Molekül 2,6-Dimethylheptan gefunden. Für die Hydrierung von 2,8-Dimethyl-5-nonanon ist dieses Produkt jedoch sehr unwahrscheinlich, weil zur Bildung dieses Moleküls eine Ethylgruppe wegbrechen und eine Methylgruppe am sechsten Kohlenstoffatom binden müsste. Darüber hinaus kann bei den Spektren der Langzeitversuche mit H6E kein 2,6-Dimethylheptan detektiert werden (siehe Abbildung 48). Des Weiteren weist das Spektrum einen Schulterpeak auf, der zusätzlich ein Indiz für 4,6-Dimethylheptan ist, was aufgrund der Zusammensetzung von H5E aus 2,6-Dimethyl-4-heptanon und 4,6-Dimethyl-2-heptanon erklärbar ist. Aus den genannten Gründen muss 2,6-Dimethylheptan eine Verunreinigung aus H5E Versuchen sein. Die angeführten Cycloalkane bilden sich aus der Hydrierung von aromatischen Stoffen.

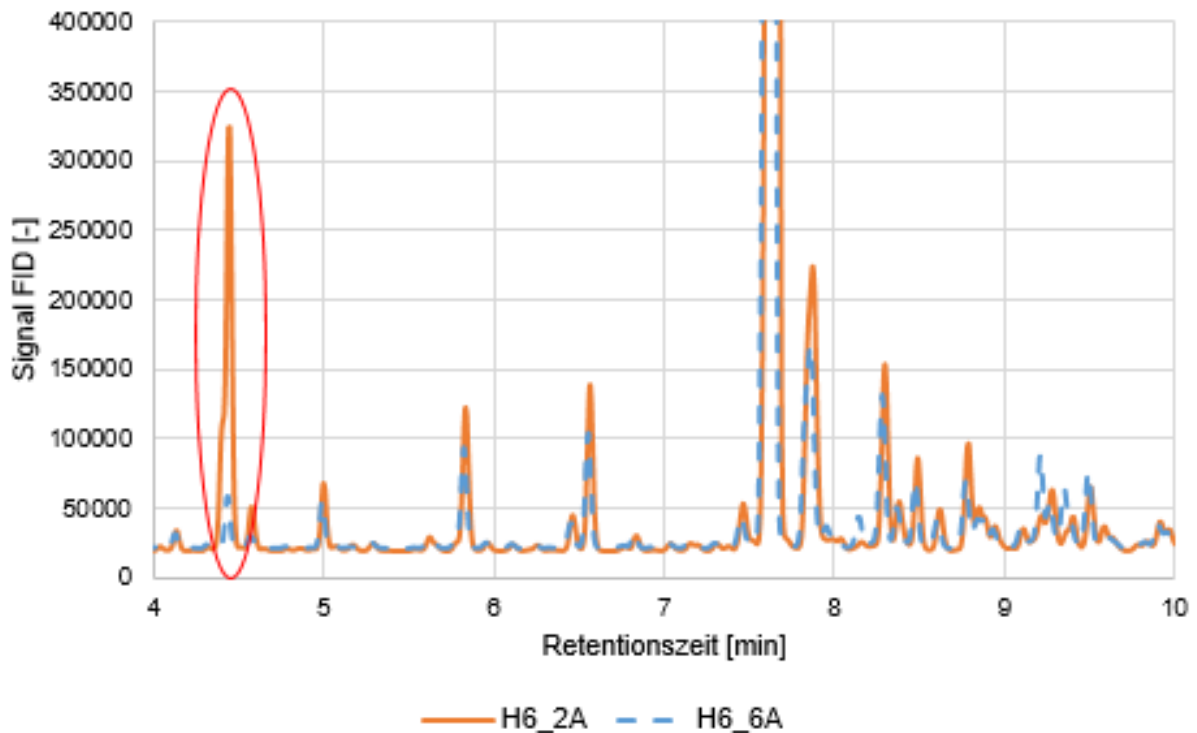


Abbildung 48: Overlay der GC Spektren von H6_2A und H6_6A

5.4.2 HDO von H8E

Für die Hydrodeoxygenierung von H8E wurde ebenfalls nach Kapitel 4.3 verfahren. Bei Centerpointbedingungen (vgl. Kapitel 5.3 Versuchsplanung mittels H5E) musste H8E dreifach hydriert werden, um ein farbloses Produkt zu erlangen. Abbildung 49 zeigt die Abnahme der Farbintensität mit zunehmenden Versuchsdurchläufen (farbloses Produkt H8_3 fehlt am Bild).

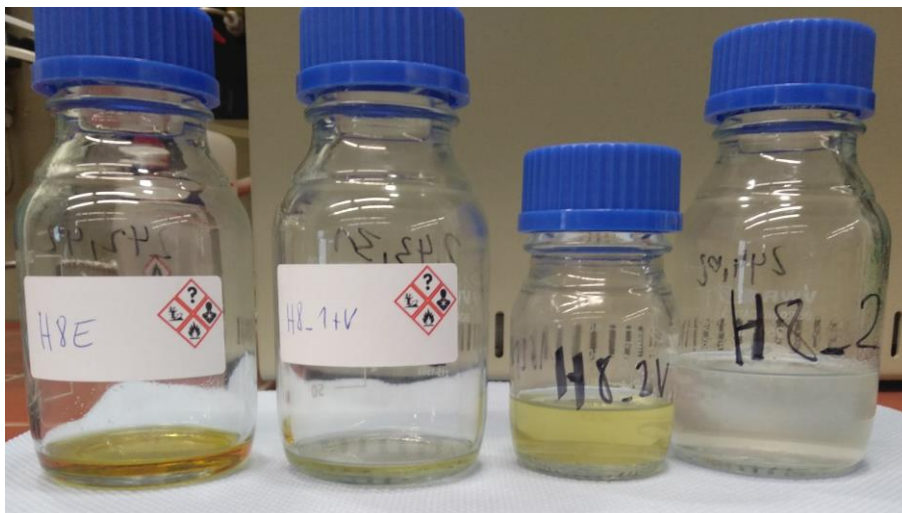


Abbildung 49: Abnahme der Farbintensität mit steigender Anzahl an Durchläufen vom Edukt H8E

Für die Versuchsreihe H8E werden ebenfalls die reaktionstechnischen Zielgrößen sowie der Wasser- und Sauerstoffgehalt der Proben betrachtet. Im weiteren Verlauf des Abschnitts werden das sich einstellende Produktspektrum analysiert und die Ergebnisse der HDO von H8E kritisch hinterfragt.

Beim Umsatz zeigt sich ein stets ansteigender Umsatz, der für H8_3A bereits 98 % beträgt. Bei der Ausbeute kommt es ebenfalls zu einer stetigen Zunahme von anfangs 53 % bis hin zu 75 %. Die Selektivität Alkan bewegt sich im Bereich zwischen circa 74 % und 80 %. Der Sauerstoffgehalt nimmt von anfänglich 4,8 % (siehe Tabelle 4) auf 1,4 % und schließlich nach dreimaligem Reaktordurchlauf auf 0,1 % ab. Für den Wassergehalt fällt der Wert ab H8_2A unter die 0,1 % Bestimmungsgrenze ab.

Tabelle 12: Übersicht der in der Versuchsplanung betrachteten Zielgrößen für die Versuchsreihe H8E

H8E Versuche				
Produktbezeichnung	Einheit	H8_1A	H8_2A	H8_3A
Umsatz	[%]	71,40	91,45	98,15
Ausbeute 2,8-Dimethylnonan	[%]	53,87	73,28	75,12
Selektivität 2,8-Dimethylnonan	[%]	75,44	80,13	76,53
Anteil leichte Phase	[%]	93,70	97,40	93,45
Flüssigausbeute	[%]	101,54	101,23	111,46
Sauerstoffgehalt	[%]	1,41	0,48	0,1
Wassergehalt	[%]	0,14	<0,1	<0,1

Hinsichtlich des Produktspektrums kommt es für die Hydrodeoxygenierung von H8E hauptsächlich zu einer Bildung von 2,8-Dimethylnonan. Ähnlich wie oben für das Edukt H6E beobachtet, zeigt sich für H8E ebenfalls eine Bildung von Nebenprodukten durch Hydrocracking bzw. eine Bildung von Cycloalkanen. Abbildung 50 zeigt einen repräsentativen Ausschnitt des Spektrums der Gaschromatographie für die Hydrocrackingprodukte. Es kommt für die mehrmalige HDO von H8E zur Bildung von C₈, C₉, C₁₀ Alkanen als Nebenprodukt. Anhand der Quantifizierung der Cycloalkane über den Anteil der Peakflächen des GC Spektrums beträgt der Anteil an Cycloalkanen ungefähr 17 % von H8_3A. In Abbildung 51 findet sich eine Auswahl an Cycloalkanen, welche im Spektrum hervorgehoben sind.

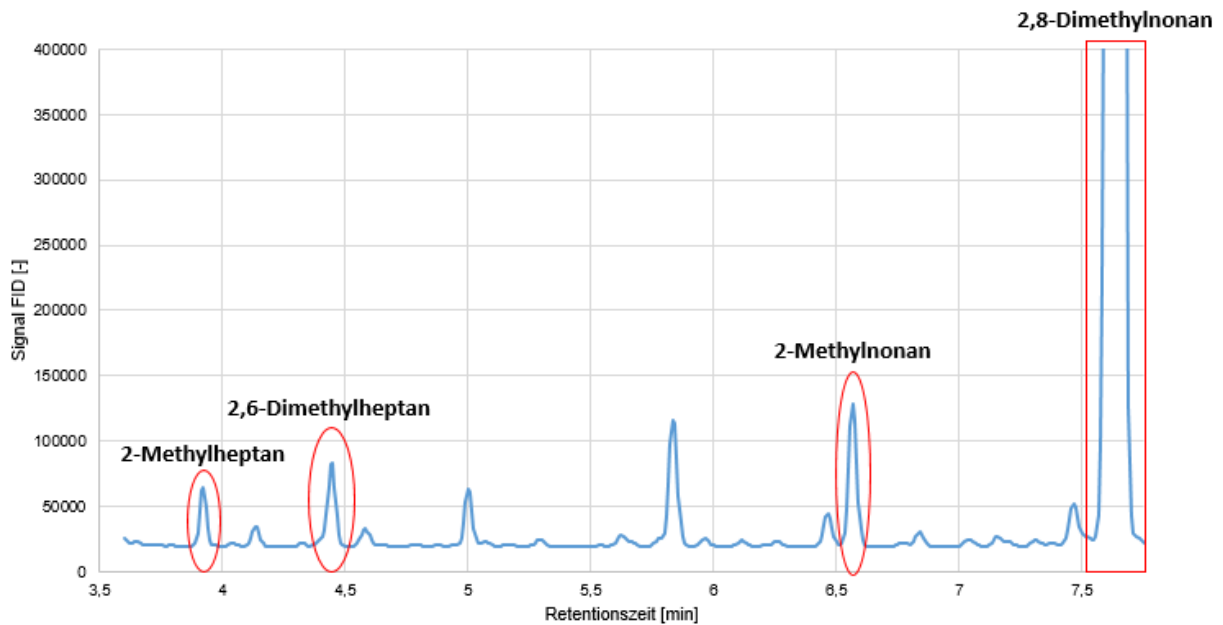


Abbildung 50: Identifikation von Hydrocrackingprodukten anhand eines Ausschnitts aus dem GC Spektrum von H8_3A

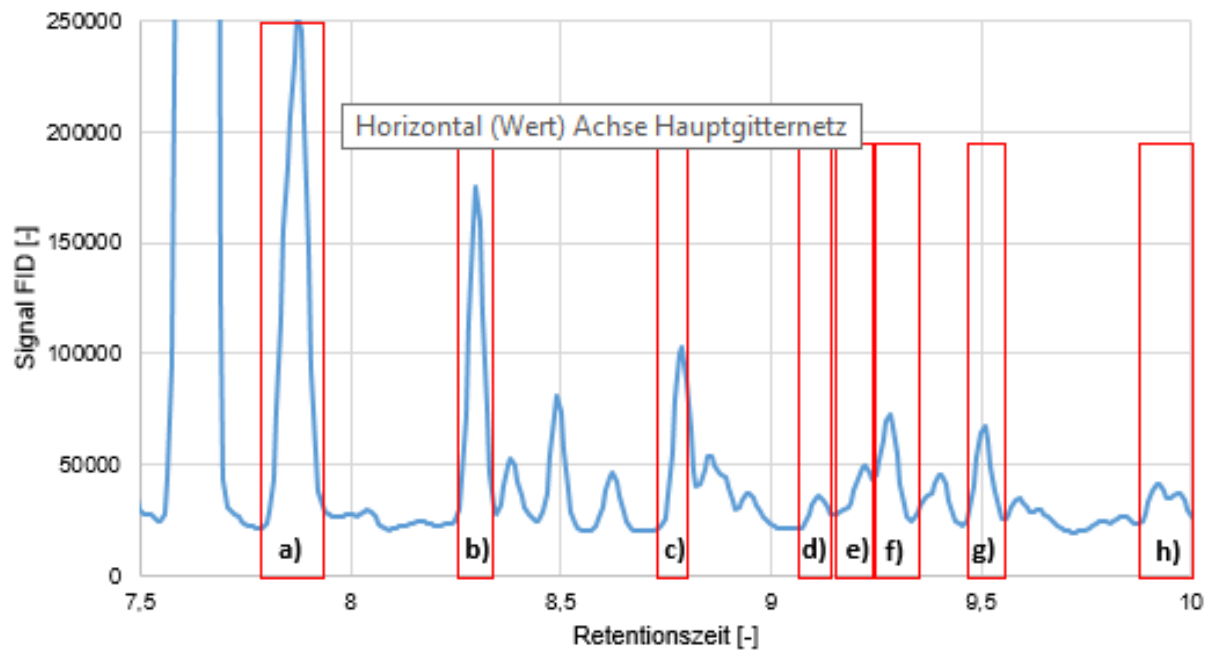


Abbildung 51: Hervorhebung einiger Cycloalkane im GC Spektrum von H8_3A,

- a) b) 1-Methyl-4-methylcyclohexan,
- c) 1-Ethyl-3-methylcyclohexan,
- d) 1-Ethyl-1,3-Dimethylcyclohexan,
- e) 1,2-Dimethylbutylcyclohexan,
- f) 1,2-Dipropylcyclopentan,
- g) 1-Ethyl-2-methylcyclohexan,
- h) 1,1,3-Trimethyl-3-(2-methyl-2-propenyl)cyclopentan

Im Folgenden werden die oben angeführten Ergebnisse verknüpft und diskutiert.

Für das Umsatzverhalten der HDO von H8E kann eine stetige Zunahme beobachtet werden. Dies ist auf die Umsatzdefinition zurückzuführen und die zusätzliche Verlagerung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte bei Entfernung von Wasser. Anhand des Wertes von H8_3A kann der Gesamtumsatz abgelesen werden und es ist zu erkennen, dass trotz dreimaliger Versuchsdurchführung noch Ketone und Alkohole im Gemisch vorhanden sind und deshalb kein hundertprozentiger Gesamtumsatz erreicht werden kann. Dies beweist, dass die geringfügig unterschiedliche Zusammensetzung im Vergleich mit H6E bereits einen beträchtlichen Einfluss auf die benötigte Hydrierzeit hat. Auch die Selektivität und die Ausbeute zum Zielalkan 2,8-Dimethylnonan steigt hin zum Endprodukt an. Dies zeigt, dass bezogen auf das Ausgangsedukt immer mehr Alkan entsteht und, dass selektiv immer mehr Dimethylnonan gebildet wird.

Das mehrmalige Durchlaufen des Reaktors wirkt sich wie bereits vorher beschrieben bei H8E in einer Absenkung des Sauerstoffanteils aus. Nach den drei Durchläufen kann mittels der GC Daten festgehalten werden, dass der Sauerstoffgehalt im Produkt von 4,8 % auf 0,1 % abgenommen hat (siehe Abbildung 52). Diese Messung kann ebenfalls anhand der IR Spektren bestätigt werden (vgl. Hervorhebung des Alkohol- bzw. Ketonpeaks in Abbildung 53).

Der Wassergehalt der Proben wird einerseits durch die Abtrennung der schweren, wässrigen Phase nach der Versuchsdurchführung und andererseits durch das Abnehmen der Keton- und Alkoholkonzentration im weiterverarbeiteten Edukt immer geringer und beträgt bei H8_3 wiederum unter 0,1 % (Bestimmungsgrenze der Karl-Fischer-Titration).

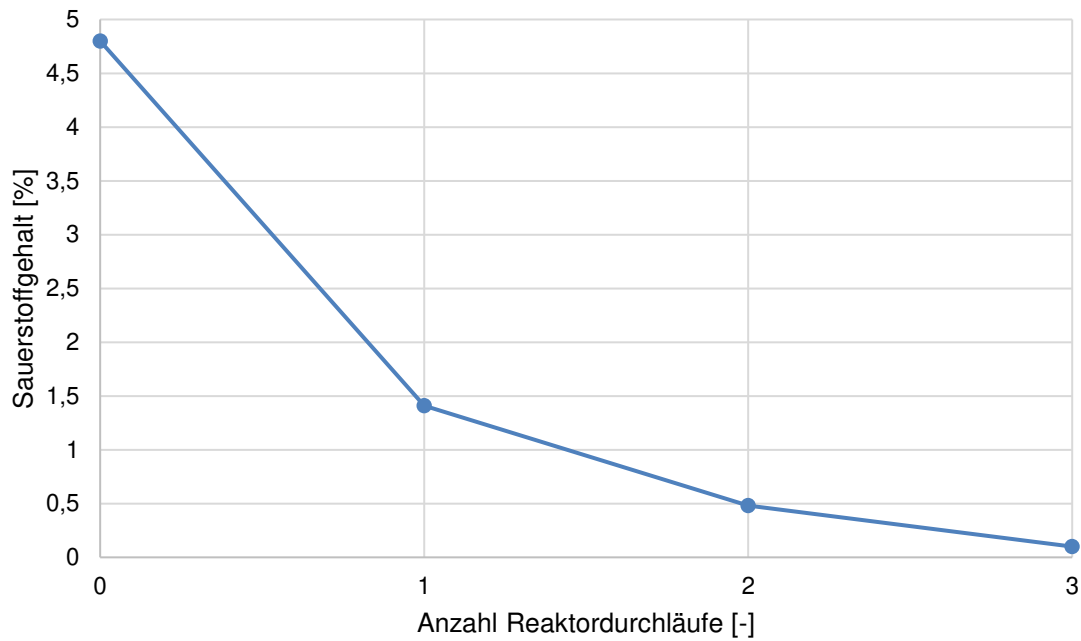


Abbildung 52: Darstellung der Abnahme des Sauerstoffgehalts von H8E für unterschiedliche Anzahl an Reaktordurchläufen

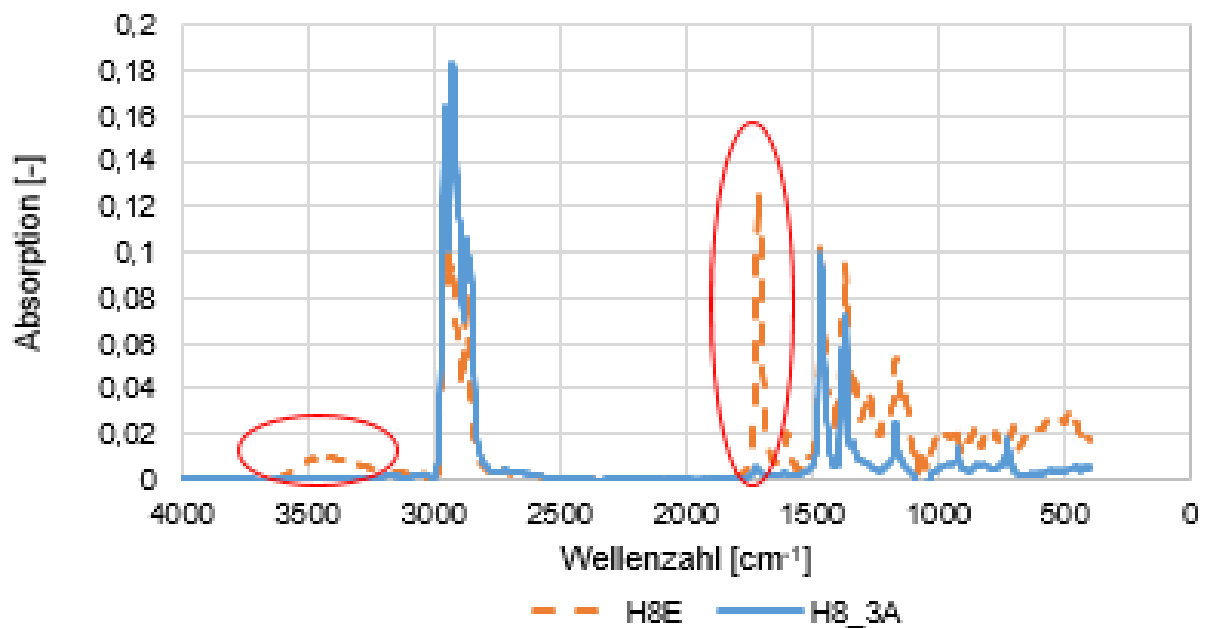


Abbildung 53: Overlay IR- Spektren von Edukt H8E und Endprodukt H8_3A

Auch bei H8_3A finden sich die für die Reaktion und den Katalysator typisch auftretenden Hydrocrackingprodukte. Zu Abbildung 50 muss, wie bereits vorher angeführt, nochmals auf die geringe Wahrscheinlichkeit der Bildung des Nebenprodukts 2,6-Dimethylheptan verwiesen werden. Dies erklärt sich einerseits durch die vorher durchgeführten Versuche mit H5E und andererseits durch die mangelnde mögliche Reinigung des Strömungsrohrs nach jedem

Versuch. Daher bleiben meist gewisse Reste zurück, in diesem Falle das Molekül 2,6-Dimethylheptan.

5.4.3 Vergleich zwischen H6E und H8E

In diesem Teil wird ein bestmöglicher Vergleich zwischen den Ergebnissen der beiden Realversuchsreihen angestrebt. Im Vergleich der zwei Versuchsreihen sieht man, dass obwohl der Hauptanteil der beiden Edukte 2,8-Dimethyl-5-heptanon ist, sowohl der Umsatz als auch die Ausbeute sowie die Selektivität voneinander abweichen. Die relativen Unterschiede liegen bei den Endprodukten lediglich im Bereich von 2 % Abweichung. H6E schneidet aber durchwegs besser ab. Gründe hierfür sind eventuell qualitative Unterschiede zwischen den Edukten sowie eine fortsetzende Deaktivierung des Katalysators. Im Vergleich der Wassergehalte und Sauerstoffgehalte kommt es ebenfalls bei H8E zu einem geringeren Rückgang pro Durchlauf. Anhand des Produktspektrums kann kaum ein Unterschied zwischen den Produkten ausgemacht werden. In H8E finden sich jedoch größere Mengen an Cycloalkanen. Obwohl die Mengen der Hauptprodukte bei H6_2A stets höhere Konzentrationen zeigen, liegen bei Betrachtung des GC Spektrum Overlays die Werte von H8_3A für die Cycloalkane höher (vgl. Abbildung 54). Bei Quantifizierung anhand der Peakflächen kommt man auf circa 17 % Cycloalkane bei H8_3A während es bei H6_2A lediglich 12 % sind.

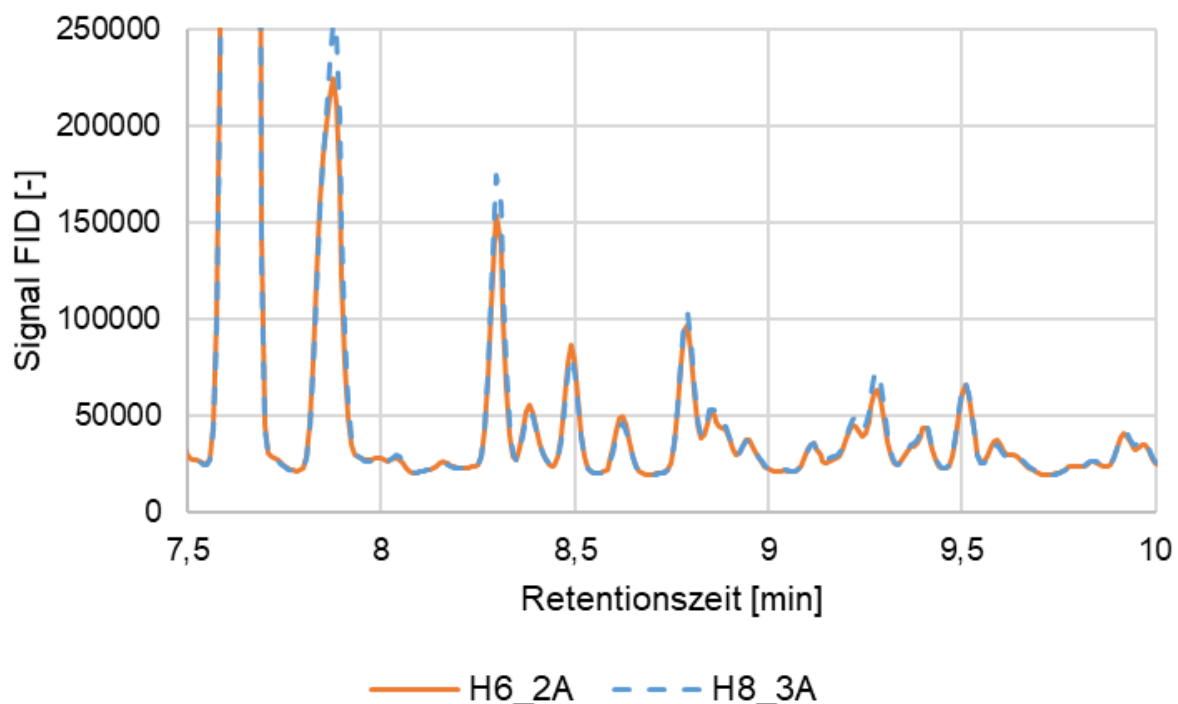


Abbildung 54: Overlay der GC Spektren von H6_2A und H8_3A

5.4.4 Vergleich der HDO der realen Gemische mit den Ergebnissen der Versuchsplanung

Bei Vergleich der Versuche mit der Versuchsplanungssubstanz H5E und der Substanzen H6E und H8E kommt es zu einem weiteren Abfall des Umsatzes. Der Rückgang des Umsatzes ist unter anderem auch dafür verantwortlich, dass mehrmals hydriert werden muss, um annähernd sauerstofffreie Produkte zu erlangen. Bei Auftragung des Umsatzes über die Versuchszeit kann der Trend der Abnahme des Umsatzes weiter bestätigt werden. Die Ausreißer nach oben erklären sich dadurch, dass bei späteren Versuchen (siehe Einkreisung in Abbildung 55) der Umsatz höher wird, da alle Alkohol- und Ketonverbindungen verbraucht werden (siehe Definition des Umsatzes in Kapitel 3.3.2). Bei Vergleich der Abbildung 43 und Abbildung 55 kann aus der Geradengleichung der Trendlinien abgelesen werden, dass die Steigung stärker negativ wurde. Formel 18 zeigt die Regressionsgeradengleichung zur Trendlinie in Abbildung 43.

$$\text{Umsatz [\%]} = -0,1314 * t [h] + 99,099 \quad \text{Formel 18}$$

Formel 19 zeigt die Geradengleichung aus Abbildung 55

$$\text{Umsatz [\%]} = -0,2271 * t [h] + 108,22 \quad \text{Formel 19}$$

Dies legt den Schluss nahe, dass die Hydrierung der Substanzen H6E und H8E einen großen Einfluss im Rückgang der Aktivität hat. Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, dass die Eduktmoleküle länger werden und somit den Platz zu den aktiven Zentren des Katalysators mehr verlegen. Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass die Reaktion von 2,8-Dimethyl-5-nonanon mehr Verkokung am Katalysator bewirkt und somit ebenfalls die Aktivität leidet. Laut Wolf und Alfani hat, wie bereits angenommen, die Eduktzusammensetzung einen Einfluss auf die Menge an gebildetem Koks, aber nicht aufgrund der Moleküllänge sondern aufgrund der Vorstoffe über die sich das Koks bildet. Als Konsequenz kommt es für Aromaten und Olefine zu einer höheren Verkokung wie bei Kohlenwasserstoffen (Wolf und Alfani 1982, S. 353). Dies könnte eine Begründung für die stärkere Abnahme der Aktivität bei den realen Versuchssubstanzen sein, da sie mehr Aromaten (unter anderem verantwortlich für die Farbe) als H5E beinhalten.

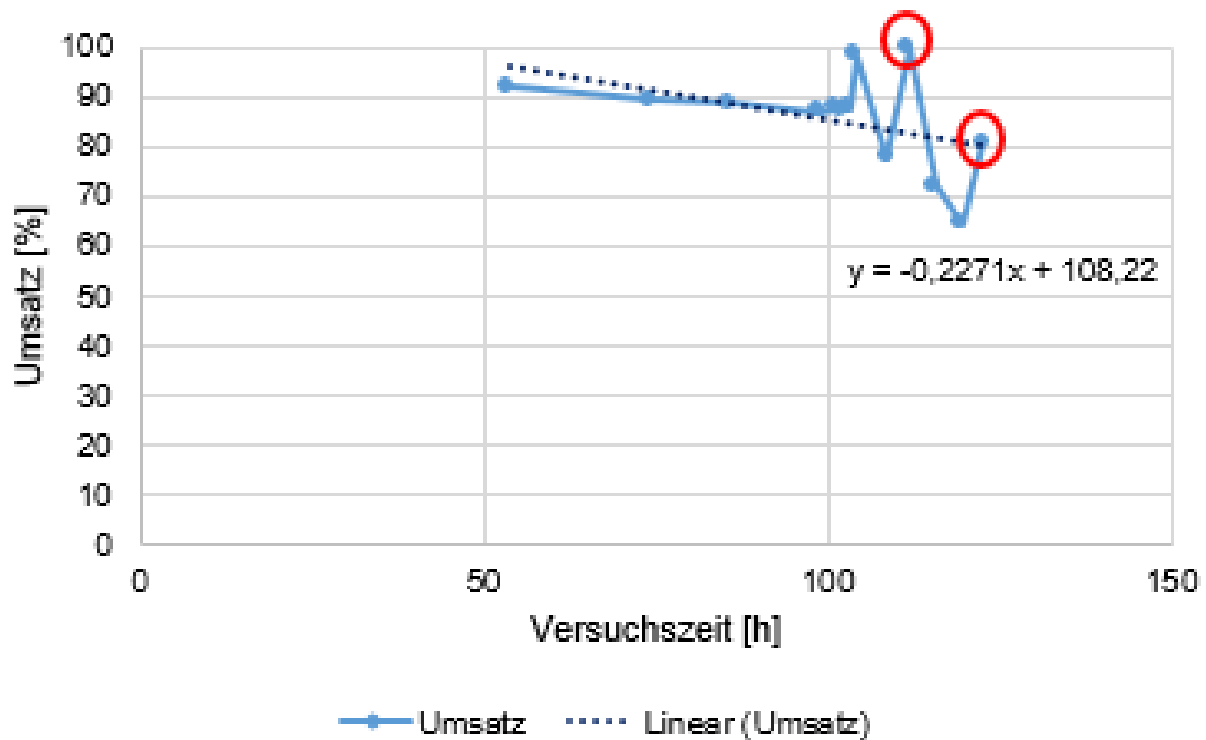


Abbildung 55: Darstellung des Umsatzes der Centerpoints von VP1 bis zu den realen Kurzversuchen über die Versuchszeit

Der oben beschriebene Effekt der Abnahme des Umsatzes zeigt sich bei einer Langzeitbetrachtung des Katalysatorumsatzes. Der Umsatz müsste aber bei der Versuchsdurchführung nach Le Chatelier begünstigt worden sein, denn zwischen den Versuchsdurchläufen wurde jeweils die schwere Phase abgetrennt und als nächstes Edukt nur die leichte Phase zugeführt. Dies sollte im Gleichgewicht den Gleichgewichtsumsatz erhöhen. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt nur der jeweils erste Versuch mit Centerpointversuchen der Versuchsplanungsreihe 1 verglichen. Hierbei zeigt sich ebenfalls eine Abnahme der Aktivität, aber aufgrund der geringeren Anzahl an Datenpunkten im niedrigen Bereich ist keine derart starke Steigungsänderung, wie oben beschrieben ersichtlich.

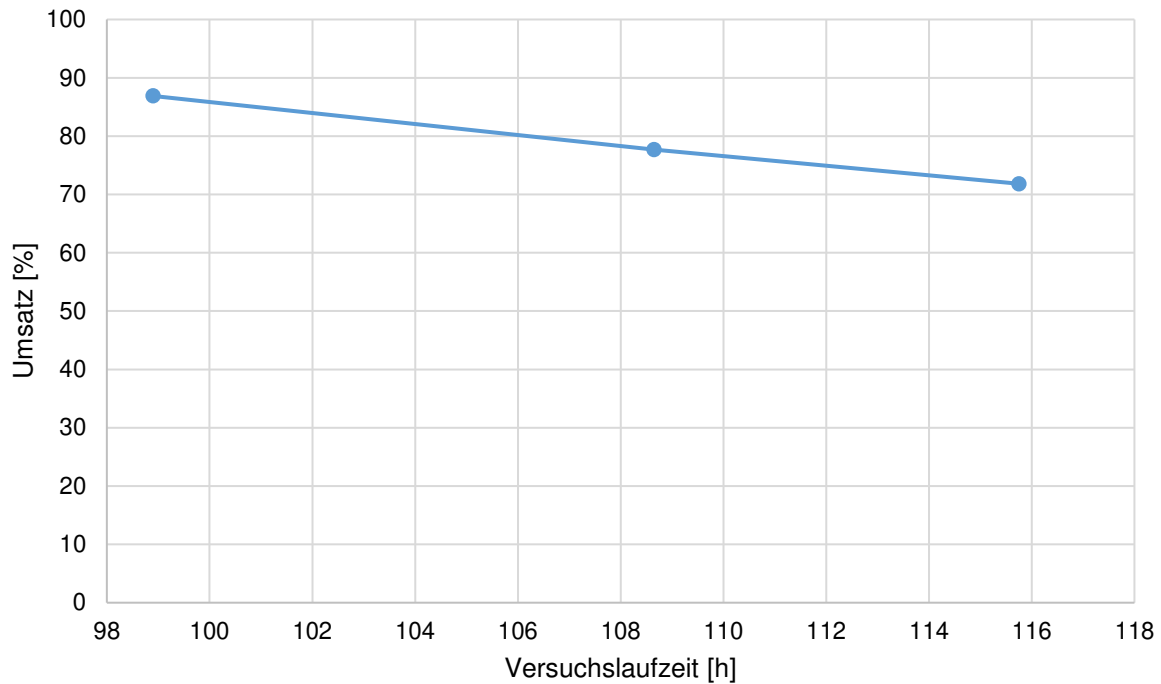


Abbildung 56: Darstellung des Umsatzes gegen die Zeit für die jeweils ersten Versuche mit H6E und H8E im Vergleich mit dem letzten Versuchsplanungsversuch mit H5E bei Centerpointbedingungen

5.4.5 Eignung der realen Gemische als Jetfuel-Intermediat

Grundsätzlich beinhalten Treibstoffgemische mindestens 50 Volumenprozent Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von vier bis 25 gebundenen Kohlenstoffatomen (C_4 - C_{25}). Während für Benzin der kurzkettige Bereich (C_4 - C_9) wichtig ist und für Diesel der länger-kettige Bereich (C_{11} - C_{25}) verwendet wird, ist für die Verwendung als Jetfuel eine Kohlenstoffkettenlänge von C_9 - C_{16} notwendig. Da die aus H6E und H8E generierten Produkte vorwiegend aus 2,8-Dimethylnonan bestehen, passen sie mit C_{11} gut in das Jetfuelsegment (Myllyoja et al. 29.2.2020, S. 7). Kerosin wird unter dem Namen Jet A-1 international vertrieben (Marquard & Bahls AG 2015). Um den Jetfuel Flugzeugen zuführen zu können, sind entweder die Norm DEF STAN 91-91 oder die europäische Norm ASTM Standard Specification D1655-16a einzuhalten (Shell 27.2.2020; ExxonMobil Aviation 2008, S. 3). Wie am Anfang dieses Kapitels beschrieben ist für die Verwendung als Turbinenkraftstoff der Gefrierpunkt von großem Interesse. Dieser darf laut ASTM Spezifikation -47 °C nicht überschreiten. Im Patent US10315966B2 von Myllyoja et al. wird die Herstellung von n-Nonan, dessen Isomerisierung sowie Kondensation zu C_{18} Paraffinen beschrieben. n-Nonan hat den Gefrierpunkt bei $-53,5\text{ °C}$ (Bruice 2007, S. 62). Grundsätzlich erhöht eine Kettenverlängerung den Gefrierpunkt. n-Undecan hat seinen Gefrierpunkt beispielsweise bei $-25,6\text{ °C}$, wobei sich eine Isomerisierung positiv auf die Kälteeigenschaften auswirkt (Bruice 2007, S. 62). So liegt der Gefrierpunkt von Dimethylnonan (vorliegendes C_{11} Isomer) mit -57 °C innerhalb des ASTM Standards (Chemical Book 29.2.2020). Des Weiteren stellt die Norm auch eine Anforderung

an das Aussehen des Produkts. Dieses soll „klar, hell, frei von Feststoffen und ungelöstem Wasser bei Umgebungstemperatur des Kraftstoffs sein“ (Total Deutschland 2016). Aus diesem Grund ist eine mehrfache Hydrierung notwendig. Ein weiteres Qualitätsmerkmal stellt die Dichte des Gemisches dar, diese sollte im Bereich zwischen 0,775 und 0,825 g/cm³ liegen. Für die Endprodukte wurde eine Dichte im Bereich von 0,78 g/cm³ gemessen. Auch an die Zusammensetzung des Gemisches stellt der ASTM Standard Ansprüche. Der Schwefelgehalt muss beispielsweise unter 0,3 Massenprozent liegen. Aufgrund der Herstellung der Edukte aus Isobutanol und Aceton kann ausgeschlossen werden, dass sich Schwefel in den entstandenen Produkten befindet. Um verifizieren zu können ob der Wassergehalt den Anforderungen konform ist, reicht die Genauigkeit der Bestimmung des Wassergehalts nicht aus. Laut dem ASTM Standard D7566 sollte der Wassergehalt maximal bei 75 ppm (das entspricht 0,0075 %) liegen, die Messung des Wassergehaltes gibt jedoch nur eine Aussage, dass sich der Gehalt unter 0,1 % befindet.

Tabelle 13: Ausgesuchte weitere Parameter aus dem ASTM Standard, welche nicht gemessen wurden (Total Deutschland 2016)

Parameter	Einheit	ASTM Standard
Flammpunkt	[°C]	38
Siedeende	[°C]	300
Heizwert	[MJ/kg]	42,8
Elektrische Leitfähigkeit	[pS/m]	50 - 600

Wie bereits in Kapitel 5.4.1 und 5.4.2 weisen die Proben H6_2A und H8_3A einen sehr hohen Anteil an Cycloalkanen und wenig aromatische Bestandteile auf (vgl. Abbildung 51). Interessant ist hierbei ein Vergleich mit dem Produktspektrum des „Alcohol-to-jet“ Prozesses. Dieser Prozess ist der katalytischen Gasphasenkondensation aufgrund des Einsatzes von Alkoholen wie z.B. Ethanol, Butanol und Isobutanol als Edukt ähnlich, sein Produktspektrum weist jedoch keine Cycloalkane auf. Das Vorhandensein dieser monocyclischen Alkane erhöht den Heizwert des Gemisches, und der Treibstoff verfügt über bessere Eigenschaften z.B. hinsichtlich Zerstäubbarkeit (Chen et al. 2016, S. 5751). Ein weiterer Vorteil ist, dass der erzeugte Treibstoff näher an den petrochemischen Flugzeugtreibstoffen ist, da er diese Cycloalkane enthält (Cheng und Brewer 2017, S. 674). Darüber hinaus neigt das Erzeugnis zu weniger Rußbildung aufgrund des geringen Anteils an aromatischen Verbindungen. Aufgrund der guten Eigenschaften des vorliegenden Produktes wäre ein höheres Blending des Biotreibstoffs denkbar.

5.5 Langzeittrends

In diesem Kapitel wird basierend auf den durchgeführten Langzeitversuchsreihen und den unterschiedlichen Versuchsplanungsreihen ein Schluss auf die Langzeittrends bezüglich Katalysatoraktivität und Auswirkungen auf das Produktspektrum gezogen.

5.5.1 Vergleich zwischen Versuchsplanungsreihen

In diesem Kapitel wird ein Vergleich der Versuchsplanungsreihen 1 und 2 angestrebt. Einerseits werden hierbei die einzelnen Zielgrößen der Versuchsplanungsreihen im kurzen zeitlichen Rahmen betrachtet sowie gegenübergestellt und andererseits wird aus den Verläufen der Versuchsplanungsreihen eine Aussage für die extrapolierte zeitliche Entwicklung der Zielgrößen getroffen. Im Anschluss daran folgt eine kurze Diskussion der angeführten Ergebnisse.

Bei den Versuchen wurde, wie bereits beschrieben, ein Nickelhydrierkatalysator verwendet. Im Kapitel 3.4.2 wurde erklärt, dass es entgegen der Theorie zu einer Einbuße der Aktivität bei Katalysatoren kommt. Dieser Trend konnte im Laufe der Versuche bestätigt werden, unter anderem ist zwischen den beiden Versuchsreihen bereits ein deutlicher Unterschied zu erkennen.

In Abbildung 57 sieht man die Umsätze der Versuche aufgetragen bei gleichen Bedingungen (Standards). Für eine Parameterzuordnung zu den Standards sei auf Tabelle 25 im Anhang verwiesen. Für die zu unterschiedlichen Zeiten durchgeführten Versuchsplanungsreihen wird ersichtlich, dass es zu einer durchschnittlichen Umsatzeinbuße von ungefähr 30 % kommt. Bei Betrachtung von Abbildung 57 ist auffallend, dass die entstehenden Graphen nahezu parallel verlaufen. Ausnahmen zum parallelen Verlauf bilden die Standards 2 und 9. Während bei Versuchsplanung 1 (blauer punktierter Graph, Abkürzung VP1) zwischen den Standards 1 und 2 ein Anstieg des Umsatzes erzielt wurde, kommt es im Gegensatz dazu in Versuchsplanungsreihe 2 (VP2) (orange durchgängige Linie) zu einer Verminderung in der Umsatzzahl. Des Weiteren findet sich im Vergleich der Versuchsreihen ein signifikanter Unterschied zwischen Standard 8 und 9. Während bei VP1 nur ein moderater Anstieg zu sehen ist, kommt es bei VP2 zu einem Anstieg von nahezu 10%. Im Allgemeinen kann aber geschlussfolgert werden, dass es für den kurzen Zeitraum der Versuchsplanungsversuche, entgegen der Langzeittrends, zu kaum einer Deaktivierung des Katalysators kommt beziehungsweise die unterschiedliche Einstellung der Parameter auf die Umsatzzahlen größeres Gewicht besitzt.

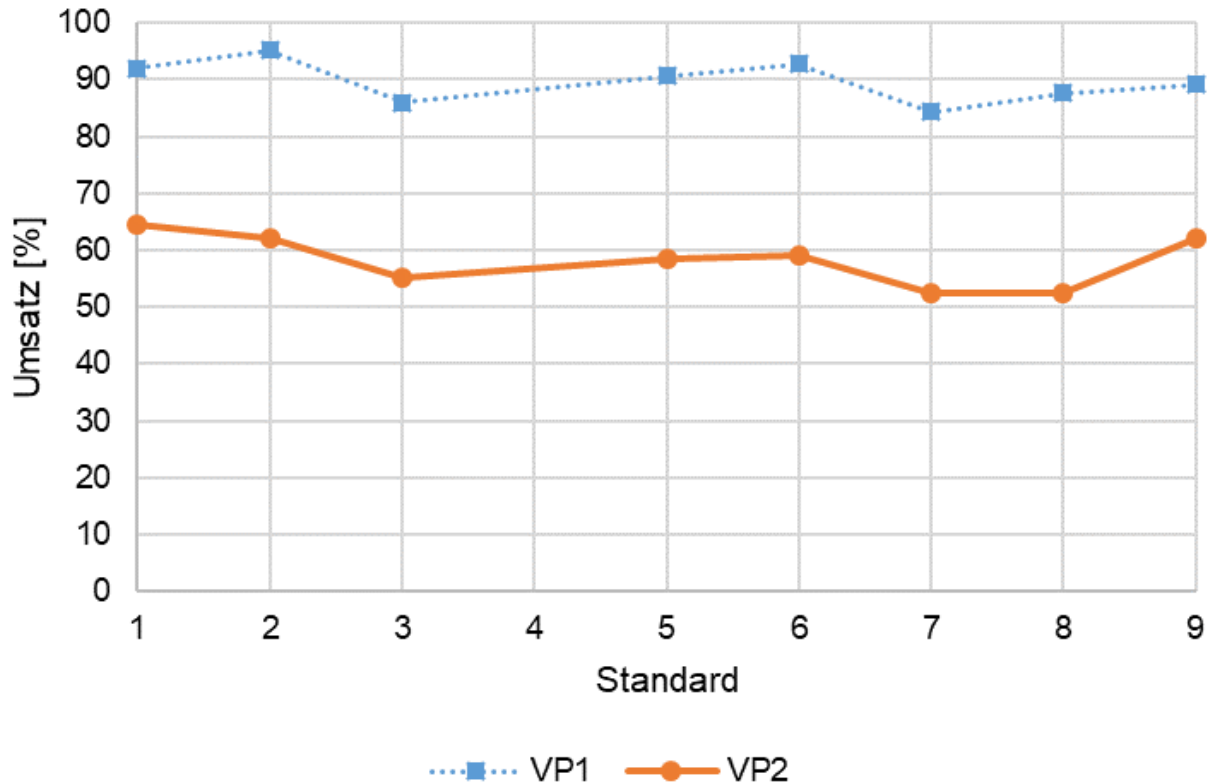


Abbildung 57: Unterschiede im Umsatz zwischen den Versuchsplanungsreihen VP1 (punktierter blaue Linie, quadratische Markierung) und VP2 (durchgängige orange Linie mit runder Markierung)

Eine Deaktivierung des Katalysators kann sich ebenfalls auf die Ausbeute der Reaktion auswirken. Zwischen Standard 5 und 9 zeigt sich für die Ausbeute von 2,6-Dimethylheptan ein komplett anderer Verlauf. Es kommt dabei bei VP2 zu einer Abnahme bis Standard 8 ehe ein Anstieg um 15 % für den letzten Standard zu verzeichnen ist. In VP1 pendelt das Ausbeutelevel um die 90 % Marke und nimmt bei Standard 9 nur leicht ab.

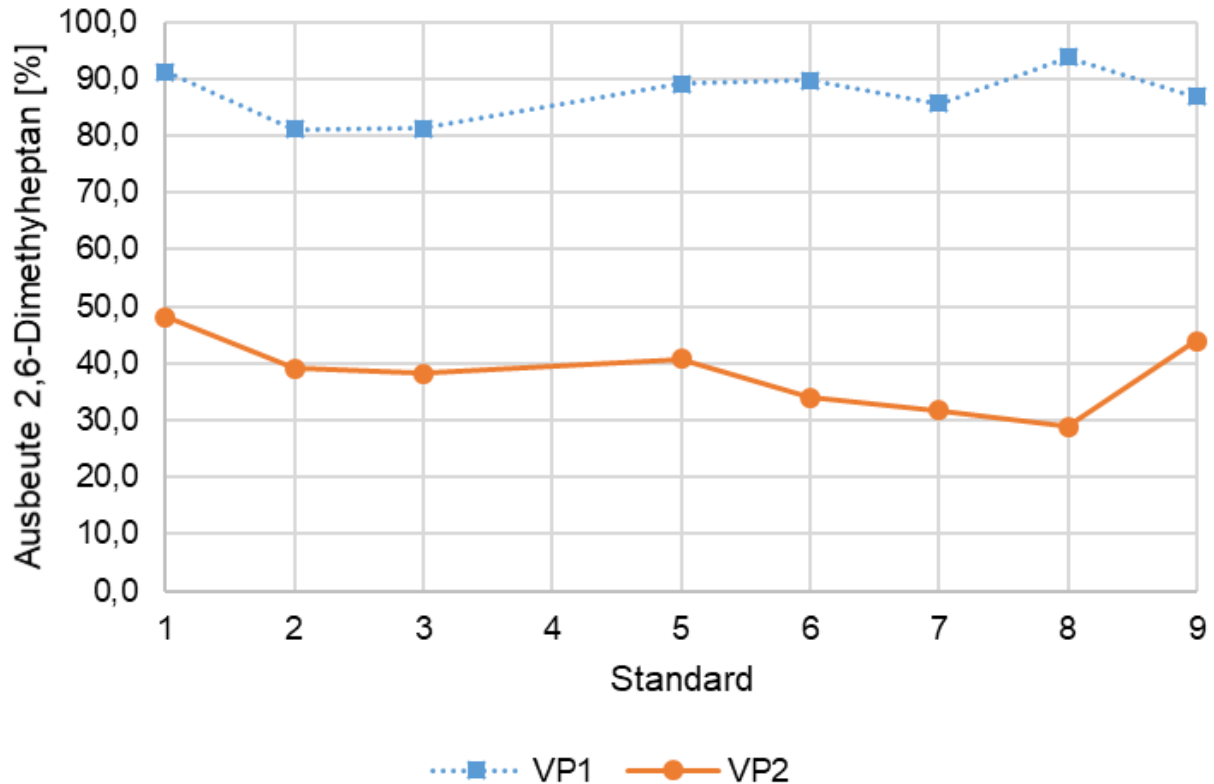


Abbildung 58: Unterschiede in der Ausbeute von 2,6-Dimethylheptan zwischen den Versuchsplanungsreihen VP1 (punktierter blaue Linie, quadratische Markierung) und VP2 (durchgängige orange Linie mit runder Markierung)

Bei Auftragung der Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan nach der Katalysatorlaufzeit bis zu den Versuchen der Versuchsplanungsreihe 2 kann der abnehmende Trend in der Aktivität des Nickelkatalysators bestätigt werden. Abbildung 59 zeigt einen nichtlinearen Fit gemäß der Funktion und Werte aus Tabelle 14 für den Verlauf der Selektivität. Die Werte der Versuchsplanungsversuche sind mit runden Markierungen aufgetragen. Die Fits sind bis zu einer Stundenanzahl von 8.000 Stunden aufgetragen, um den Selektivitätsverlust innerhalb eines Betriebsjahres einer chemischen Anlage zu prognostizieren. Danach wird normalerweise bei der geplanten Anlagenwartung der Katalysator ausgetauscht. Man sieht anhand dieses Fits, dass es im Langzeittrend einen Rückgang von 50 % gibt. Allerdings muss diese Prognose bis zu 8000 Betriebsstunden kritisch beäugt werden, da die Extrapolation über den 25-fach Zeithorizont verfügt wie die Werte der Versuchsplanung.

Tabelle 14: Gleichung und Parameter für den nichtlinearen Fit der Selektivität gegenüber Alkanverbindungen für die grafische Darstellung in Abbildung 59

Gleichung	$\text{Selektivität [\%]} = A * e^{-\frac{t}{b}} + y_0$
R^2	0,89
y_0	$24,52 \pm 120,79$

A	$80,52 \pm 116,14$
b	$508,12 \pm 1143,17$

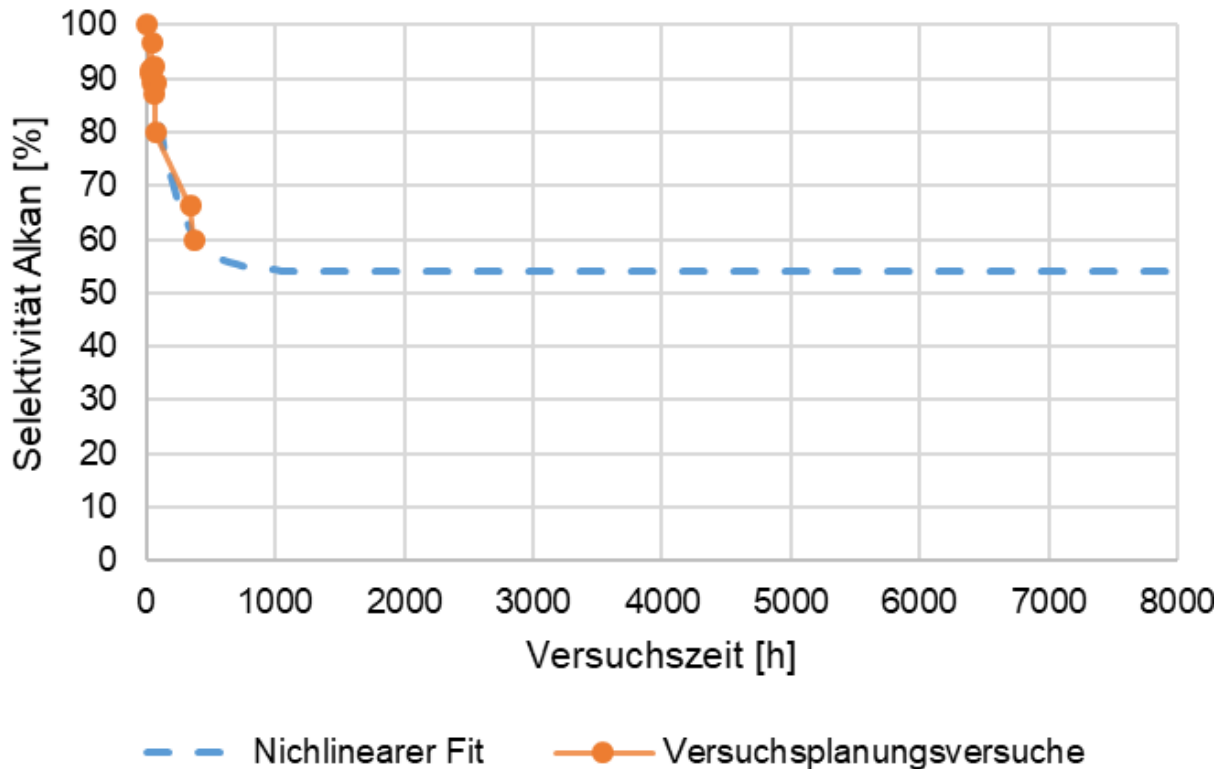


Abbildung 59: Auftragung der Selektivitäten zu 2,6-Dimethyheptan der VP1 und VP2 gegen die kumulierte Versuchszeit und nichtlinearer Fit für eine mögliche Prognose des Selektivitätsverhaltens

Im Folgenden werden die oben angeführten Ergebnisse kurz diskutiert.

Der Umsatz ist, bei heterogen katalysierten Reaktionen, von der Verfügbarkeit von aktiven Zentren des Katalysators abhängig, deshalb weist ein Rückgang des Umsatzes auf Deaktivierung durch Koksablagerung oder Sintern hin. Zwischen den Versuchsplanungen konnte im Mittel ein Rückgang von 30 % Umsatz beobachtet werden. Alles in allem ist festzustellen, dass die Umsätze aufgrund des fast parallelen Verlaufs der beiden Linien über den kurzen Zeitraum hauptsächlich von den Parametereinstellungen abhängen, wäre dies nicht der Fall wäre eine Entkopplung vom parallelen Verlauf der Versuchsplanungsreihe 2 ersichtlich. Kleine Abweichungen könnten sich durch die kleine Messungenauigkeit der Analysemerhode von ± 5 g/l erklären lassen.

Während für den Umsatzrückgang der Mangel an aktiven Zentren verantwortlich ist, ist es für die Ausbeute mehr die Bildung von anderen Produkten oder Produkten, die in die Gasphase gelangen und aus genanntem Grund verloren gehen bzw. nicht in der Quantifizierung

ausgewertet werden. Da über die Versuchsplanungsreihen die Flüssigausbeute stets im Bereich von 100 % liegt und deshalb ein Verlust von Produkten über die Gasphase ausgeschlossen werden kann, muss ein Rückgang der Ausbeute an der Bildung anderer Produkte liegen.

Für die Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan wurde die Reihen zeitlich konsekutiv aneinandergereiht und ein nichtlinearer Fit für die Werte ausgeführt. Es zeigen sich zur zufriedenstellenden Approximation große relative Fehler (siehe Tabelle 14). Dennoch kann gezeigt werden, dass über den Zeithorizont von über 300 Stunden eine starke Einbuße zu verzeichnen ist. Dies lässt eine weitere Bestätigung der Deaktivierung des Katalysators zu. Der genaue Wert der Extrapolation ist etwas vage, da der zeitliche Horizont sich durch die Extrapolation ungefähr verfünfundzwanzigfacht. Aus diesem Grund eignet sich die Extrapolation mehr für eine Abschätzung und könnte aufgrund von diversen Einflüssen nicht genau den prognostizierten Verlauf nehmen.

5.5.2 Langzeitversuche H5E

In diesem Kapitel werden die Langzeitversuche mit der Versuchsplanungssubstanz H5E beschrieben. Für die Durchführung von Langzeitversuchen bedurfte es einem geringfügigen Umbau bzw. Erweiterung der Anlage um eine Füllstandsmessung, welche ein Ablassventil steuert. Somit kann ein Überlaufen des 100 ml fassenden Produktbehälters vermieden werden. Die Langzeitversuche wurden zunächst mit der Versuchsplanungssubstanz H5E durchgeführt. Dabei wurden bei Centerpointbedingungen ($T_R = 300^\circ\text{C}$, Katalysatorbelastung = 50 mmol/(g*h) und H_2 -Überschuss 2,5) durchgehend für eine Woche Versuche durchgeführt. Dies soll einer Abschätzung der Abnahme der Katalysatoraktivität und deren Einfluss auf das Produktspektrum dienen. Die Auswertung der einzelnen Versuche ist in Tabelle 26 im Anhang zu finden. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dargelegt und im Anschluss mit den durchgeführten Versuchsplanungsversuchen anhand der Centerpointversuche und des Exothermieverlaufs verglichen.

Abbildung 60 zeigt, dass die Ausbeute von Versuch zu Versuch, trotz Wahl der identen Parametereinstellungen, annähernd linear abnimmt. Derselbe Verlauf kann auch anhand des Umsatzes abgelesen werden (vgl. Abbildung 61). Es kommt dabei über die Versuchszeit von knapp 95 Stunden zu einer Ausbeuteneinbuße von 10 %. Der Umsatz sinkt von anfangs 71 % auf 55 %.

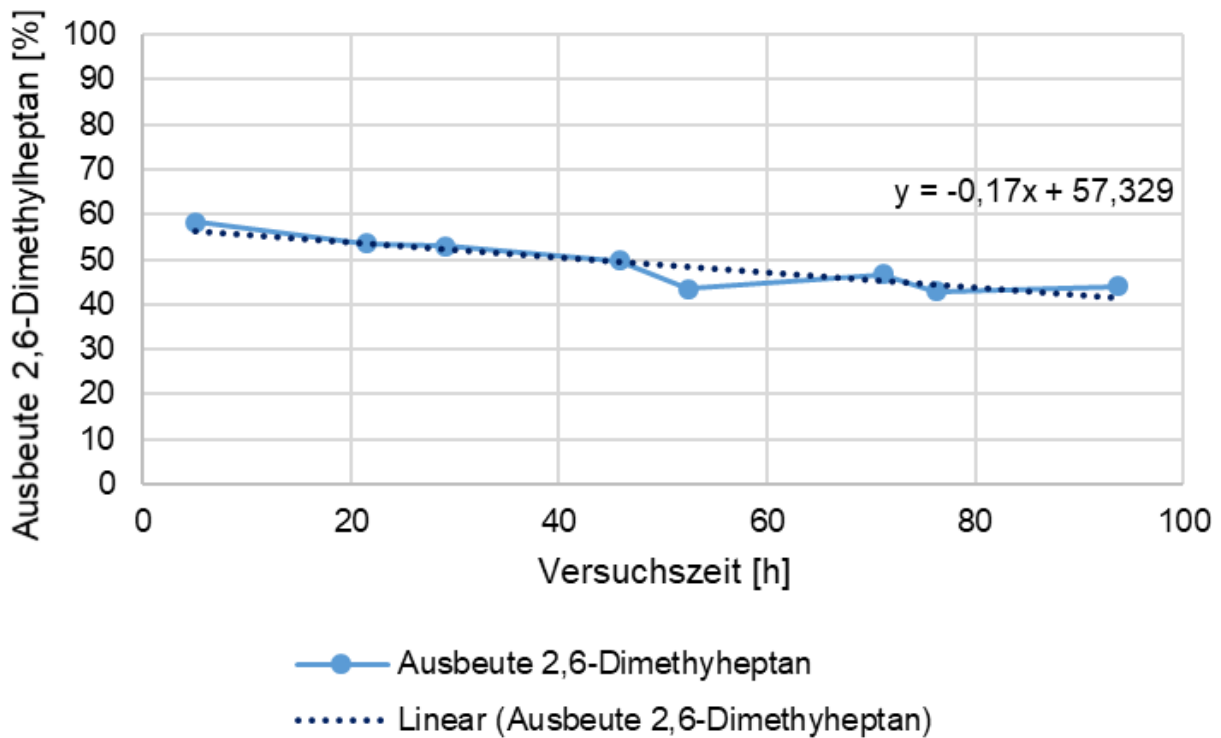


Abbildung 60: Vergleich in der Langzeitversuchsreihe erzielten Ausbeuten an 2,6-Dimethylheptan mit H5E als Edukt

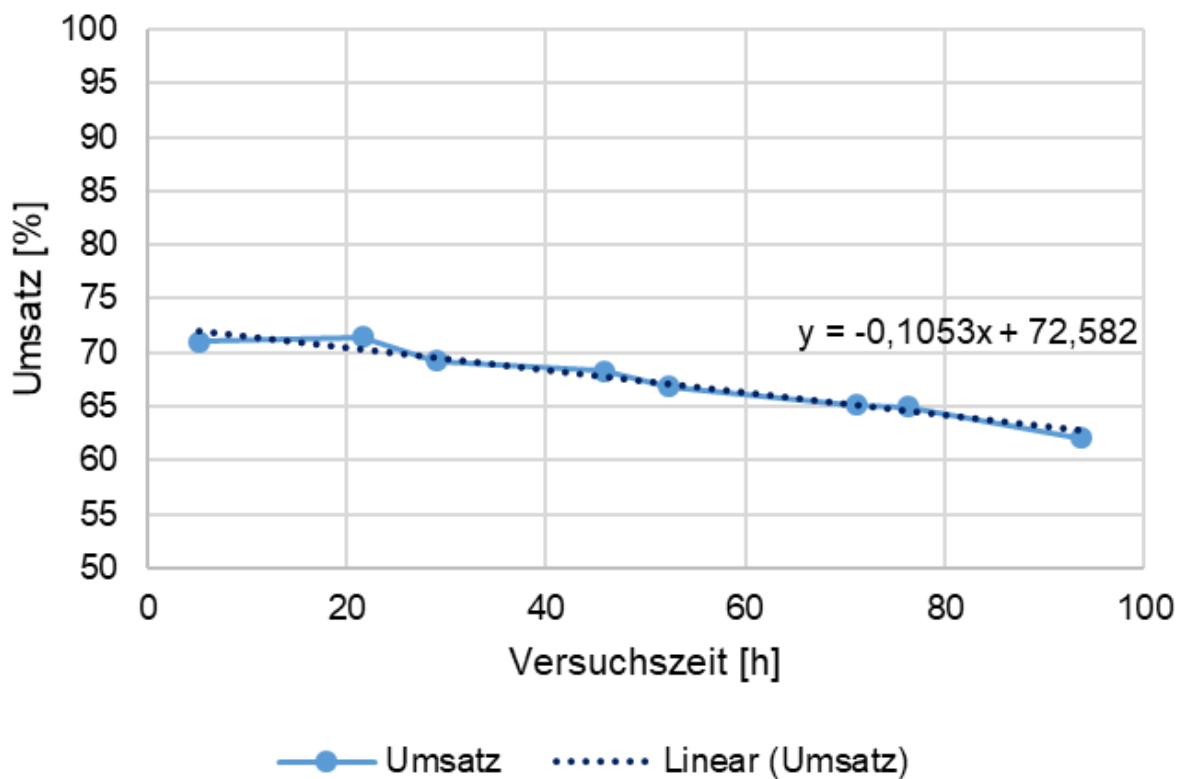


Abbildung 61: Auftragung des Umsatzes gegen die kumulierte Versuchszeit der Langzeitversuche zu H5E

Der Einfluss der Langzeitversuche auf das Produktspektrum erweist sich als äußerst gering. Wie bei der Versuchsplanung kommt es zum Großteil zur Bildung der korrespondierenden Alkane, der im Edukt vorkommenden Ketone. Eine Abweichung im Vergleich mit den Versuchsplanungsversuchen lässt sich jedoch bemerken. Während das Hydrocracking in der Versuchsplanung nur bei 315 °C zu beobachten war, kommt es in der Langzeitversuchsreihe meist zur Bildung einer kleinen Menge des Crackingprodukts 2-Methylheptan.

In der Ergebnisdarstellung über die kurze Versuchszeit liegt ein annähernd linearer Verlauf sowohl bei Umsatz als auch Ausbeute vor. Für kurze Betrachtungsräume kann für die meisten Entwicklungen eine lineare Prognose getroffen werden. Auf lange Zeit scheint aber eher ein exponentieller Verlauf wahrscheinlich. Dies liegt darin begründet, dass wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, die Reaktion hauptsächlich von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, für die unter Annahme einer Reaktion erster oder zweiter Ordnung sehr gut ein exponentieller Verlauf zugrunde gelegt werden kann. Aus diesem Grund kann die Annäherung an ein gewisses Level bei zeitlicher Auftragung der Zielgrößen postuliert werden. Dies kann aus Abbildung 66 erahnt werden.

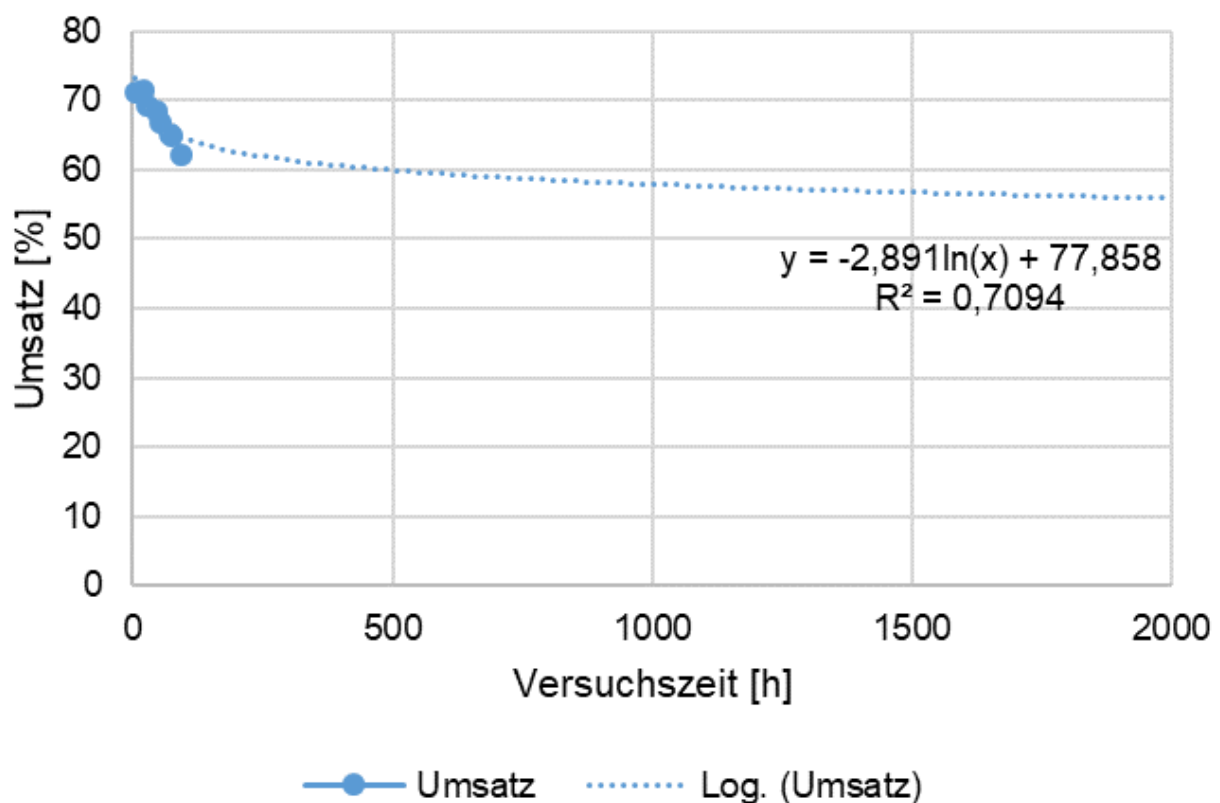


Abbildung 62: Auftragung des Umsatzes gegen die kumulierte Versuchszeit und Prognose für die Langzeitversuche zu H5E

Über die Versuchsreihen hinweg wurden sehr viele Versuche im Mittelfeld des gewählten Parameterbereichs der Versuchsplanung durchgeführt. Anhand der Ergebnisse dieser Centerpoints, die aufgrund der gleichen gewählten Parameter, eine gute Vergleichbarkeit

aufweisen, kann sehr gut die fortschreitende Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Nichtlineare Fits wurden ausgeführt, um den Umsatz sowie die Ausbeute zu beschreiben und in weiterer Folge prognostizieren zu können. Dabei wurde aus der Beobachtung der Versuche heraus, eine Funktion die exponentiell gegen einen Wert approximiert als am besten befunden. Tabelle 15 zeigt die Gleichungen, sowie die in der Gleichung vorkommenden Parameter, inklusive deren Werte für die Regressionskurven. Die grafische Darstellung der Regressionskurven enthält die Fehler als Fehlerbalken eingezeichnet und wurde bis zu einer Stundenanzahl von 8.000 ausgeführt (siehe Abbildung 63 f.). Der Wert von 8.000 Stunden wurde angestrebt, um eine durchschnittliche kontinuierlich betriebene Anlage für ein Jahr (abzüglich der Wartungszeiten) darstellen zu können. In einem Betriebsjahr kommt es dementsprechend zu einem mittleren Umsatzrückgang von ca. 50 %, während die Ausbeute im Mittel der beiden Kurven um knapp 95 % zurückgeht. Dies zeigt, dass sich die Deaktivierung mehr auf den Verlauf der Ausbeute auswirkt als auf den Umsatz.

Tabelle 15: Gleichung und Parameter des nichtlinearen Fits des Umsatzes und der Ausbeute durchgeführt für alle Centerpointversuche mit H5E zur Darstellung Abbildung 63 und Abbildung 64

Gleichung	Umsatz [%] = $A * e^{-\frac{t}{b}} + y_0$	Ausbeute Alkan [%] = $A * e^{-\frac{t}{b}} + y_0$
R²	0,8	0,91
y₀	52,81735 ± 11,22455	4,29406 ± 36,46725
A	48,86384 ± 8,8808	99,50 ± 32,97
b	201,73626 ± 100,36431	335,96 ± 201,80

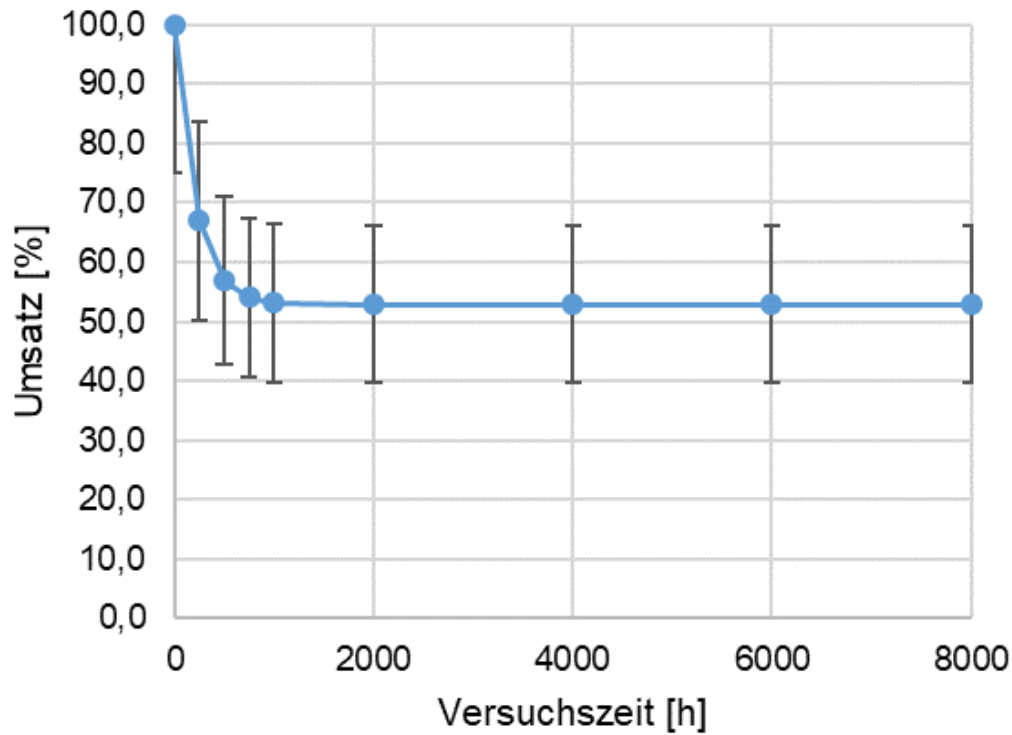


Abbildung 63: Regressionsfit der Umsätze aller Centerpointversuche von H5E mit eingezeichneten Fehlerbalken (vgl. Tabelle 15)

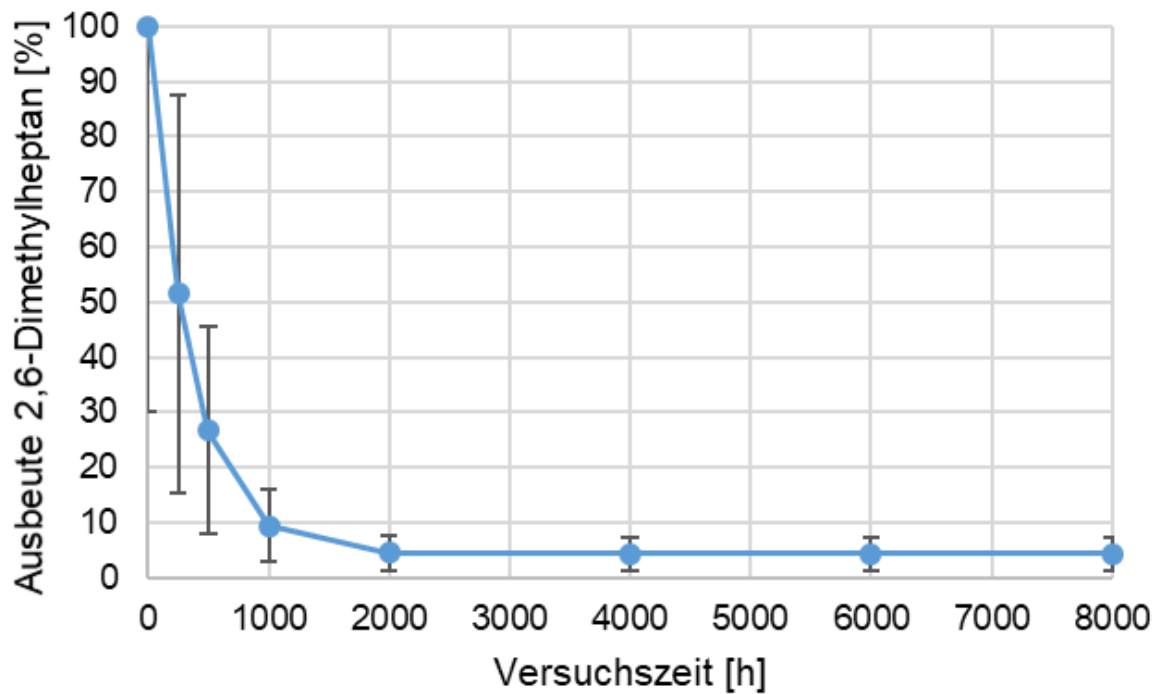


Abbildung 64: Regressionsfit der Ausbeute von 2,6-Dimethylheptan aller Centerpoints von H5E mit eingezeichneten Fehlerbalken (vgl. Tabelle 15)

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, kommt es bei den Versuchen aufgrund der Exothermie der Reaktion zu einer Verminderung des Temperaturunterschiedes ΔT zwischen Mantelheizung und der Reaktortemperatur. Anhand dieses Temperaturunterschiedes kann ein Schluss auf den Umsatz der Reaktion geschlossen werden, denn die Reaktionsenthalpie wird bei Umsatz des Eduktes frei. Im folgenden Abschnitt wird die Exothermie über den Verlauf der Centerpointversuche kurz beschrieben.

Bei Betrachtung des Exothermieverlaufs im Langzeittrend kann ebenfalls ein Rückgang der Exothermie der Reaktion beobachtet werden, während das durchschnittliche ΔT zwischen Mantelheizung und Reaktorinnentemperatur anfangs wie beschrieben bei circa 4 °C liegt, kommt es zu einer Änderung bis auf ungefähr 9 °C. Anhand der Beobachtung und der Gleichung kann angenommen werden, dass das ΔT weiter ansteigt und sich einem Wert von ungefähr 14 °C annähert.

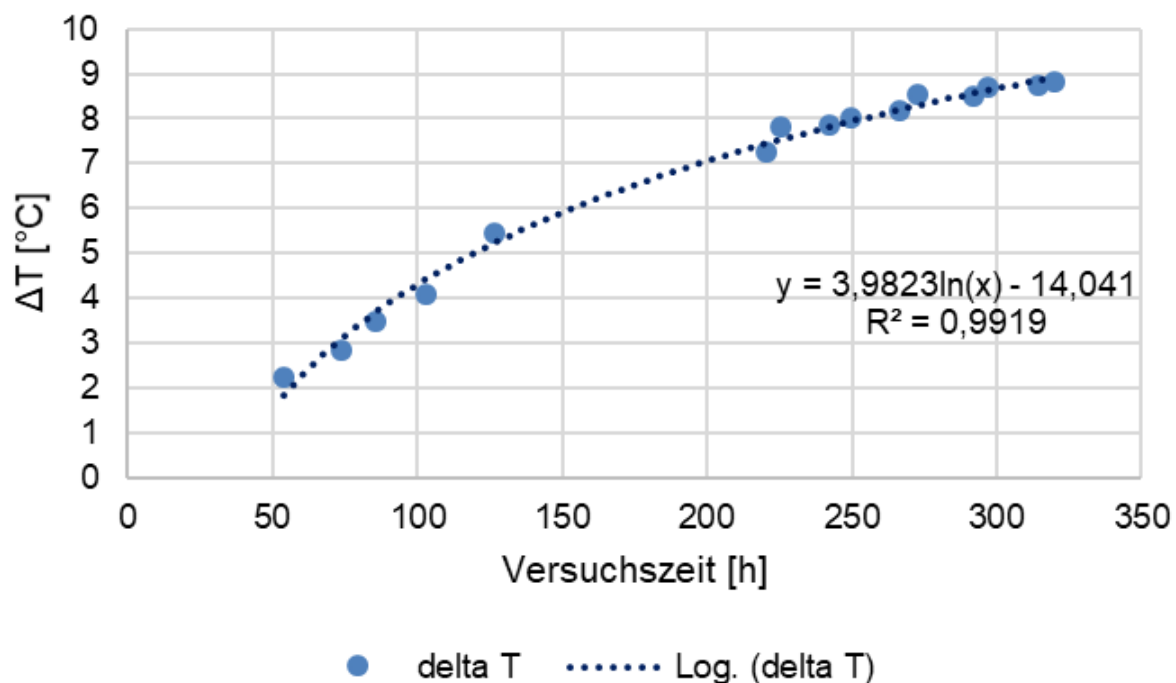


Abbildung 65. Durchschnittliche Temperaturdifferenz zwischen der Reaktortemperatur und der Temperatur des Heizmantels über die Centerpointversuche mit H5E

In diesem Kapitel wurden die Langzeitversuche analysiert und in Kontext zu den restlichen durchgeführten Centerpointversuchen gebracht sowie der Rückgang der Exothermie beschrieben. Die oben angeführten Ergebnisse sollen nun kurz diskutiert werden.

In den Ergebnissen wurde dargelegt, dass es zu einem Rückgang des Umsatzes und der Ausbeute an 2,6-Dimethylheptan kommt, wobei der Rückgang bei der Ausbeute stärker ausfällt. Grund für den stärkeren Rückgang ist eine zunehmende Bildung von anderen nicht im Detail ausgewerteten bzw. gewollten Produkten. Theoretisch wäre auch ein Gasaustrag

möglich, dies ist aber aufgrund der anhaltenden hohen Flüssigkeitsausbeute eher unwahrscheinlich.

Das Produktspektrum bleibt durch die Durchführung von Langzeitversuchen annähernd unverändert. Die zunehmende Deaktivierung des Katalysators erhöht aber die Hydrocrackingaktivität, da bereits bei 300 °C Hydrocrackingprodukte auftreten. Dies liegt womöglich daran, dass die Bifunktionalität des Katalysators unterschiedlich beeinflusst wird. Das bedeutet, dass die Funktion Kohlenwasserstoffe zu produzieren stärker als das Hydrocracking abnimmt. Reyniers et al. haben einen ähnlichen Zusammenhang beschrieben. Sie führen an, dass die Koksablagerung keineswegs inert sei sondern die Tendenz zum Cracking erhöhe (Reyniers et al. 2000, S. 49).

Für die durchgeführten Fits wurde versucht ein Betriebsjahr vorherzusagen. Grund dafür ist, dass in der Wartungsperiode wieder eine Reaktivierung des Katalysators möglich wäre. Laut (Nefedov 1991) muss ein Hydrotreating Katalysator, der für die Hydrierung von schweren Fraktionen verwendet wird zwischen dem sechsten und dem zwölften Monat reaktiviert werden (Nefedov 1991, S. 73). Diese gewählte Extrapolation ist jedoch sehr gewagt, da sie den Zeithorizont der Versuche massiv überschreitet und somit diverse Effekte in Zukunft beträchtliche Abweichungen vom Fit mit sich bringen könnten. Zur Überprüfung der Vorhersage müsste die Anlage für ein Jahr kontinuierlich betrieben werden, um dann zwischendurch und zum Ende des Jahres mit einer Probennahme die Annahmen testen zu können.

5.5.3 Langzeitversuche H6E

H6E wurde ebenfalls einer Langzeitstudie unterzogen. Da bei den vorausgegangenen Versuchen mit H6E als Edukt zwei Durchläufe gemacht werden mussten, wurden die Langzeitversuche mit H6E bei einer Katalysatorbelastung von 25 mmol/(g*h) durchgeführt. Dies soll die Hypothese testen, ob ein Versuch mit halber Katalysatorbelastung, aufgrund der Erhöhung der Verweilzeit, bei einem Reaktordurchtritt die gleichen Ergebnisse erreicht, wie zwei Versuche bei Centerpointbedingungen bringen. Die Auswertung der einzelnen Versuche ist in Tabelle 27 im Anhang zu finden. In diesem Kapitel werden zunächst die Zielgrößen der Versuchsreihe besprochen und anschließend wird ein Vergleich zwischen den realen Versuchen und der Langzeitversuchsreihe durchgeführt.

In Abbildung 66 ist eine Auftragung der Ausbeute der Proben zu sehen. Über die Versuchsreihe zeigt sich eine Abnahme der Ausbeute im Bereich von knapp 10 %. Ein ähnlicher Trend zeigt sich für das Umsatzverhalten sowie die Selektivität gegenüber Alkanen.

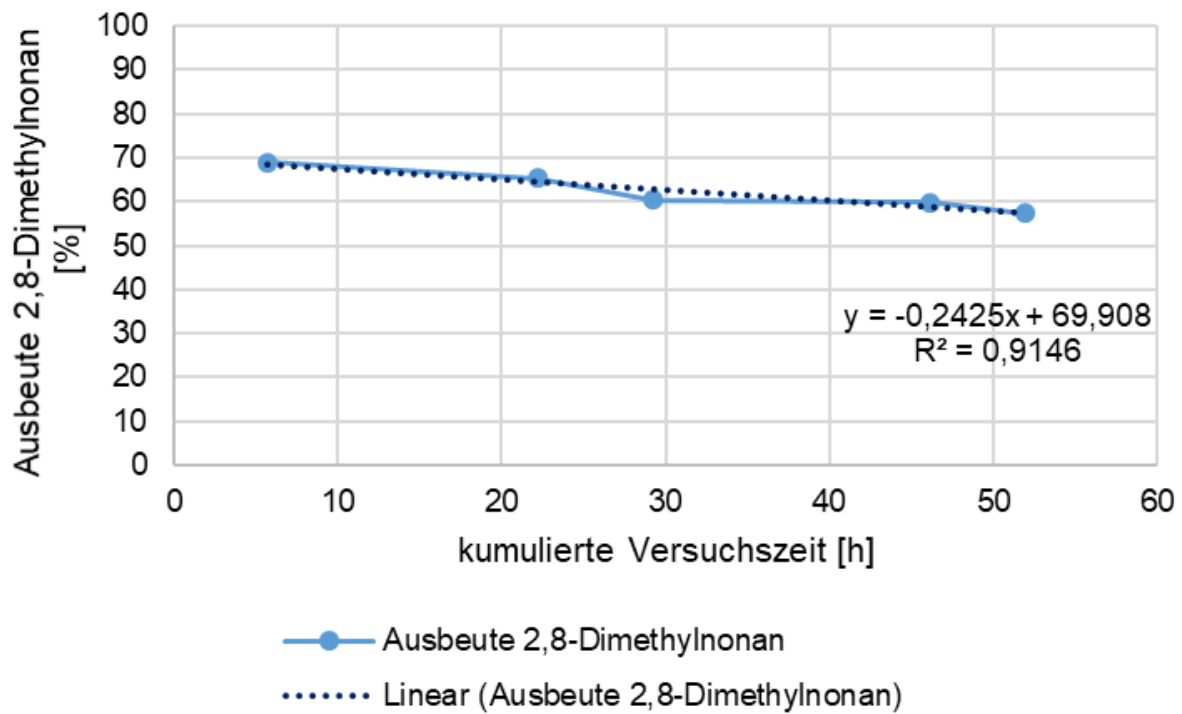


Abbildung 66: Verlauf der Ausbeute für die Langzeitversuche mit H6E als Edukt

Für die zeitliche Auftragung für den Umsatz kann man sehen, dass auch hier in etwa 10 % Umsatzrückgang zu verzeichnen sind. Bemüht man eine Prognose für weitere 1100 Stunden zeigt sich der Verlauf aus Abbildung 67. Man kann in dieser Darstellung feststellen, dass der Umsatz wiederum gegen einen stabilen Wert bei circa 60 % konvergiert. Auf diesem Wert wird er sich, bei gleichen Versuchsbedingungen langfristig halten.

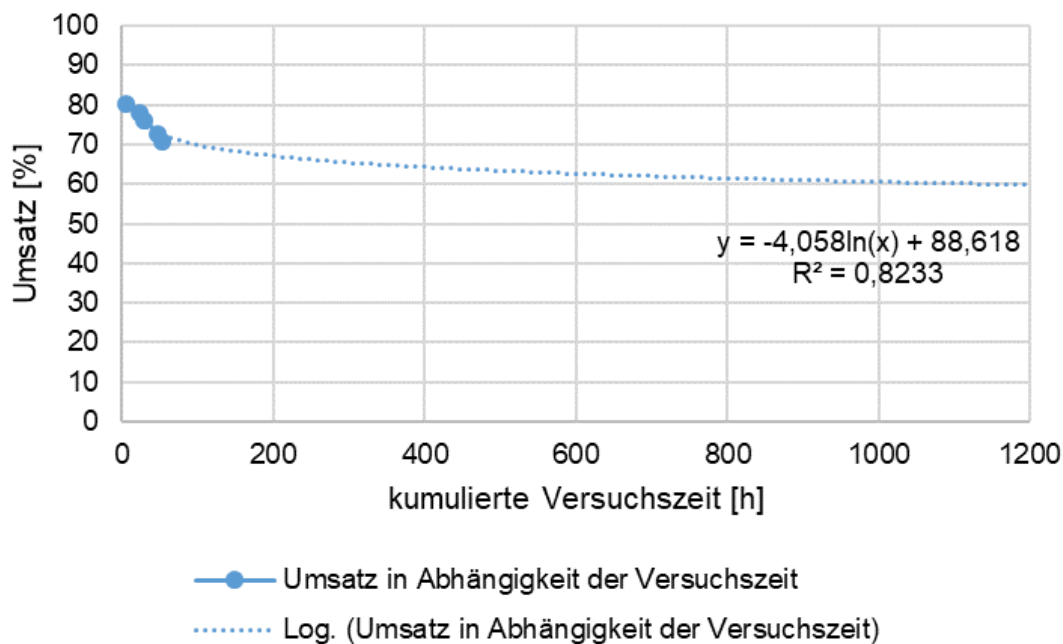


Abbildung 67: Auftragung des Umsatzes gegen die kumulierte Versuchszeit der Langzeitversuche zu H5E

Die Langzeitversuche mit H6E wurden, wie oben beschrieben, mit halber Katalysatorbelastung durchgeführt. Mit dieser Parametereinstellung wurde überprüft, ob eine Verdoppelung der Verweilzeit, denselben Effekt auf das Produktspektrum und die Zielgrößen hat, wie zwei Durchläufe. In Tabelle 16 sind die Massenkonzentrationen des Edukts sowie der Produkte nach zwei Durchläufen bzw. für die Langzeitversuche zu sehen. Der Vergleich zeigt, dass während bei zweimaligem Durchlaufen mit Centerpointkatalysatorbelastung 100 % Umsatz erreicht wurde, konnte beim durchschnittlichen Langzeitversuch lediglich 76 % Umsatz vorgewiesen werden. Darüber hinaus scheint das Hydrocrackingprodukt 2,6-Dimethylheptan, bedingt durch die höhere Katalysatorbelastung B , zu entstehen.

Tabelle 16: Massenkonzentrationen des Edukts, des Endprodukts des zweiten Durchlaufes der realen Kurzversuche und die durchschnittliche Massenkonzentration aus den Langzeitversuchen mit halber Katalysatorbelastung

Katalysatorbelastung	$B = 50 \frac{\text{mmol}}{\text{g} \cdot \text{h}}$		$B = 25 \frac{\text{mmol}}{\text{g} \cdot \text{h}}$
	H6E	H6_2	ØLZV H6
Produkt	[g/l]	[g/l]	[g/l]
2,6-Dimethylheptan	0	16	1
2,8 Dimethylnonan	7	344	258
2,8 Dimethyl-5-nonanol	37	0	16
2,8 Dimethyl-5-nonanon	419	0	93

Anhand dieser Daten kann in Conclusio gesagt werden, dass die Variante des zweimaligen Durchlaufs zu einem besseren Umsatz führen und deshalb zu bevorzugen sind.

5.5.4 Vergleich Langzeitversuche H5E und H6E

In diesem Kapitel werden oben erläuterte Langzeitversuchsreihen einander gegenübergestellt. Bei einem Vergleich der beiden Darstellungen Abbildung 60 und Abbildung 66 sieht man, dass überraschenderweise die Ausbeute der H6E Versuchsreihe höher ist. Dies liegt an der zeitlichen Reihenfolge der Versuchsdurchführungen. Die Langzeitversuche zu H6E wurden vorher durchgeführt und unmittelbar vor der Langzeitversuchsreihe H5E wurden die CCD Versuche eingeschoben. Darüber hinaus wirkt sich eine niedrige Katalysatorbelastung, wie in Kapitel 5.3 erwähnt, positiv auf die Selektivität bzw. die Ausbeute aus. Fortschreitende Deaktivierung und unterschiedlich gewählte Katalysatorbelastungen erklären den durchschnittlichen Ausbeuteunterschied von ungefähr 15 %, obwohl für H5E aufgrund der höheren Reinheit bessere Werte zu erwarten wären.

Für den Vergleich der Umsatzprognosen zeigt sich, dass beide Versuchsreihen einem Umsatzwert von 60 bzw. 70 % zustreben. Der Grund für die Abweichungen in den Prognosen ist einerseits das niedrigere Grundlevel des Umsatzes bei der H5E Reihe und andererseits die nur sehr kurze Versuchszeit, die zudem nur wenige Datenpunkte liefert. Die Untersuchung des Umsatzverhaltens wird aus diesem Grund den nachstehenden Kapiteln noch näher beleuchtet und auf eine größere Versuchszeit bezogen.

5.5.5 Ausbau des Katalysators nach Beendigung der Versuche

Zum Ende der Versuche hin wurde der Reaktorteil aus der Anlage ausgebaut, um den Katalysator auf etwaige visuelle Deaktivierungshinweise zu prüfen. Bei Betrachtung der Bildfolge in Abbildung 68 kann man in a) eine Gegenüberstellung eines frischen und eines ausgebauten Katalysatorpartikels sehen. Hierbei zeigt sich, dass nicht das ganze gebrauchte Partikel wieder dunkel wurde. Bei der Aktivierung des Katalysators sollte der Theorie nach das Nickeloxid zu Nickel umgewandelt werden und das Partikel silbern grau werden. Es zeigt oberflächlich aber auch keine sichtbare Ruß- bzw. Koksschicht. Es kann daher visuell nicht auf eine eindeutige Deaktivierung aufgrund von Koksablagerung geschlossen werden. Im Bildteil b) ist gut zu erkennen, dass die Glaskugeln als Trägermaterial unter der Exothermie der Reaktion gelitten haben muss. Die einzelnen Glaskugeln wurden mit der Versuchszeit nämlich braun. In c) ist der Rückstand im Becherglas zu erkennen, der nach Entsorgung der Schüttung übriggeblieben war. Dieses Bild deutet mehr auf eine Kohleablagerung hin bzw. vielleicht auf einen geringen Abrieb des Katalysatorpartikels aufgrund der auftretenden thermischen Spannungen am Partikel.

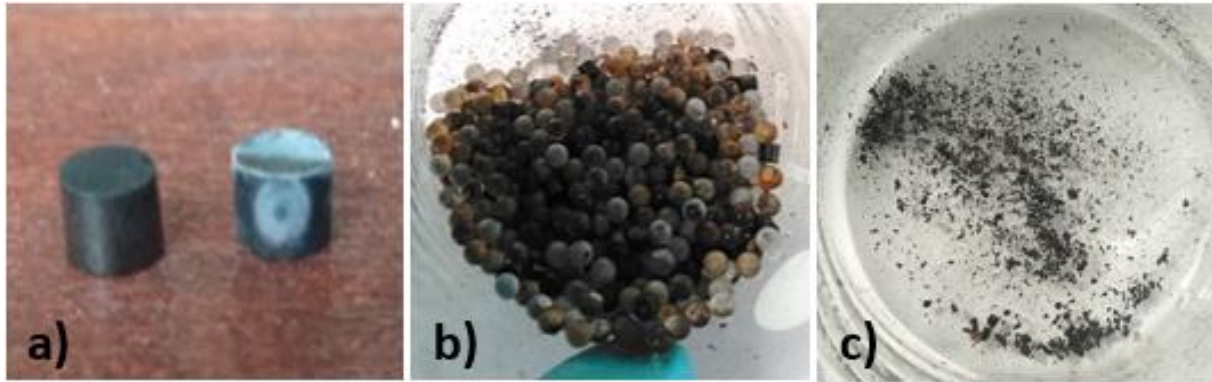


Abbildung 68: Fotos nach Ausbau der Katalysatorschüttung: a) Gegenüberstellung eines frischen Katalysatorpartikels mit einem Gebrauchten, b) Verbrannt aussehende Glaskugeln als Trägermaterial, c) Rückstände im Becherglas nach Entfernung der Schüttung vermutlich bestehend aus Koks

In Conclusio kann optisch eine leichte Deaktivierung aufgrund der Oxidation der Katalysatorpartikel und aufgrund des Kohle- bzw. Katalysatorrückstandes im Becherglas beschrieben werden.

6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angeführten Ergebnisse nochmals kondensiert zusammengefasst.

Bei Fraunhofer UMSICHT wurde ein katalytischer Gasphasenprozess entwickelt, der es ermöglicht aus Fermentationsprodukten (zum Beispiel Aceton, Butanol, Ethanol und auch Isobutanol) langkettige Intermediate herzustellen. Diese entsprechen, von der Länge der Kohlenstoffketten her, den Produkten aus der Petrochemie und könnten diese deshalb ersetzen. Allerdings haben die Gemische für die beispielhafte Verwendung als Biojetfuel noch einen zu hohen Sauerstoffanteil. Die Hydrodeoxygenierung bietet eine Möglichkeit katalytisch unter Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel die Intermediate in langkettige Alkane umzuwandeln und diese als Treibstoffe oder Schmiermittel einzusetzen.

Die Reaktion der Hydrodeoxygenierung verläuft nach folgendem Schema: Ein Mol eines ketonhaltigen Moleküls wird mit 2 Mol Wasserstoff zu einem Mol des korrespondierenden Alkans sowie einem Mol Wasser (vgl. Abbildung 4) umgesetzt. Besteht das Edukt aus Alkoholen wird nur 1 Mol Wasserstoff benötigt. Die Reaktion wird mithilfe eines Hydrierungskatalysator durchgeführt, im Zuge der Arbeit wurde ein Nickeloxidkatalysator auf Silicakugeln als Trägermaterial verwendet. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen kann es durch den Katalysator zur Nebenreaktion Hydrocracking kommen. Durch diese Nebenreaktion kommt es zur Abspaltung von meist Methylgruppen, seltener Ethylgruppen, von einem tertiären Kohlenstoffatom.

Für die Durchführung der Versuche wurde das BTRS Ministrömungsrohr verwendet. Nach erfolgter Aktivierung des Nickelkatalysators konnte eine sehr hohe Anfangsaktivität, anhand starker Exothermie beobachtet werden.

Die Systematik der zugrundeliegenden Reaktion und die Einflüsse unterschiedlicher Parameter konnten mithilfe eines faktorieller Versuchsplans sowie dessen Erweiterung dem sogenannten Central Composite Design beschrieben werden. Aufgrund von Vorversuchen, sowie einer durchgeführten Simulation für den Druckeinfluss im Programm Aspen, wurden die Parameter Temperatur, Katalysatorbelastung und Wasserstoffüberschuss für die Versuchsplanung ausgewählt. Obwohl eine abnehmende Katalysatoraktivität den Vergleich zwischen den Versuchsreihen erschwerte, kann konkludiert werden, dass eine niedrige Einstellung der Parameter Temperatur, Katalysatorbelastung und Wasserstoffüberschuss im Durchschnitt die besten Ergebnisse für die Hydrodeoxygenierung von H5E liefert. Einzig der Umsatz zeigt sich durch hohe Temperaturen begünstigt. Hohe Temperaturen wirken sich aber aufgrund des auftretenden Hydrocrackings negativ auf das Produktspektrum und die Selektivität aus.

Darüber hinaus wurde für die Substanzen aus der beschriebenen Gasphasenkondensation untersucht, wie oft diese hydriert werden müssen, um als Biojetfuel einsetzbar zu werden. Im Vergleich mit H5E zeigten die Intermediate verminderte Umsätze und Selektivitäten. Für das Edukt H6E konnte nach zwei Durchläufen Vollumsatz erreicht werden, für H8E konnte dies in

drei Durchläufen nicht erreicht werden. Die Endprodukte zeigen aufgrund ihrer Bestandteile (hoher Anteil an Isoalkanen und Cycloalkanen), des gemessenen Sauerstoffgehalts und Wassergehaltes sowie physikalischer Parameter wie z.B. Dichte eine gute Konformität zu den bestehenden ASTM Normen. Während der Versuche der realen Gemische konnte eine weitere Katalysatordeaktivierung beobachtet werden, es zeigt sich sogar eine Beschleunigung der Deaktivierung, wahrscheinlich aufgrund stärkerer Koksablagerung als bei der Hydrierung von H5E. Die Nebenreaktion Hydrocracking konnte für die H6E bzw. H8E Versuche bereits bei niedrigeren Produkten beobachtet werden. Im Vergleich der Produkte mit jenen des Alcohol-to-Jet Prozess können, vor allem aufgrund der Cycloalkane, bessere Eigenschaften gezeigt werden und ist theoretisch ein höheres Blending mit konventionellem Treibstoff möglich.

Im weiteren Verlauf bestätigten sowohl die Langzeitversuchsreihe mit H5E als auch jene mit Zufuhr der Intermediate H6E und H8E eine Abnahme der Aktivität des Katalysators mit der Versuchszeit. Außerdem zeigten sich keine Auffälligkeiten im Produktspektrum. Es konnte anhand nichtlinearer Fits postuliert werden, dass die Aktivität des Katalysators gegen ein gewisses Aktivitätsniveau konvergiert. Je nachdem ob die Ausbeute oder der Umsatz betrachtet werden, liegt dieses Niveau bei 10 bzw. 50 %. Die Deaktivierung wirkt sich ebenfalls auf die abnehmende Exothermie der Reaktion aus. Bei Gegenüberstellung der Langzeitversuchsreihe mit den Kurzversuchen der Intermediate konnte der Schluss gefasst werden, dass eine Halbierung der Katalysatorbelastung nicht denselben Effekt wie ein zweimaliges Hydrieren hat. Der abschließende Ausbau der Katalysatorschüttung zeigte vermutlich eine Oxidation der Katalysatorpartikel mit einer einhergehenden leichten Verkokung bzw. Abrasion aufgrund der durch die Temperaturwechsel auftretenden Spannungen am Katalysatorpartikel.

Zusammenfassend kann für die Versuche die Bilanz gezogen werden, dass sich anhand der Versuchsdaten zeigen lässt, dass es empfehlenswert ist die Versuchsparameter im Bereich der niedrigen gewählten Parameterlevels anzusiedeln. Darüber hinaus zeigt sich eine starke Abnahme der Katalysatoraktivität, welche hauptsächlich von der Zeit abhängt, aber auch durch die Edukte beeinflusst werden kann. Das sich einstellende Produktspektrum besteht hauptsächlich aus den korrespondierenden Alkanen, sowie Hydrocrackingprodukten und bei den Realsubstanzen zusätzlich Cycloalkanen. Abschließend wird im letzten Kapitel ein Ausblick gegeben.

7 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Thema der Hydrodeoxygenierung der Intermediate stammend aus der entwickelten Gasphasenkondensation sehr ausführlich beleuchtet. Bei genauem Blick auf das Detail bleiben jedoch einige Fragen offen, deren es in Zukunft weiterer Klärung bedarf. In diesem Ausblick sollen folgende Fragen gestellt und zukünftige Möglichkeiten aufgezeigt werden.

Die ersten Fragen, die beim Lesen dieser Arbeit auftreten könnten, sind Unklarheiten zum eingesetzten Katalysatorsystem und dessen Deaktivierung. Es wurde im Zuge der Versuche ein Nickelhydrierungskatalysator verwendet. Wie gut ist dieser Katalysator für diese Edukte geeignet? Gibt es eine Möglichkeit durch Auswahl eines anderen Katalysators, die beschriebene Deaktivierung zu umgehen oder zu verlangsamen? Wären Methoden wie zum Beispiel eine mit der Katalysatordeaktivierung einhergehende Erhöhung der Temperatur zum Erhalt der Reaktionsgeschwindigkeit auf einem konstanten Niveau denkbar? Wäre entgegen der in der Versuchsplanung beschriebenen Trends auf Dauer eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks sinnvoll, um Verkokung zu vermeiden? Ist der beschriebene und gefittete Deaktivierungsverlauf bezogen auf die Betriebszeit von 8.000 Stunden richtig oder kommt es zu einer schwächeren oder stärkeren Deaktivierung? Dazu bedarf es eines Langzeitversuches über eine längere Zeit hinweg mit wiederkehrender Probennahme.

Des Weiteren stellen sich Fragen bezüglich des Up Scalings und der Wirtschaftlichkeit der Anlage. Wie reagiert das System auf eine Erhöhung der Katalysatormasse? Bleibt das System bzw. dessen Temperatur aufgrund der angenommenen Erhöhung der Exothermie steuerbar? Gibt es einen Betriebspunkt der Anlage, die einen Vollumsatz langfristig und auch für die eingesetzten Intermediate ermöglicht? Sind die Produkte wirtschaftlich zu den petrochemischen Produkten konkurrenzfähig?

Hinsichtlich der Bestätigung der Konformität mit ASTM Normen wäre eine Untersuchung der Produkte im Rahmen des Projektes „Jetscreen“ des deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) empfehlenswert. Im Zuge dieses Projekts ist eine digitale Datenbank geschaffen worden, die es ermöglicht, aus der Messung von wenigen physikalischen Parametern, ein komplettes Treibstoffscreening zu erhalten. Ziel dabei ist es den Zertifizierungsprozess für Flugzeugtreibstoffe zu erleichtern, da für den standardmäßige Zertifizierungsprozess einerseits viel Treibstoff benötigt wird und sehr zeitaufwändig ist (DLR et al. 2020). Die Erkenntnisse dieses Projekts können für die H6 und H8 Produkte dieser Arbeit verwendet werden.

Die angeführten Punkte scheinen empfehlenswert und beantwortungswürdig, sodass der Prozess perfektioniert und später in einem größeren Rahmen (z.B: einer Pilotanlage) auf seine Durchführbarkeit untersucht werden kann.

Alles in allem ist festzustellen, dass die Kombination aus der patentierten katalytischen Gasphasenkondensation mit einer anschließenden Hydrodeoxygenierung Produkte liefert, die sehr gut den bestehenden Treibstoffen Konkurrenz machen können oder beigemischt werden können. Dies ist ein möglicher Schritt zur Erhöhung der Dekarbonisierung des Verkehrs.

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- American Society for Testing and Materials (2016) Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons; D7566-16b, West Conshohocken
- Anderson MJ, Whitcomb PJ (2015) DOE simplified; Practical tools for effective experimentation. CRC Press, Boca Raton, FL
- APA (11.11.2019) Kein G20-Staat beim Klimaschutz auf 1,5-Grad-Kurs | Science.apa.at
- Baerns M (2013) Technische Chemie. Wiley, Hoboken
- Biofuels International (2019) Biofuels International
- Breitkreuz K (2015) Untersuchungen zur katalytischen Gasphasenkondensation von Alkoholen und Ketonen an basischer Aktivkohle. Dissertation, Bochum
- Bruice PY (2007) Organic chemistry. Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ
- Carl Roth GmbH + Co KG (2015) Sicherheitsdatenblatt: n-Nonan
- Chemical Book (Hrsg) (29.2.2020) 3,5-dimethylnonane.
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB71472131.htm. Zugegriffen: 29. Februar 2020
- Chen F, Li N, Li S, Li G, Wang A, Cong Y, Wang X, Zhang T (2016) Synthesis of jet fuel range cycloalkanes with diacetone alcohol from lignocellulose. *Green Chem.* 18:5751–5755.
doi:10.1039/C6GC01497F
- Cheng F, Brewer CE (2017) Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72:673–722.
doi:10.1016/j.rser.2017.01.030
- Danilenko A (19.10.2015) Auswahl und Applikation von Hydrierkatalysatoren zur milden Hydrierung von Biokraftstoffen. Bachelorarbeit, Bochum
- Die neue Volkspartei, die Grünen (2020) Aus Verantwortung für Österreich; Regierungsprogramm 2020-2024
- DLR, Airbus, Cerfacs, ifp energies nouvelles, MTU Aero Engines, Onera, Zodiac Aerospace, Rolls-Royce (2020) JETSCREEN; JET Fuel SCREENing and Optimization. <https://www.jetscreen-h2020.eu/>. Zugegriffen: 29. März 2020
- Emig G, Klemm E (2017) Chemische Reaktionstechnik. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- ExxonMobil Aviation (2008) World Jet Fuel Specifications; with Avgas Supplement.
https://www.total.de/sites/g/files/wompnd521/f/atoms/files/produktdatenblatt_jet_a-1_122016.pdf. Zugegriffen: 27. Februar 2020
- Fahim MA, Alsahhaf TA, Elkilani A (2010) Hydroconversion. In: Fahim MA, Alsahhaf TA, Elkilani AS (Hrsg) Fundamentals of petroleum refining. Elsevier, Amsterdam, S 153–198
- Fischer K (1935) Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angew. Chem.* 48:394–396. doi:10.1002/ange.19350482605
- Fisher RA (1971) The design of experiments. Hafner Publishing Company, New York
- Fraunhofer UMSICHT (2019) Mission Fraunhofer UMSICHT.
<https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/ueber-fraunhofer-umsicht.html>. Zugegriffen: 15. November 2019
- Furimsky E (2000) Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* 199:147–190.
doi:10.1016/S0926-860X(99)00555-4

- Gauglitz G, Reichert M (2019) Übersicht Katalysator und Katalyse.
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/kinetik/katalyse/katalyse.vlu.html>.
Zugegriffen: 14. Oktober 2019
- Gevo (2019) Sustainable Aviation Fuel
- Hoogestraat D, Kuhlmann A, Medra E, Rößner F Katalysator-Desaktivierung.
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/heterogene_katalyse/katalysator_desaktivierung/katalysator_desaktivierung.vlu.html. Zugegriffen: 14. Oktober 2019
- Hradetzky G, Sommer K-D (2002) Flüssigkeits-Dichtemessung. Skriptum, Merseburg
- KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH (Hrsg) (23.01.2020) Pumpe P 2.1S/P 4.1S Betriebsanleitung
- Kohl AL, Nielsen RB (1997) Membrane Permeation Processes. In: Kohl AL, Nielsen RB (Hrsg) Gas purification. Gulf Pub, Houston, Tex, S 1238–1295
- Kraft A, Menne A, Breitzkreutz K, Groß T, Ziehe H (15.12.2011) Verfahren zur katalytischen Kondensation oder Kopplung.
https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=6&adjacent=true&locale=de_EP&FT=D&date=20130620&CC=DE&NR=102011121087A1&KC=A1#. Zugegriffen: 03. Dezember 2019
- Latscha HP, Klein HA (1995) Analytische Chemie; Chemie - Basiswissen III. Springer, Berlin, Heidelberg
- Luo J, Monai M, Yun H, Arroyo-Ramírez L, Wang C, Murray CB, Fornasiero P, Gorte RJ (2016) The H₂ Pressure Dependence of Hydrodeoxygenation Selectivities for Furfural Over Pt/C Catalysts. *Catal Lett* 146:711–717. doi:10.1007/s10562-016-1705-x
- Marquard & Bahls AG (Hrsg) (2015) Flugkraftstoffe (Flugturbinenkraftstoff/Jet Fuel, Flugbenzin (AvGas), Jet B, Biokerosin). <https://www.marquard-bahls.com/de/news-info/glossar/detail/term/flugkraftstoffe-flugturbinenkraftstoffjet-fuel-flugbenzin-avgas-jet-b-biokerosin.html>. Zugegriffen: 27. Februar 2020
- Meschede D (2010) Gerthsen Physik. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- Mettler Toledo (Hrsg) (2020a) Bedienungsanleitung Refracto 30GS.
<https://www.manualslib.de/manual/402752/Mettler-Toledo-Refracto-30Px.html?page=55#manual>.
Zugegriffen: 30. Januar 2020
- Mettler Toledo (Hrsg) (2020b) Densito 30 PX Bedienungsanleitung.
<https://www.manualslib.de/manual/366021/Mettler-Toledo-Densito-30Px.html#manual>.
Zugegriffen: 30. Januar 2020
- Mortensen PM, Grunwaldt J-D, Jensen PA, Knudsen KG, Jensen AD (2011) A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General* 407:1–19.
doi:10.1016/j.apcata.2011.08.046
- Mortimer CE, Müller U (2010) Chemie; Das Basiswissen der Chemie ; 128 Tabellen. Thieme, Stuttgart
- Moulijn JA, van Diepen AE, Kapteijn F (2001) Catalyst deactivation: is it predictable? *Applied Catalysis A: General* 212:3–16. doi:10.1016/S0926-860X(00)00842-5
- Myllyoja J, Käldestrom M, Lindblad M, Ikonen E, Kohonen J, Seläntaus M (29.2.2020) Upgrading 5-nonanone. <https://patents.google.com/patent/US10315966B2/en>. Zugegriffen: 29. Februar 2020
- Nefedov BK (1991) Problems in deactivation of catalysts for hydrogenation processes in petroleum refining
- Oyedun AO, Patel M, Kumar M, Kumar A (2020) The Upgrading of Bio-Oil via Hydrodeoxygenation. In: Crocker M, Santillan-Jimenez E (Hrsg) *Chemical Catalysts for Biomass Upgrading*. Wiley, S 35–60

- Preißler D (27.09.2018) Hydrodeoxygenierung von biobasierten Alkoholen und Ketonen. Diplomarbeit, Dresden
- Reyniers M-F, Beirnaert H, Marin GB (2000) Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General* 202:49–63. doi:10.1016/S0926-860X(00)00450-6
- Rogers KA, Zheng Y (2016) Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights. *ChemSusChem* 9:1750–1772. doi:10.1002/cssc.201600144
- Schöffski K (2000) Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration. *Chemie in unserer Zeit* 34:170–175. doi:10.1002/1521-3781(200006)34:3<170::AID-CIUZ170>3.0.CO;2-2
- Shell (Hrsg) (27.2.2020) Civil Aviation Fuel | Jet Fuel Specifications | Shell Global. <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aviation-fuel/civil-jet-fuel-grades.html>. Zugegriffen: 27. Februar 2020
- Siebertz K, van Bebber D, Hochkirchen T (2010) *Statistische Versuchsplanung*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
- Speight JG (2011) Thermal Decomposition of Hydrocarbons. In: Speight JG (Hrsg) *Handbook of industrial hydrocarbon processes*. Elsevier; Gulf Professional Publ, Amsterdam, Heidelberg, Oxford, S 395–428
- Statista Research Department (2016) CO₂-Emissionen weltweit nach Bereichen 2016 | Statista. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/>. Zugegriffen: 16. Juli 2019
- Total Deutschland (2016) Übersicht Jetfuel A1 Parameter. https://www.total.de/sites/g/files/wompnd521/f/atoms/files/produktdatenblatt_jet_a-1_122016.pdf. Zugegriffen: 27. Februar 2020
- Viswanathan B (2017) Petroleum. In: Viswanathan B (Hrsg) *Energy sources. Fundamentals of chemical conversion processes and applications*. Elsevier, Amsterdam, Boston, S 29–57
- Vollhardt KPC, Schore NE, Butenschön H, Elvers B (Hrsg) (2000) *Organische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim
- Voß JM (2019) Untersuchungen zur destillativen Stofftrennung von Produkten aus der Kopplung von Alkoholen mit Aceton
- Wang W-C, Tao L (2016) Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53:801–822. doi:10.1016/j.rser.2015.09.016
- Winter A, Möller H (2013) *Organische Chemie für Dummies*. Wiley, Weinheim
- Wolf EE, Alfani F (1982) Catalysts Deactivation by Coking. *Catalysis Reviews* 24:329–371. doi:10.1080/03602458208079657

8.2 Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Einheit</u>	<u>Beschreibung</u>
A	$[-]$	Edukt A
$A_{K,i}$	$[-]$	Ausbeute des Stoffes K bezogen auf den Umsatz des Stoffes i
ASTM	Bezeichnung	American Standard Testing Method
B	$\frac{mol_{Edukt}}{g_{Katalysator} \cdot h}$	Katalysatorbelastung
BTRS	Bezeichnung	Bezeichnung der Anlage: Bench Top Reaction System
c_i	$[variabel]$	Konstanten in der Systemgleichung oder
c_i	$[mol/l]$	Konzentration des Stoffes i
CCD	Bezeichnung	Central Composite Design
CO ₂	Chemisches Molekül	Kohlenstoffdioxid
DIBK	Chemisches Molekül	Diisobutylketon (=2,6-Dimethylheptan-4-on)
$E_A^{(K)}$	$[J]$	Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion
FID	Bezeichnung	Flammenionisationsdetektor
f_{molar}	$\left[\frac{g_{Flüssigphase}}{mol_{Edukt}}\right]$	Faktor zur Umrechnung zwischen dem Verbrauch und dem Massenzuwachs an Produkt
f_{masse}	$\left[\frac{g_{Flüssigphase}}{g_{Edukt}}\right]$	Faktor zur Umrechnung zwischen dem Verbrauch und dem Massenzuwachs an Produkt
H_2	Chemisches Molekül	Wasserstoff
$HD - H_2$	$[-]$	Hochdruckwasserstoff
HDO	Bezeichnung	Hydrodeoxygenierung

k	$[s^{-1}]$	Geschwindigkeitskonstante
k_0	$[s^{-1}]$	Häufigkeitsfaktor
K	$[-]$	Katalysator
MFC	Bezeichnung	Massendurchflussregler (Mass Flow Controller)
m_{Kat}	$[g]$	Masse an Katalysator
m_{silica}	$[g]$	Masse an Silicakugeln
$n_{i,0}$	$[mol]$	Stoffmenge des Stoffes i zum Startzeitpunkt ($t=0$ [s])
n_i	$[mol]$	Stoffmenge des Stoffes i
N_2	Chemisches Molekül	Stickstoff
$ND - N_2$	$[-]$	Niederdruckstickstoff
$HD - N_2$	$[-]$	Hochdruckstickstoff
OFAT	Bezeichnung	One factor at a time (Methode der Versuchsplanung)
P	$[-]$	Produkt
p_R	$[bar]$	Reaktordrucks
r	$[mol/s]$	Reaktionsgeschwindigkeit
R&I Schema	Bezeichnung	Rohrleitungs- und Instrumentierungsschema
$S_{K,i}$	$[-]$	Selektivität eines Produktes K bezogen auf den Umsatz eines Reaktionseduktes i
T_R	$[^{\circ}C]$	Reaktortemperatur
T_{Mantel}	$[^{\circ}C]$	Manteltemperatur
$T_{Begleith.}$	$[^{\circ}C]$	Temperatur der Begleitheizung
U_i	$[-]$	Umsatz des Stoffes i
UNFCC	Bezeichnung	United Nations Framework on Climate Change

UMSICHT	Bezeichnung	Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik
VP1	Bezeichnung	Versuchsplanungsreihe 1
$V_{Reaktor}$	$[m^3]$	Freies Reaktorvolumen
$V_{Reaktorrohr}$	$[m^3]$	Volumen des Reaktorrohrs
\dot{V}	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$	Volumensstrom
\dot{V}_{Edukt}	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$	Volumenstrom des Edukts
\dot{V}_{H_2}	$\left[\frac{m^3}{s}\right]$	Volumenstrom des Wasserstoffs
X	$[-]$	Zwischenprodukt
x_i		Parameter in der Systemgleichung
y	<i>[variabel]</i>	Ergebnis der Systemgleichung
γ_i	$[-]$	Reaktionsordnung
ε	<i>[variabel]</i>	Abweichung von der Linearität
λ	$[-]$	Wasserstoffüberschuss
ρ_{Kat}	$\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	Dichte des Katalysators
ρ_{Silica}	$\left[\frac{g}{cm^3}\right]$	Dichte der Silicakugeln
τ	$[s]$	Verweilzeit eines Stoffes
ν_i	$[mol]$	Stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i

8.3 Tabellen

Tabelle 1: Deaktivierungsmechanismen für feste Katalysatoren (Hoogestraat et al.; Mortensen et al. 2011, S. 9)	12
Tabelle 2: Ausgewählte funktionelle Gruppen, mögliche Moleküle und deren Absorptionsbereich der IR-Strahlung (Vollhardt et al. 2000, S. 466; Winter und Möller 2013, S. 277).....	17
Tabelle 3: Auflistung der Hauptbestandteile und ihrer Konzentrationen der eingesetzten Stoffen.....	25
Tabelle 4: Auflistung der Stoffdaten der eingesetzten Edukte.....	25
Tabelle 5: Zusammenfassung der Versuchsparameter für die Versuchsplanung	32
Tabelle 6: Minimale und maximale Werte der Parameter aufgrund CCD Erweiterung	42
Tabelle 7: Untersuchung des Druckeinflusses auf den Output an Alkan mithilfe von Aspen .	47
Tabelle 8: Brechungsindex und Wassergehalt von Versuchen mit H5E.....	48
Tabelle 9: Versuche mit 2-Methylheptan als Nebenprodukt und deren Reaktionsbedingungen	48
Tabelle 10: Zusammenfassung des Einflusses einer Erhöhung der Parameter auf die Zielgrößen	55
Tabelle 11: Übersicht der in der Versuchsplanung betrachteten Zielgrößen für die Versuchsreihe H6E sowie des Wasser- und Sauerstoffgehalts der Proben.....	57
Tabelle 12: Übersicht der in der Versuchsplanung betrachteten Zielgrößen für die Versuchsreihe H8E	63
Tabelle 13: Ausgesuchte weitere Parameter aus dem ASTM Standard, welche nicht gemessen wurden (Total Deutschland 2016)	71
Tabelle 14: Gleichung und Parameter für den nichtlinearen Fit der Selektivität gegenüber Alkanverbindungen für die grafische Darstellung in Abbildung 59	74
Tabelle 15: Gleichung und Parameter des nichtlinearen Fits des Umsatzes und der Ausbeute durchgeführt für alle Centerpointversuche mit H5E zur Darstellung Abbildung 63 und Abbildung 64	79
Tabelle 16: Massenkonzentrationen des Edukts, des Endprodukts des zweiten Durchlaufes der realen Kurzversuche und die durchschnittliche Massenkonzentration aus den Langzeitversuchen mit halber Katalysatorbelastung.....	84
Tabelle 17: Technische Daten Brechungsindexmessgerät (Mettler Toledo 2020a, S. 21) ..	XIV
Tabelle 18: Technische Daten Densito 30 PX (Mettler Toledo 2020b, S. 25).....	XV
Tabelle 19: Parameter Karl Fischer Titration	XV

Tabelle 20: Zusammenfassung der Parameter der Gaschromatographie	XVI
Tabelle 21: Technische Daten P4.1S (KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH 23.01.2020, S. 34 f.).....	XVI
Tabelle 22: Auflistung der Parameter und Werte für Versuchsplanungsreihe 1 (VP1) mit Zuordnung zu den Probenamen	XX
Tabelle 23: Auflistung der Parameter und Werte für Versuchsplanungsreihe 2 (VP2) mit Zuordnung zu den Probenamen	XXI
Tabelle 24: Auflistung der Parameter und Werte für das Central Composite Design (CCD) mit Zuordnung zu den Probenamen	XXI
Tabelle 25: Übersicht der in Abbildung 57 verwendeten Standards.....	XXII
Tabelle 26: Auflistung der Parameter und Werte für die Langzeitversuche mit H5E	XXIII
Tabelle 27: Auflistung der Parameter und Werte für die Langzeitversuche mit H6E	XXIV

8.4 Abbildungen

Abbildung 1: Blockdiagramm: Übersicht der Schritte von der Biomasse zu den fertigen Produkten.....	2
Abbildung 2: Reaktion von Isobutanol mit Aceton.....	5
Abbildung 3: Erzeugnisse der Kondensation von Stoffen aus der ABE Fermentation nach (Kraft et al. 15.12.2011, S. 27)	6
Abbildung 4: Schematischer Reaktionsmechanismus einer Hydrodeoxygenierung	7
Abbildung 5: Teilschritte des Reaktionsmechanismus von der Ketonverbindung zur Alkanverbindung bei der Hydrodeoxygenierung (Rogers und Zheng 2016, S. 1754).....	7
Abbildung 6: Diagramm der Energie über den Reaktionsverlauf einer katalysierten und nicht katalysierten Reaktion (Gauglitz und Reichert 2019).....	10
Abbildung 7: Darstellung der einzelnen Transportschritte bei der heterogen katalysierten Reaktion der Substanz A ₁ mit dem Katalysator (Emig und Klemm 2017, S. 343)	11
Abbildung 8: Einflussgrößen auf ein System und der damit erreichten Ergebnisse (Siebertz et al. 2010, S. 3).....	13
Abbildung 9: Vergleich zwischen faktoriellen und OFAT Versuchsplänen bei zwei bzw. drei Versuchsparametern (Anderson und Whitcomb 2015, S. 38).....	15
Abbildung 10: Vergleich zwischen faktoriellem Versuchsdesign und Central Composite Design (Anderson und Whitcomb 2015, S. 38, S. 147).....	16
Abbildung 11: Beispielhafte Darstellung eines IR-Spektrums mit Hervorhebung des Hydroxy- bzw. Ketogruppenpeaks des Reaktionseduktes H8E	17
Abbildung 12: Aufbau eines Gaschromatographen (Latscha und Klein 1995, S. 432)	19
Abbildung 13: Aufbau eines Massenspektrometers (Latscha und Klein 1995, S. 404).....	19
Abbildung 14: Reaktorteil der Anlage (links) und Detailbild des Reaktorinnenlebens mit Zuleitungen zum Festbettreaktor (rechts)	22
Abbildung 15: Schema der Anlage mit eingezeichneten Wärmequellen (Danilenko 19.10.2015, S. 22).....	23
Abbildung 16: Temperaturverlauf für die Aktivierung des Nickelkatalysators	24
Abbildung 17: Übersicht der im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Versuche	26
Abbildung 18: Verlauf der Temperatur des Reaktors TR bei der Aktivierung des Nickelkatalysators sowie die Sollkurve der Aktivierung (punktierte Darstellung)	27
Abbildung 19: Verläufe der Reaktortemperatur und der Manteltemperatur über die Versuchszeit von Probe H5_9	28

Abbildung 20: Verlauf des Umsatzes bei stündlicher Probennahme, sowie die strichlierte Trendlinie für den Umsatz	29
Abbildung 21: Verlauf der Selektivität bei stündlicher Probennahme mit zugehörigen punktierten Regressionsgerade.....	29
Abbildung 22: Verlauf des Reaktordrucks beim Ausfall der Druckluft.....	30
Abbildung 23: Verlauf der Selektivität in der Langzeitversuchsreihe mit H5E, Versuch mit Druckluftausfall wurde zur Hervorhebung eingekreist.....	31
Abbildung 24: Einfluss des Druckabfalls auf den Umsatz im Vergleich der Versuche in der Langzeitversuchsreihe mit H5E.....	31
Abbildung 25: Grafische Darstellung des Versuchssystems vgl. Abbildung 8	33
Abbildung 26: Umsatz in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts) in VP1	34
Abbildung 27: Abnahme des Umsatzes der Centerpointversuche in VP1	35
Abbildung 28: Anteil der leichten Phase in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss von 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)...	36
Abbildung 29: Umsatz in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)	37
Abbildung 30: Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)	37
Abbildung 31: Overlay von Versuchsplanungsversuchen mit unterschiedlichen Temperaturen	40
Abbildung 32: Overlay von Versuchsplanungsversuchen mit unterschiedlicher Katalysatorbelastung.....	40
Abbildung 33: Overlay von Versuchsplanungsversuchen mit unterschiedlichem Wasserstoffüberschuss	41
Abbildung 34: Anteil der leichten Phase in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss von 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts) für das CCD	43
Abbildung 35: Umsatzverhalten in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss von 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts) für das CCD	43
Abbildung 36: Selektivität zu 2,6-Dimethylheptan für das CCD in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts)	44

Abbildung 37: Selektivität zu 2,6-Dimethyl-4-heptanol für das CCD in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei variierendem H ₂ Überschuss 1 (links), 2,5 (Mitte), 4 (rechts).....	44
Abbildung 38: Reaktionsgleichung von 2,6-Dimethyl-4-heptanon zu 2,6-Dimethylheptan.....	49
Abbildung 39: Umsatz in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei einem H ₂ Überschuss von 1 im Vergleich zwischen VP1 (links), VP2 (Mitte) und CCD (rechts).....	50
Abbildung 40: Selektivität Alkan in Abhängigkeit der Parameter Katalysatorbelastung und Temperatur bei einem H ₂ Überschuss von 1 im Vergleich zwischen VP2 (links) und CCD (rechts).....	52
Abbildung 41: Ausschnitt aus dem GC Spektrum für eine Indikation des Auftretens von 2-Methylheptan bei einer Retentionszeit von 3,9 Minuten.....	53
Abbildung 42: Bildung von Alkoholverbindungen für die Hydrodeoxygenierung von H5E bei unterschiedlichen Temperaturen zur Beschreibung der Abnahme der Alkoholbildung bei ansteigender Temperatur	54
Abbildung 43: Zeitliche Auftragung des Umsatzes von den durchgeführten Centerpointversuchen aus VP1 und dem CCD.....	55
Abbildung 44: Identifikation von Hydrocrackingprodukten anhand eines Ausschnitts aus dem GC Spektrum von H6_2A	58
Abbildung 45: Detektion von Cycloalkanen anhand des GC Spektrums von H6_2A,.....	58
Abbildung 46: Overlay der IR Spektren der H6 Versuche mit Hervorhebung des Ketogruppen bzw. Hydroxygruppenpeaks	60
Abbildung 47: Darstellung der Abnahme des Sauerstoffgehalts nach dem ersten und zweiten Reaktordurchlauf	61
Abbildung 48: Overlay der GC Spektren von H6_2A und H6_6A.....	62
Abbildung 49: Abnahme der Farbintensität mit steigender Anzahl an Durchläufen vom Edukt H8E.....	62
Abbildung 50: Identifikation von Hydrocrackingprodukten anhand eines Ausschnitts aus dem GC Spektrum von H8_3A	64
Abbildung 51: Hervorhebung einiger Cycloalkane im GC Spektrum von H8_3A,.....	64
Abbildung 52: Darstellung der Abnahme des Sauerstoffgehalts von H8E für unterschiedliche Anzahl an Reaktordurchläufen	66
Abbildung 53: Overlay IR- Spektren von Edukt H8E und Endprodukt H8_3A	66
Abbildung 54: Overlay der GC Spektren von H6_2A und H8_3A.....	67

Abbildung 55: Darstellung des Umsatzes der Centerpoints von VP1 bis zu den realen Kurzversuchen über die Versuchszeit	69
Abbildung 56: Darstellung des Umsatzes gegen die Zeit für die jeweils ersten Versuche mit H6E und H8E im Vergleich mit dem letzten Versuchsplanungsversuch mit H5E bei Centerpointbedingungen	70
Abbildung 57: Unterschiede im Umsatz zwischen den Versuchsplanungsreihen VP1 (punktierte blaue Linie, quadratische Markierung) und VP2 (durchgängige orange Linie mit runder Markierung)	73
Abbildung 58: Unterschiede in der Ausbeute von 2,6-Dimethylheptan zwischen den Versuchsplanungsreihen VP1 (punktierte blaue Linie, quadratische Markierung) und VP2 (durchgängige orange Linie mit runder Markierung)	74
Abbildung 59: Auftragung der Selektivitäten zu 2,6-Dimethylheptan der VP1 und VP2 gegen die kumulierte Versuchszeit und nichtlinearer Fit für eine mögliche Prognose des Selektivitätsverhaltens.....	75
Abbildung 60: Vergleich in der Langzeitversuchsreihe erzielten Ausbeuten an 2,6-Dimethylheptan mit H5E als Edukt	77
Abbildung 61: Auftragung des Umsatzes gegen die kumulierte Versuchszeit der Langzeitversuche zu H5E.....	77
Abbildung 62: Auftragung des Umsatzes gegen die kumulierte Versuchszeit und Prognose für die Langzeitversuche zu H5E.....	78
Abbildung 63: Regressionsfit der Umsätze aller Centerpointversuche von H5E mit eingezeichneten Fehlerbalken (vgl. Tabelle 15)	80
Abbildung 64: Regressionsfit der Ausbeute von 2,6-Dimethylheptan aller Centerpoints von H5E mit eingezeichneten Fehlerbalken (vgl. Tabelle 15)	80
Abbildung 65: Durchschnittliche Temperaturdifferenz zwischen der Reaktortemperatur und der Temperatur des Heizmantels über die Centerpointversuche mit H5E.....	81
Abbildung 66: Verlauf der Ausbeute für die Langzeitversuche mit H6E als Edukt.....	83
Abbildung 67: Auftragung des Umsatzes gegen die kumulierte Versuchszeit der Langzeitversuche zu H5E.....	84
Abbildung 68: Fotos nach Ausbau der Katalysatorschüttung: a) Gegenüberstellung eines frischen Katalysatorpartikels mit einem Gebrauchten, b) Verbrannt aussehende Glaskugeln als Trägermaterial, c) Rückstände im Becherglas nach Entfernung der Schüttung vermutlich bestehend aus Koks.....	86
Abbildung 69: Verfahrensaufbau der katalytischen Gasphasenkondensation nach Patent DE 10 2011 121 087 A1 (Kraft et al. 15.12.2011)	XIV

Abbildung 70: Blockdiagramm des Alcohol-to-jet Prozesses für Ethanol (Wang und Tao 2016).....	XVII
Abbildung 71: Blockdiagramm des hydroprocessed renewable jet Prozesses (Wang und Tao 2016).....	XVII
Abbildung 72: Blockdiagramm des Fischer Tropsch biomass to liquid Prozesses (Wang und Tao 2016).....	XVIII
Abbildung 73: Blockdiagramm des “Direct Sugars to hydrocarbon” Prozess (Wang und Tao 2016).....	XVIII
Abbildung 74: P&I D der Anlage	XIX

Anhang

Versuchsaufbau Katalytische Gasphasenkondensation

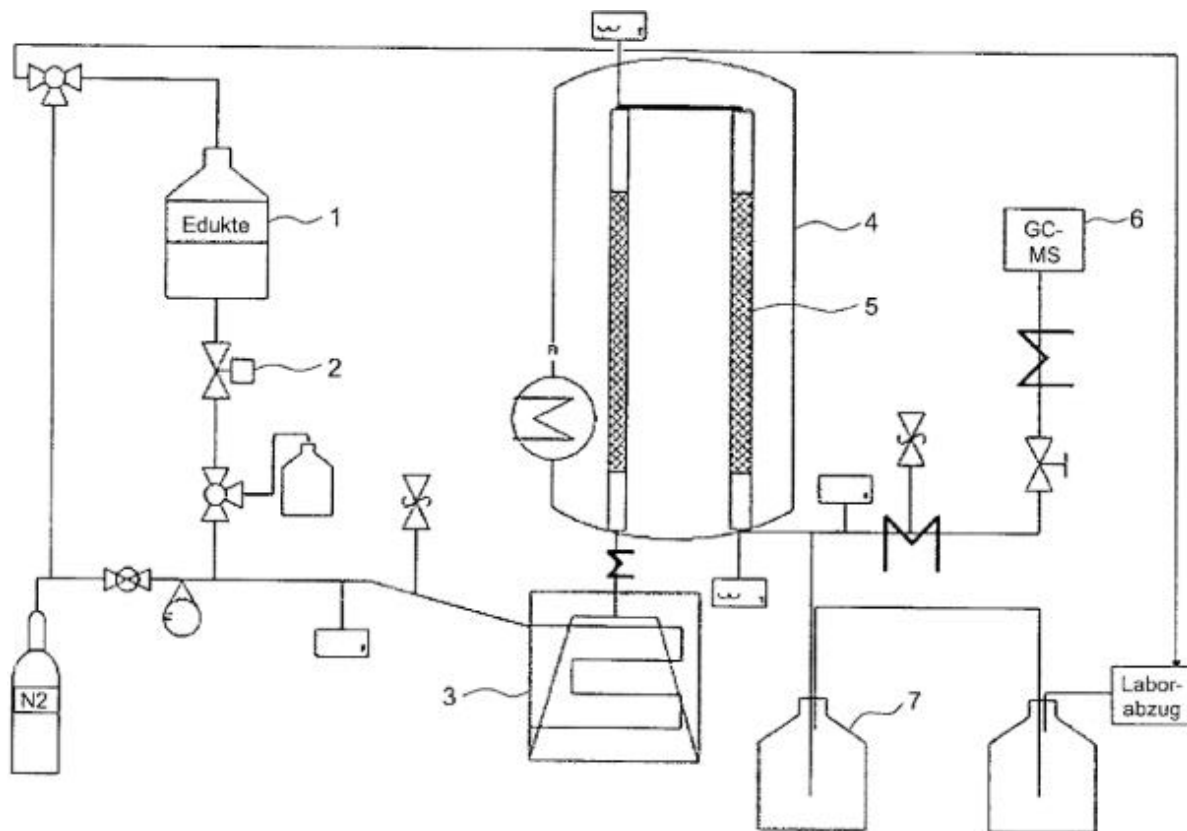


Abbildung 69: Verfahrensaufbau der katalytischen Gasphasenkondensation nach Patent DE 10 2011 121 087 A1 (Kraft et al. 15.12.2011)

Brechungsindexmessung

Tabelle 17: Technische Daten Brechungsindexmessgerät (Mettler Toledo 2020a, S. 21)

Hersteller	Mettler Toledo
Bezeichnung	Refracto 30 GS
Messmethode	Methode der Totalreflexion
Lichtquelle	LED, $\lambda = 589,3 \text{ nm}$
Messbereich	1,32-1,65

Genauigkeit	± 0,005
Auflösung	0,001

Dichtemessung

Tabelle 18: Technische Daten Densito 30 PX (Mettler Toledo 2020b, S. 25)

Hersteller	Mettler Toledo
Bezeichnung	Densito 30 PX
Messprinzip	Schwingkörper Methode
Messbereich	0,0000 – 2,0000 g/cm ³
Probenzufuhr	Über eingebaute Probenpumpe
Genauigkeit	± 0,001 g/cm ³
Auflösung	0,0001 g/cm ³

Karl Fischer Titration

Tabelle 19: Parameter Karl Fischer Titration

Bezeichnung	Metrohm 795 KFT Titrino mit TIStand 705
Reagenz	HYDRANAL™- Composite S
Medium	HYDRANAL™ – Methanol Rapid

Gaschromatographie

Tabelle 20: Zusammenfassung der Parameter der Gaschromatographie

Bezeichnung	Agilent 6890N
Detektor	FID
Säule (stationäre Phase)	DB-Wax 60 m, 0,25 mm, 0,5µm
Verdünnung der Proben	1:100
Kalibrierter Messbereich	50-2000 mg/l
Trägergas	Helium

HPLC Pumpe Technische Daten

Tabelle 21: Technische Daten P4.1S (KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH 23.01.2020, S. 34 f.)

Hersteller	Knauer wissenschaftliche Geräte
Bezeichnung	Knauer P4.1S
Pumpentyp	Doppelkolbenpumpe mit Haupt und Hilfskolben
Flussratenbereich	50 ml-Pumpenkopf: 0,01–50 ml/min
Genauigkeit	±2 % (1 ml/min)
Temperaturbereich	4-40°C

Blockdiagramme Jetfuelherstellung

Alcohol-to-jet Prozess

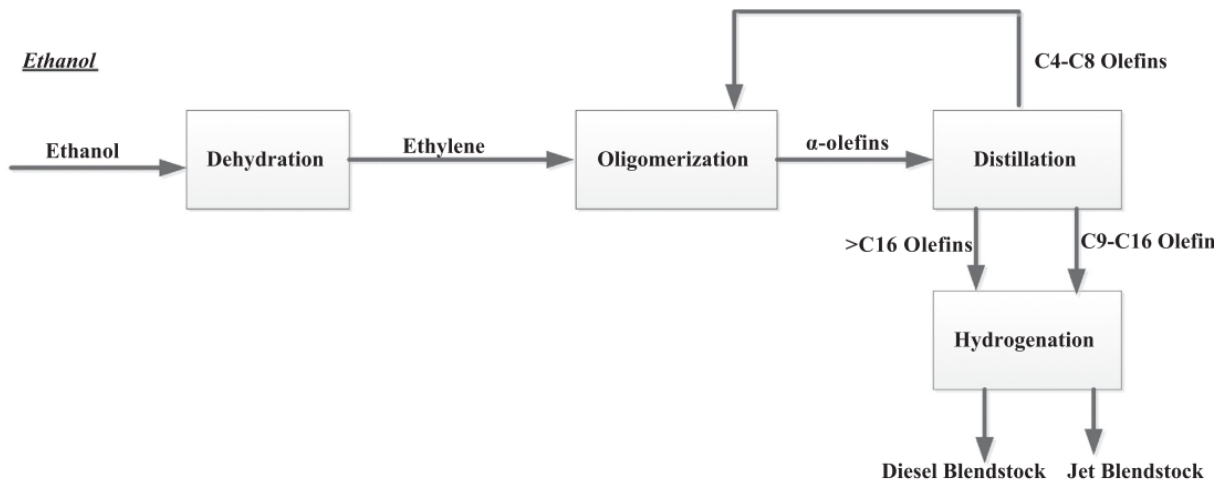


Abbildung 70: Blockdiagramm des Alcohol-to-jet Prozesses für Ethanol (Wang und Tao 2016)

Hydroprocessed renewable jet Prozess

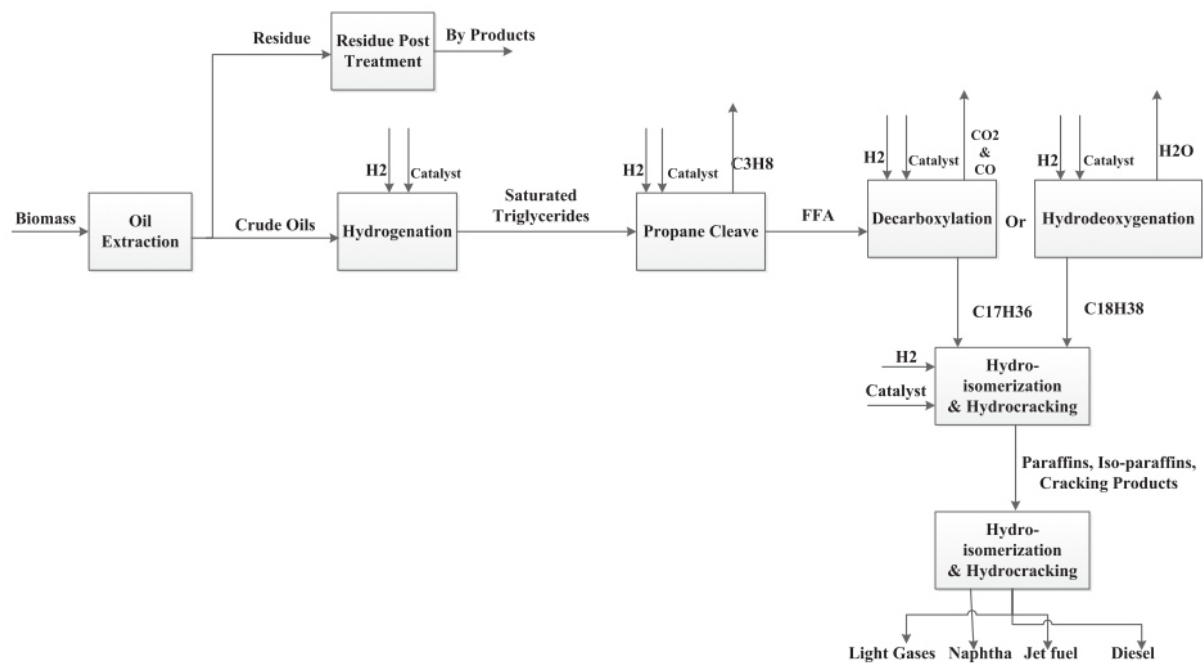


Abbildung 71: Blockdiagramm des hydroprocessed renewable jet Prozesses (Wang und Tao 2016)

Fischer Tropsch Prozess

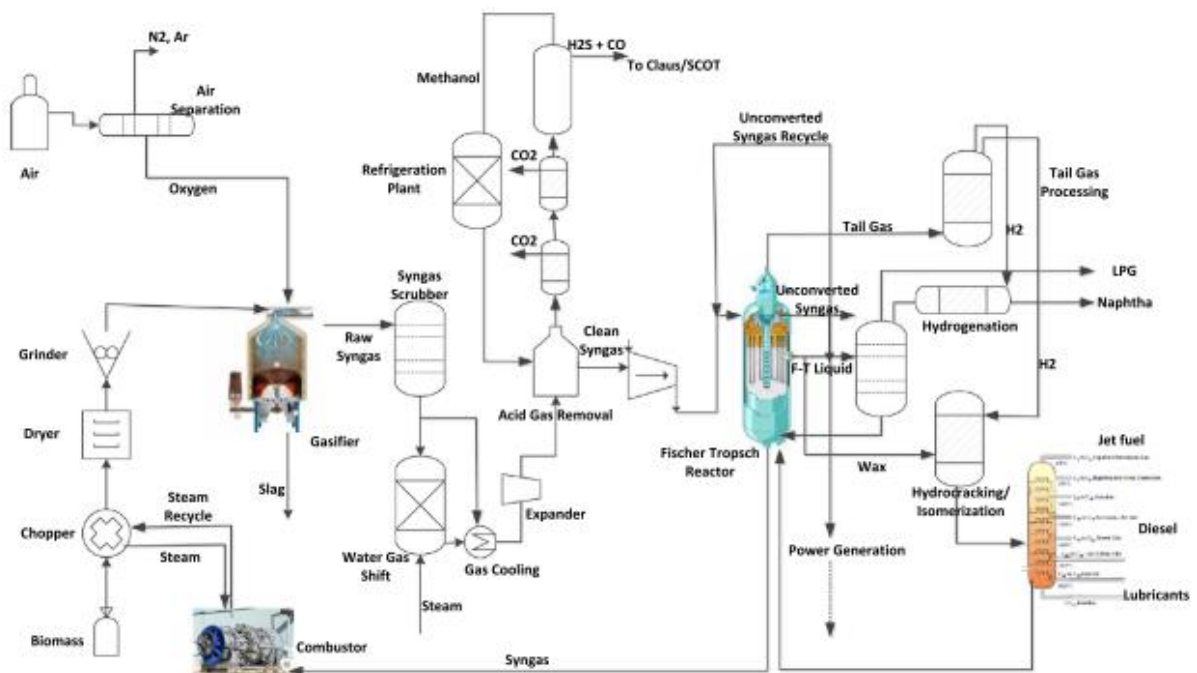


Abbildung 72: Blockdiagramm des Fischer Tropsch biomass to liquid Prozesses (Wang und Tao 2016)

Direct-sugars-to hydrocarbons Prozess

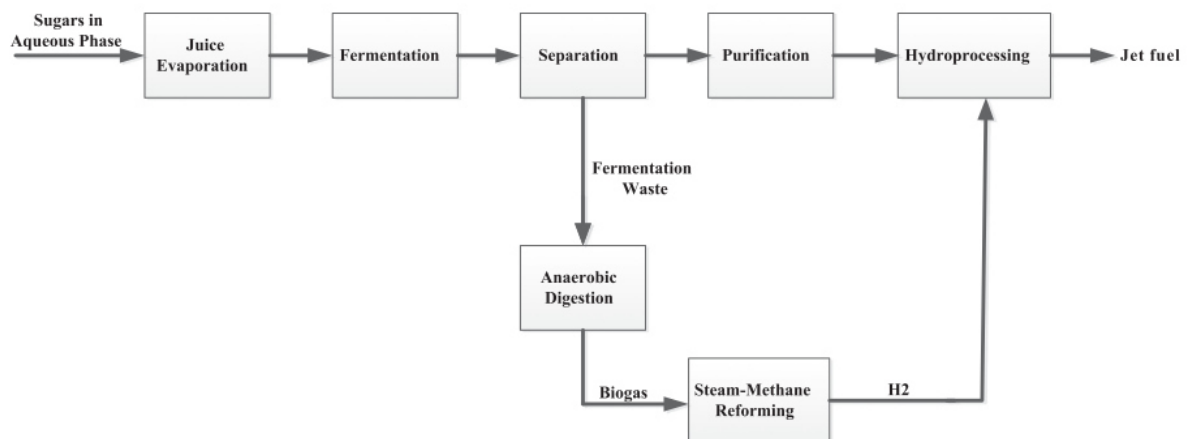


Abbildung 73: Blockdiagramm des "Direct Sugars to hydrocarbon" Prozess (Wang und Tao 2016)

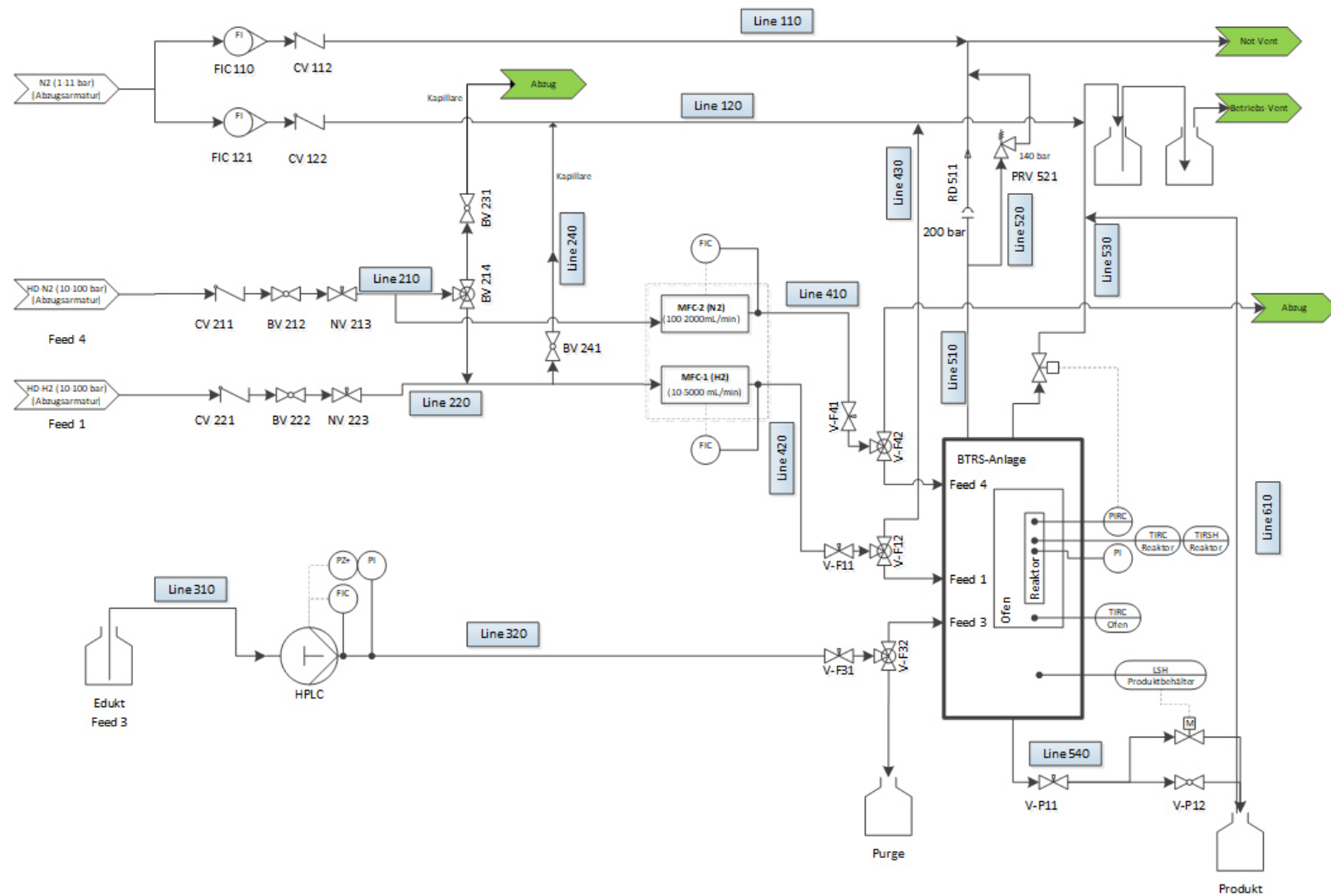


Abbildung 74: P&I D der Anlage

Tabelle 22: Auflistung der Parameter und Werte für Versuchsplanungsreihe 1 (VP1) mit Zuordnung zu den Probenamen

Probe	T	Katbel.	H2 Übersch.	Fl.ausbeute	Anteil I. Phase	Umsatz	Selektivität 2,6-Dimethylheptan	Sel. 2,6-Dimethyl-4-heptanol
	[°C]	[mmol/(g*h)]	[-]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
H5_12	285	60	1	103,6	89,7	86	99,99	0
H5_15	285	40	1	104,9	89,2	92	97,94	0
H5_7	285	60	4	103,2	89,7	84,3	96,67	0
H5_9	285	40	4	104,8	89,5	90,6	94,49	1,84
H5_11	300	50	2,5	103,8	86,3	91,7	93,18	0
H5_14	300	50	2,5	102,8	88,7	88,5	85,19	0
H5_17	300	50	2,5	102,5	89,4	87,4	102,78	0
H5_6	300	50	2,5	102,8	89,1	89,2	99,1	0,99
H5_10	315	40	4	103,4	88,5	92,8	98,38	1,64
H5_13	315	60	1	107,2	89,4	90,4	97,39	1,04
H5_16	315	40	1	101,9	88,4	95,2	106,9	0
H5_8	315	60	4	103,8	88,7	87,7	101,66	2,95

Tabelle 23: Auflistung der Parameter und Werte für Versuchsplanungsreihe 2 (VP2) mit Zuordnung zu den Probenamen

Probe	T	Katbel.	H2 Übersch	Fl.ausbeute	Anteil l. Phase	Umsatz z	Selektivität 2,6-Dimethylheptan	Selektivität 2,6-Dimethyl-4-heptanol
H5_48	285	40	1	103,91	92,63	64,57	32,24	0
H5_46	285	60	1	103,06	93,96	55,03	54,85	0
H5_44	285	40	4	100,55	93,37	58,58	60,36	0
H5_42	285	60	4	98,03	94,18	52,43	69,49	0
H5_38	300	50	2,5	101,6	93,4	62,07	74,66	0
H5_43	315	60	4	99,73	94,23	52,52	69,44	0
H5_45	315	40	4	100,04	92,91	59,11	70,78	0
H5_47	315	60	1	81,34	91,29	58,4	57,59	0
H5_49	315	40	1	100,34	91,98	62	63,15	0

Tabelle 24: Auflistung der Parameter und Werte für das Central Composite Design (CCD) mit Zuordnung zu den Probenamen

Probe	T	Katbel.	H2 Übersch.	Fl.ausbeute	Anteil l. Phase	Umsatz	Selektivität 2,6-Dimethylheptan	Sel. 2,6-Dimethyl-4-heptanol
H5_24	277,1	50,0	2,5	103,16	92,32	66,53	73,29	3,67
H5_26	300,0	34,8	2,5	103,17	90,61	83,17	78,19	0
H5_27	300,0	65,2	2,5	100,06	91,44	68,74	74,25	0
H5_29	300,0	50,0	0,2	104,55	89,8	82,96	82,4	0
H5_28	300,0	50,0	4,8	102,27	92,51	69,55	75,64	0
H5_30	300,0	50,0	2,5	100,3	91,61	72,88	77,44	0
H5_23	300,0	50,0	2,5	101,67	91,72	70,2	72,58	1,62
H5_25	322,9	50,0	2,5	92,18	90,28	75,46	53,08	0

Tabelle 25: Übersicht der in Abbildung 57 verwendeten Standards

Standard	T _{Reaktor}	Katalysatorbelastung	H ₂ Überschuss
	[°C]	[mmol/(g*h)]	[-]
1	285	40	1
2	315	40	1
3	285	60	1
4	315	60	1
5	285	40	4
6	315	40	4
7	285	60	4
8	315	60	4
9	300	50	2,5

Tabelle 26: Auflistung der Parameter und Werte für die Langzeitversuche mit H5E

Probe	T	Katbel.	H2 Übersch.	Fl.ausbeute	Anteil leichte Phase	Umsatz	Selektivität 2,6-Dimethyheptan	Sel. 2,6-Dimethy-4-heptanol
	[°C]	[mmol/(g*h)]	[-]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
H5_31	300	50	2,5	102,38	91,46	71,06	82,0	0
H5_32	300	50	2,5	99,96	91,71	71,46	75,0	0
H5_33	300	50	2,5	101,18	93,99	69,19	76,5	0
H5_34	300	50	2,5	99,53	92,26	68,28	72,8	0
H5_35	300	50	2,5	99,08	92,45	66,88	65,0	0
H5_36	300	50	2,5	100,27	92,97	65,17	71,7	0
H5_37	300	50	2,5	95,24	91,97	64,94	66,0	0
H5_38	300	50	2,5	101,57	93,41	62,07	70,8	0
H5_39	300	50	2,5	100,63	93,09	55,65	86,6	0
H5_40	300	25	2,5	92,31	32,58	77,34	69,8	0
H5_41	300	25	2,5	100,42	90,62	75,38	69,8	0

Tabelle 27: Auflistung der Parameter und Werte für die Langzeitversuche mit H6E

Probe	T	Katbel.	H2 Übersch.	Fl.ausbeute	Anteil leichte Phase	Umsatz	Selektivität 2,6-Dimethynonan	Selektivität 2,6-Dimethy-4-nonanol
	[°C]	[mmol/(g*h)]	[-]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
H6_3	300	50	2,5	100,63	92,89	67,02	101,55	0
H6_4	300	25	2,5	100,81	91,5	80,42	85,78	0
H6_5	300	25	2,5	100	92,7	78,06	83,75	0
H6_6	300	25	2,5	98,23	92,91	76,25	79,30	0
H6_7	300	25	2,5	99,62	92,99	72,78	82,13	0
H6_8	300	25	2,5	97,68	93,23	70,63	81,06	0