# Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung im Labormaßstab

***Construction and commissioning of a continuous hydrodeoxygenation process on a laboratory scale***

**Master-Arbeit**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Master of Engineering in „Chemieingenieurwesen“

vorgelegt von

**Cristin Harms**

geboren
am 23.07.1999 in Rheine

Martrikelnummer: 1170630

an der
Hochschule Niederrhein
Fachbereich Chemie
In Krefeld

am 21.08.2023

| | |
|---|---|
| Studiengang: | Master of Engineering in „Chemieingenieurwesen” |
| Studienschwerpunkt: | Chemische Technik |

| | |
|---|---|
| 1. Prüfer: | Prof. Dr.-Ing. Heyko Jürgen Schultz |
| 2. Prüfer: | Prof. Dr. Georg Krekel |

# Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Master-Arbeit selbstständig, ohne fremde Hilfe und ohne die Benutzung anderer als die in der Arbeit angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Quellen entnommen wurden, sind als solche in der Arbeit kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form oder auch auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegen.

Krefeld, den 21.08.2023

Unterschrift

# Danksagung

Mit dieser Seite möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die auf unterschiedliche Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In erster Linie bin ich dem gesamten Standort des Fraunhofer UMSICHT in Oberhausen zu Dank verpflichtet, da mir hier die Möglichkeit gegeben wurde, eine sehr praxisbezogene und vielfältige Masterarbeit zu schreiben. Zu viele unterschiedliche Leute haben mich bei kleineren und größeren Problemen unterstützt, als dass ich sie hier alle namentlich erwähnen könnte. Mein besonderer Dank gilt aber meinem Betreuer Martin Peters, der mir bei jeglichen Fragen zur Seite stand und mich mit seiner fachlichen Kompetenz unterstützte. Auch möchte ich der mechanischen Werkstatt für die Unterstützung beim Aufbau der Anlage danken, ohne die diese Masterarbeit vermutlich ebenfalls nicht möglich gewesen wäre.

Vonseiten der Hochschule Niederrhein gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Schultz, der trotz seines vollen Terminkalenders häufig Termine noch am nächsten Tag für ein Meeting mit mir fand und mich bei allen Fragen zu Struktur und Organisation sowie natürlich auch bei fachlichen Fragen unterstützte, wo mir seine Kompetenz sehr weiterhelfen konnte.

# Kurzfassung

Kreislaufwirtschaft und nachhaltige Produktion sind wichtige Interessen von Industrie und Forschung, um aktuelle Klimaziele zu erreichen. Daher wurde während dieser Masterarbeit ein bestehendes Festbettreaktorsystem umgebaut und um einen Kreisgasstrom für Wasserstoff ergänzt. Aufgebaut wurde so eine Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung, die im Rahmen des EU Projektes HIGFLY dazu dienen soll, Sauerstoff aus zyklischen Komponenten zu entfernen und diese in nachhaltigem Flugzeugtreibstoff einsetzen zu können. Zur Inbetriebnahme wurde die Anreicherung von Verunreinigungen im Kreisgasstrom zunächst in einigen Versuchen nur mit Gasen untersucht und die Anlage auf Dichtigkeit überprüft. Anschließend wurde die eigentliche Hydrodeoxygenierung mit einem Nickelkatalysator zunächst mit der Modellkomponente 2-Undecanon und anschließend mit einem Gemisch aus Produkten der Selbstkondensation von Cyclopentanol durchgeführt. Auf Basis der durchgeführten Versuche konnten die Einflüsse von Temperatur, Druck, Wasserstoffüberschuss und Raumgeschwindigkeit auf die Hydrodeoxygenierung ermittelt und erfolgreich bereits erste für den Einsatz in Flugzeugtreibstoff geeignete Produkte hergestellt werden. Auch die Eignung der Anlage für einen kontinuierlichen Betrieb konnte mit einem Langzeitversuch über fast 80 Stunden nachgewiesen werden.



# Abstract

Circular economy and sustainable production are important interests of industry and research to achieve current climate targets. Therefore, during this master thesis, an existing fixed bed reactor system was modified and extended by a recycle gas stream for hydrogen. Thus, a plant for continuous hydrodeoxygenation was constructed, which is intended to remove oxygen from cyclic components within the framework of the EU project HIGFLY and to use these in sustainable aviation fuel. For commissioning, the accumulation of contaminants in the circulating gas flow was initially investigated in a number of tests with gases only while the system was also checked for leaks. Afterwards, the actual hydrodeoxygenation was carried out with a nickel catalyst, first with the model component 2-undecanone and finally with a mixture of products from the self-condensation of cyclopentanol. Based on the experiments carried out, it was possible to determine the influences of temperature, pressure, excess hydrogen and catalyst loading on hydrodeoxygenation and successfully produce the first products suitable for use in aviation fuel. The suitability of the system for continuous operation was also demonstrated in a long-term test lasting almost 80 hours.

# Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis ..... III
Tabellenverzeichnis ..... V
Abbildungsverzeichnis ..... VI
1 Einleitung ..... 1
2 Theoretische Grundlagen ..... 2
2.1 Hydrotreating ..... 2
2.1.1 Prozess und industrielle Nutzung ..... 2
2.1.2 Katalysatoren ..... 5
2.1.3 Gasrecycle ..... 8
2.2 Flugzeugkraftstoffe ..... 10
2.2.1 Konventionelle Flugzeugkraftstoffe ..... 10
2.2.2 Stand der Wissenschaft für nachhaltige Flugzeugkraftstoffe ..... 11
2.3 Reaktionsspezifische Zielgrößen ..... 15
2.4 Statistische Versuchsplanung ..... 16
2.5 Analyse- und Abtrennmethoden ..... 17
2.5.1 Karl-Fischer-Titration ..... 17
2.5.2 Gaschromatographie und Massenspektrometrie ..... 17
3 Experimentelles ..... 19
3.1 Anlagenaufbau ..... 19
3.2 Inbetriebnahme und Optimierung des Aufbaus ..... 28
3.2.1 Vorbereitung des Reaktors und der Anlage ..... 28
3.2.2 Recyclingversuche ..... 29
3.3 Hydrodeoxygenierung der Modellsubstanz 2-Undecanon ..... 30
3.3.1 Allgemeine Versuchsbedingungen ..... 30
3.3.2 Orientierungsversuche zur Festlegung eines Temperaturbereichs ..... 31
3.3.3 Langzeitversuch ..... 31
3.3.4 Versuchsplan ..... 31
3.4 Hydrodeoxygenierung zyklischer Moleküle ..... 32

4 Ergebnisse und Diskussion ....33
4.1 Inbetriebnahmeversuche ....33
4.1.1 Vorbereitung des Reaktors und der Anlage ....33
4.1.2 Recyclingversuche ....35
4.1.3 Diskussion ....41
4.2 Hydrodeoxygenierung der Modellsubstanz 2-Undecanon ....42
4.2.1 Orientierungsversuche zur Festlegung eines Temperaturbereichs ....42
4.2.2 Langzeitversuch ....44
4.2.3 Versuchsplan ....49
4.2.4 Diskussion ....58
4.3 Hydrodeoxygenierung zyklischer Moleküle ....62
4.3.1 Ergebnisse ....62
4.3.2 Diskussion ....68
5 Zusammenfassung und Ausblick ....70
6 Literaturverzeichnis ....73
7 Anhang ....76
7.1 Recyclingversuche ....76
7.2 Hydrodeoxygenierung der Modellsubstanz 2-Undecanon ....80
7.2.1 Berechnung von Umsatz und Ausbeute ....80
7.2.2 Langzeitversuch ....82
7.2.3 Versuchsplan ....83

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

| Symbol / Abkürzung | Bedeutung |
|---|---|
| a | Recyclinganteil [] |
| $A_{K,i}$ | Ausbeute bezogen auf das Hauptprodukt k [%] |
| $A_{Undecanol}$ | Ausbeute bezogen auf Undecanol [%] |
| ASTM | American Society of Testing and Materials |
| $c_0$, $c_{ij}$ | Modellkonstanten |
| $c_{P,Undecanol}$ | Konzentration von 2-Undecanol im Produkt [g/L] |
| $c_{P,Undecanon}$ | Konzentration von 2-Undecanon im Produkt [g/L] |
| Co | Cobalt |
| FAME | Fatty Acyd Methyl Ester, dt. Fettsäuremethylester |
| GC | Gaschromatographie |
| $H_2$ | Wasserstoff |
| H2 | Wasserstoffüberschuss |
| HDM | Hydroentmetallisierung |
| HDN | Hydrodenitrifizierung |
| HDO | Hydrodeoxygenierung |
| HDS | Hydrodesulfurierung |
| HDT | Hydrotreating, Wasserstoffbehandlung |
| IR | Infrarot-Spektroskopie |
| $m_{2\text{-}Propanol}$ | Masse 2-Propanol [g] |
| $m_{E,ges}$ | Masse Edukt gesamt [g] |
| $m_{E,Octan}$ | Masse n-Octan im Edukt [g] |
| $m_{E,Undecanol}$ | Masse 2-Undecanol im Edukt [g] |
| $m_{E,Undecanon}$ | Masse 2-Undecanon im Edukt [g] |
| $m_{Kat}$ | Masse Katalysator [g] |
| $M_{Octan}$ | Molare Masse n-Octan [g/mol] |
| $M_{Undecanol}$ | Molare Masse 2-Undecanol [g/mol] |
| $M_{Undecanon}$ | Molare Masse 2-Undecanon [g/mol] |
| MFC | Massendurchflussregler (engl. Mass flow controller) |
| MFM | Massendurchflussmesser (Engl. Mass flow meter) |
| Mo | Molybdän |
| MS | Massenspektrometrie |
| $n_{E,ges}$ | Stoffmenge im Edukt gesamt [mol] |
| $n_{E,Octan}$ | Stoffmenge n-Octan im Edukt [mol] |
| $n_{E,Undecanon}$ | Stoffmenge 2-Undecanon im Edukt [mol] |

| | |
|---|---|
| $\dot{n}_i$ | Stoffmengenstrom der Komponente i am Reaktorausgang [mol/s] |
| $\dot{n}_{i,0}$ | zugeführter Stoffmengenstrom der Komponente i am Reaktoreingang [mol/s] |
| $\dot{n}_k$ | Stoffmengenstrom des Hauptproduktes k am Reaktorausgang [mol/s] |
| $\dot{n}_{k,0}$ | Stoffmengenstrom des Hauptproduktes k am Reaktoreingang [mol/s] |
| $n_{P,ges}$ | Stoffmenge im Produkt gesamt [mol] |
| $n_{P,Undecanol}$ | Stoffmenge 2-Undecanol im Produkt [mol] |
| $n_{P,Undecanon}$ | Stoffmenge 2-Undecanon im Produkt [mol] |
| Ni | Nickel |
| p | Druck [bar] |
| r | Pearson-Korrelation [] |
| S | Schwefel |
| $SiO_2$ | Siliciumoxid |
| T | Temperatur [°C] |
| t | Katalysatorlaufzeit |
| $U_i$ | Umsatz des Eduktes i [%] |
| $U_{Undecanon}$ | Umsatz 2-Undecanon [%] |
| $\dot{V}_0$ | Eingehender Volumenstrom in Reaktor [$m^3/s$] |
| $\dot{V}_{H2,i}, \dot{V}_{H2,i-1}$ . | Volumenstrom des recycelten Wasserstoffs im aktuellen Strom i oder im Strom des letzten Recyclingzyklus i-1 [mln/min] |
| $\dot{V}_{H2,Makeup}$ | Volumenstrom Wasserstoff im Makeupstrom [mln/min] |
| $V_{Probe}$ | Volumen Probe gesamt [ml] |
| $V_R$ | Reaktorvolumen [$m^3$] |
| w | Massenanteil [%] |
| WHSV | Raumgeschwindigkeit [$h^{-1}$] |
| $x_i$, $x_j$ | Eingangsgrößen statistische Modelle |
| y | Qualitätsmerkmal |
| ε | Abweichung des Modells |
| $\nu_{i,1}$ | Stöchiometrischer Koeffizient des Eduktes i [] |
| $\nu_{k,1}$ | Stöchiometrischer Koeffizient der Produktes k [] |
| ρ | Dichte [$g/cm^3$] |
| τ | Verweilzeit [s] |

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Spezifikationen des Flugturbinenkraftstoffs Jet A-1 nach ASTM D7566-16b [4] 10
Tabelle 3.1: Verwendete Bauteile ..... 27
Tabelle 4.1: Verwendete Massendurchflussregler/-messer nach Korrektur aufgrund von Inbetriebnahmeversuchen ..... 34
Tabelle 4.2: Totzeit und Zeitintervall der Recylingversuche ..... 37
Tabelle 4.3: Ergebnisse Recyclingversuche ..... 38
Tabelle 4.4: Mittlere Recycling- und Purge-Ströme bei allem Recyclingversuchen ..... 40
Tabelle 4.5: Parameter Versuchsplan ..... 49
Tabelle 4.6: Modellgleichungen Versuchsplan ..... 54
Tabelle 4.7: Korrelationskoeffizienten Versuchsplan ..... 57
Tabelle 4.8: Zusammenfassung der Einflüsse der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale beim Versuchsplan ..... 60
Tabelle 4.9: Purge- und Recyclingströme der HDO an zyklischen Komponenten ..... 68
Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Einflüsse der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale ..... 71
Tabelle 7.1: Analysenergebnisse Orientierungsversuche ..... 80
Tabelle 7.2: Purge- und Recyclingströme Langzeitversuch ..... 82
Tabelle 7.3: Versuchsergebnisse Versuchsplan ..... 83
Tabelle 7.4: Purge- und Recyclingströme Versuchsplan ..... 85

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Reaktionen beim Hydrotreating [29] ..... 2
Abbildung 2.2: Reaktionen zur Entfernung von Sauerstoff aus organischen Verbindungen [29] ..... 3
Abbildung 2.3: Schematische Reaktion der HDO eines Ketons [1] ..... 3
Abbildung 2.4: Teilschritte des Reaktionsmechanismus vom Keton zum Alkan bei der HDO [1] ..... 4
Abbildung 2.5: Relevante Teilschritte beim Transport zu und von den aktiven Katalysatorzentren [18] ..... 6
Abbildung 2.6: Mechanismus der HDO von 2-Ethylphenol an einen Co-$MoS_2$ Katalysator, der punktierte Kreis zeigt die katalytisch aktive freie Seite an [29] ..... 7
Abbildung 2.7: HDO Mechanismus an einem Übergangsmetallkatalysator [29] ..... 7
Abbildung 2.8: Fließbild und Gleichungen der Reaktion mit überkritischen Methanol [20] ..... 8
Abbildung 2.9: Vereinfachtes Prozessdiagramm der Produktion von grünem Diesel [24] ..... 9
Abbildung 2.10: Integrationsmöglichkeiten einer Biokomponenten enthaltenden Kerosinproduktion aus Fettsäuren und Fettsäureestern in Erdölraffinerien [17] ..... 13
Abbildung 2.11: Reaktionswege für die Synthese von Bi- und Tricyclopentyl aus Cyclopentanol [36] ..... 14
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Versuchssystems [37] ..... 16
Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau einer Gaschromatographie mit Gasversorgung (GV), Gasregelung (GR), Einlassteil (E), Säule (TK), Ofen (OF), Detektor (D), Verstärker (V), Datensystem (DS), Printer/Plotter (PR) [27] ..... 18
Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenspektrometers ..... 18
Abbildung 3.1: Experimenteller Ablauf ..... 19
Abbildung 3.2: R&I-Fließbild der Altanlage ..... 20
Abbildung 3.3: Grundfließbild HDO ..... 21
Abbildung 3.4: Überblick der Anlage im Laborabzug: 1: Reaktor mit zugehörigen Regelungen, 2: Verdichter, 3: Bronkhorst interface Box, 4: Emerson Gasanalysator, 5: Waage, 6: HPLC-Pumpe ..... 22
Abbildung 3.5: R&I-Fließbild Verdichter (entspricht Seite 2) ..... 22
Abbildung 3.6: R&I-Fließbild Reaktor (entspricht Seite 3) ..... 23
Abbildung 3.7: Reaktor inklusive Regelung der Firma „Autoclave Engineers“: 1: Festbettreaktor mit Heizmantel, 2: Dreiwegehähne für Volumenströme in Reaktor oder Abluft, 3: Temperaturregelung, 4: Druckregelung, 5: Regelung von Heizen und Kühlen ..... 24
Abbildung 3.8: Montageplatte mit Beschriftung der Rohrleitungen ..... 25
Abbildung 3.9: R&I-Fließbild gesamte Anlage (entspricht Seite 1) ..... 26

Abbildung 3.10: Schematische Darstellung Innenansicht Festbettreaktor ..... 28
Abbildung 4.1: Schwankung des Durchflusses im Purge ..... 33
Abbildung 4.2: Volumenstrom Purge und Recycle mit eingebauter Kapillare vor dem Purge MFM ..... 34
Abbildung 4.3: Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 20 % Recycle ..... 35
Abbildung 4.4: Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 40 % Recycle ..... 35
Abbildung 4.5: Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 50 % Recycle ..... 36
Abbildung 4.6: Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 80 % Recycle ..... 36
Abbildung 4.7: Endkonzentrationen für 5 % Verunreinigung bei unterschiedlichem Recyclinganteil ..... 39
Abbildung 4.8: Zweiphasiges Produkt im Scheidetrichter ..... 42
Abbildung 4.9: Umsatz und Ausbeute der Orientierungsversuche ..... 43
Abbildung 4.10: Massenbilanz Langzeitversuch ..... 44
Abbildung 4.11: Verlauf von Umsatz und Ausbeute über die Versuchszeit des Langzeitversuchs ..... 45
Abbildung 4.12: Verlauf der Konzentration an Wasserstoff (H2) und dem Purge-Volumenstrom ..... 46
Abbildung 4.13: Mess- und Sollwert des Recyclingstroms über den Reaktionsverlauf ..... 46
Abbildung 4.14: Produkt nach automatischem Ablassen im Scheidetrichter ..... 47
Abbildung 4.15: Massenbilanz Versuchsplan ..... 50
Abbildung 4.16: Versuch 5: 50 bar, 4-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 10 $h^{-1}$ ..... 50
Abbildung 4.17: Versuch 3: 35 bar, 4-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 10 $h^{-1}$ ..... 51
Abbildung 4.18: Versuch 4: 50 bar, 4-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 30 $h^{-1}$ ..... 51
Abbildung 4.19: Versuch 10: 50 bar, 1-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 10 $h^{-1}$ ..... 52
Abbildung 4.20: Korrelationsmatrix Versuchsplan ..... 52
Abbildung 4.21: Reduziertes lineares Modell der Ausbeute an Undecan in Jupyterhub ..... 53
Abbildung 4.22: Tatsächlicher Wasserstoffüberschuss Versuchsplan ..... 55
Abbildung 4.23: Mittelwert und Standardabweichung der Mittelpunktversuche (42,5 bar, 2,5-facher Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 20 $h^{-1}$) ..... 56
Abbildung 4.24: Mittelpunktversuche bei 260 °C ..... 56
Abbildung 4.25: Umsatz und Nonan-Ausbeute bei Mittelpunktversuchen bei 270 °C ..... 57
Abbildung 4.26: Keto-Enol Tautomerie von 2-Undecanon, nach [12] ..... 59
Abbildung 4.27: Destillationsprodukt links ohne Octan, rechts mit Octan ..... 62

Abbildung 4.28: Massenbilanz HDO zyklische Moleküle.....63
Abbildung 4.29: Produkte der HDO zyklischer Moleküle bei 50 bar, 4-fachem Wasserstoffüberschuss, einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$ und von links nach rechts 250, 260 und 270 °C .....64
Abbildung 4.30: Produkte der HDO zyklischer Moleküle bei 50 bar, 270 °C, 4-fachem Wasserstoffüberschuss und einer Raumgeschwindigkeit von (von links nach rechts) 10, 20 und 30 $h^{-1}$ .....64
Abbildung 4.31: Umsätze HDO zyklische Moleküle .....65
Abbildung 4.32: Ausbeuten HDO zyklische Moleküle bei 250 °C.....66
Abbildung 4.33: Ausbeuten HDO zyklische Moleküle bei 260 °C.....66
Abbildung 4.34: Ausbeuten HDO zyklische Moleküle bei 270 °C.....67
Abbildung 4.35: Massenanteile der Produkte HDO zyklische Moleküle .....67
Abbildung 7.1: Recyclingversuch mit 800 mln/min und 20 % Recycle .....76
Abbildung 7.2: Recyclingversuch mit 800 mln/min und 40 % Recycle .....76
Abbildung 7.3: Recyclingversuch mit 800 mln/min und 50 % Recycle .....77
Abbildung 7.4: Recyclingversuch mit 800 mln/min und 80 % Recycle .....77
Abbildung 7.5: Recyclingversuch mit 600 mln/min und 20 % Recycle .....78
Abbildung 7.6: Recyclingversuch mit 600 mln/min und 40 % Recycle .....78
Abbildung 7.7: Recyclingversuch mit 600 mln/min und 50 % Recycle .....79
Abbildung 7.8: Recyclingversuch mit 600 mln/min und 80 % Recycle .....79

# 1 Einleitung

Der Energieverbrauch war durch den aktuellen Lebensstil und das Wachstum der Weltbevölkerung noch nie so hoch wie heute [29] „und wird [laut] Erwartungen der Internationalen Energieagentur“ [35, S. 173] bis 2050 noch um weitere 54 % ansteigen. Dies steht in direktem Kontrast zum Pariser Klimaabkommen, zu dessen Erfüllung „die Gesellschaft den Kohlenstoffverbrauch und die Emissionen drastisch reduzieren [muss], um (…) schwerwiegende Folgen für die Umwelt zu vermeiden“ [35, S. 173]. Ein Fünftel des Energieverbrauchs macht der Transportsektor aus [29], wobei der Flugverkehr pro beförderte Person den höchsten Energieverbrauch und Schadstoffausstoß [9] und somit auch einen enormen Bedarf an Flugzeugkerosin hat [5]. Daher wird immer mehr an nachhaltigen Alternativen zum konventionellen erdölbasierten Kerosin geforscht. Neben umwelttechnischen Gesichtspunkten, die durch den zunehmenden Handel mit $CO_2$ Zertifikaten auch einen Wettbewerbsvorteil darstellen können [5], und der „Unabhängigkeit von Ölimporten“ [8, S. 19] spricht dafür auch die begrenzte Reichweite konventioneller Ölreserven, von denen ein Teil nur unter erheblichem „technischen Aufwand oder generell nicht sinnvoll förderfähig“ [8, S. 20] ist. Werden diese unkonventionellen Rohöle gefördert, „sind die Ziele einer drastischen Reduktion der $CO_2$-Emissionen nicht umsetzbar“ [8, S. 20]. Zudem haben sie einen zunehmenden „Anteil von Schiefer- und Sandölen“ [8, S. 40], der zu einer verminderten, von Flugzeugturbinen nicht tolerierbaren Kraftstoffqualität führt [8].

Daher beschäftigt sich das EU-Projekt HIGFLY damit, nachhaltigen Flugtreibstoff auf Basis von biobasierten Rohstoffen herzustellen [23]. Das Fraunhofer UMSICHT ist Teil dieses Projektes und untersucht die Synthese zyklischer Intermediate auf Basis von Cyclopentanon und Furfural. Da die verwendeten Edukte – wie die meisten biobasierten Produkte – einen hohen Sauerstoffanteil besitzen [19], beschäftigt sich diese Arbeit mit dem Aufbau und der Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung, mit deren Hilfe der Sauerstoffanteil entfernt werden kann. Nach der Hydrodeoxygenierung haben die zyklischen Alkane das Potential, in Verbindung mit anderen nachhaltigen Kohlenwasserstoffen die Beimischungsquote zu konventionellem Kerosin signifikant zu erhöhen [36]. Kreislaufwirtschaft spielt in der Industrie schon lange eine große Rolle und ist auch im 12. UN-Nachhaltigkeitsziel, das sich auf nachhaltigen Konsum und nachhaltige Produktion konzentriert [10], festgehalten. In dieser Arbeit wird daher ein bestehendes Festbettreaktorsystem umgebaut und um einen Kreisgasstrom für Wasserstoff ergänzt. Anschließend wird die Anlage mit Hilfe von Modellsubstanzen verfahrens- und reaktionstechnisch untersucht. Ziel ist es, in dem verfügbaren Labormaßstab ein möglichst reelles Abbild einer industriellen Anlage zu schaffen und so Probleme, die im Großprozess auftreten, frühzeitig erkennen zu können. Darüber hinaus soll die Eignung der Anlage für zyklische Alkane anhand von Bi- und Tricyclopentyl untersucht werden, die tatsächlich in Flugzeugtreibstoffen eingesetzt werden können.

# 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Hydrotreating

### 2.1.1 Prozess und industrielle Nutzung

Das Hydrotreating (HDT) ist die Behandlung organischer Moleküle mit Wasserstoff und die Grundlage moderner Erdölraffinerie-Prozesse [2]. Auch für andere Rohstoffe, wie Kohle, Mineralöle oder Biomasse [19] ist es die primär genutzte Methode, um Komponenten, die Heteroatome enthalten, in reine Kohlenwasserstoffe umzuwandeln und spezifische funktionelle Gruppen zu entfernen [26]. HDT umfasst alle Prozesse, die bei der Behandlung von organischen Stoffen mit Wasserstoff auftreten und das Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis erhöhen. Dazu gehören die Entfernung von Schwefel durch Hydrodesulfurierung (HDS), von Stickstoff durch Hydrodenitrifizierung (HDN), von Sauerstoff durch Hydrodeoxygenierung (HDO) und von Metallen durch Hydroentmetallisierung (HDM). Dabei ersetzt Wasserstoff aus einer externen Quelle andere Heteroatome in einem Molekül und reduziert so dessen Masse [2].

HDT hat durch den steigenden Bedarf an Kraftstoffen für den Transportsektor und die strikten Umweltrechtsvorschriften an Bedeutung gewonnen. Laut einer weltweiten Studie von 2016 hat es die größte Produktionskapazität aller Raffinerieprozesse. Fast alle Rektifikationsprodukte durchlaufen diesen Prozess [2] als Vorbehandlung zur Entfernung von Verunreinigungen vor empfindlichen Raffinerieschritten oder als Nachbearbeitung, um Produktspezifikationen zu erfüllen [26]. Häufige Nebenreaktionen sind Hydrierung und Hydrocracking [19]. Hydrierungsreaktionen (engl. Hydrogenation) sind alle Reaktionen, bei denen Wasserstoff z.B. an eine C=C Doppelbindung addiert wird [30]. Beim Hydrocracking werden höhermolekulare Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Wasserstoff in kürzere und leichtere Fraktionen umgewandelt, indem Bindungen gespalten werden [1]. „Vorteil des Hydrocrackings gegenüber konventionellem Cracking ist die verminderte Koksbildung aufgrund der Wasserstoffatmosphäre“ [1, S. 8]. Alle Reaktionen sind zur Verdeutlichung in der untenstehenden Abbildung dargestellt.

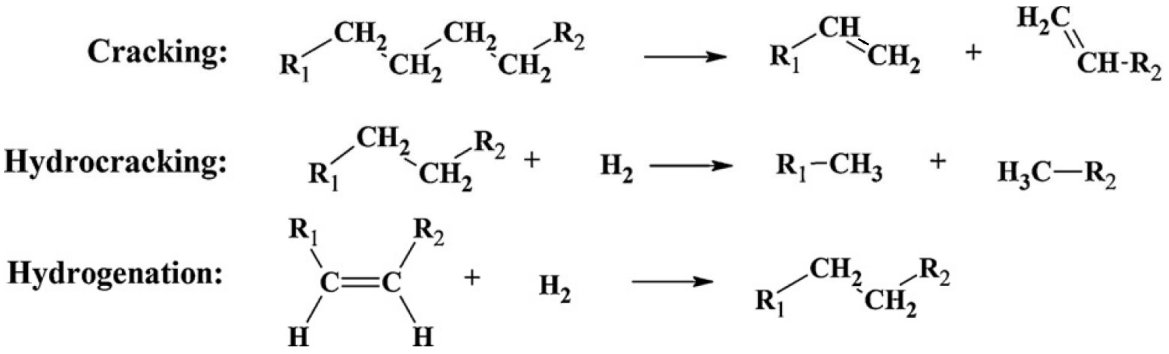


**Abbildung 2.1:** Reaktionen beim Hydrotreating [29]

Um Sauerstoff mittels HDT aus Molekülen und funktionellen Gruppen zu entfernen, gibt es primär drei Möglichkeiten: Decarbonylierung, Decarboxylierung und Hydrodeoxygenierung (HDO) [13]. Der schematische Reaktionsverlauf der Reaktionen ist in der untenstehenden Abbildung zu sehen. Decarbonylierung und Decarboxylierung spalten Kohlenstoffbindungen, reduzieren also den Sauerstoffgehalt auf Kosten der Kohlenstoffzahl im Produkt. Dabei wird die Decarboxylierung präferiert, da pro Kohlenstoffatom zwei Sauerstoffatome entfernt werden. Kohlenstoffverluste durch Koks und nicht kondensierbare Gase (z.B. Kohlenstoffmonoxid und -dioxid) sollten bei der Kraftstoffproduktion aufgrund einer Verringerung des Verkaufspreises möglichst gering gehalten werden [14]. Bei der HDO wird Sauerstoff mit Hilfe von Wasserstoff aus organischen Verbindungen entfernt, indem beide katalytisch zu Wasser reagieren [33]. Da dabei die Kohlenstoffzahl nicht beeinflusst wird, ist die HDO die präferierte Reaktion zum Entfernen von Sauerstoff aus Kraftstoffen [13] und wird nachfolgend detaillierter beschrieben.

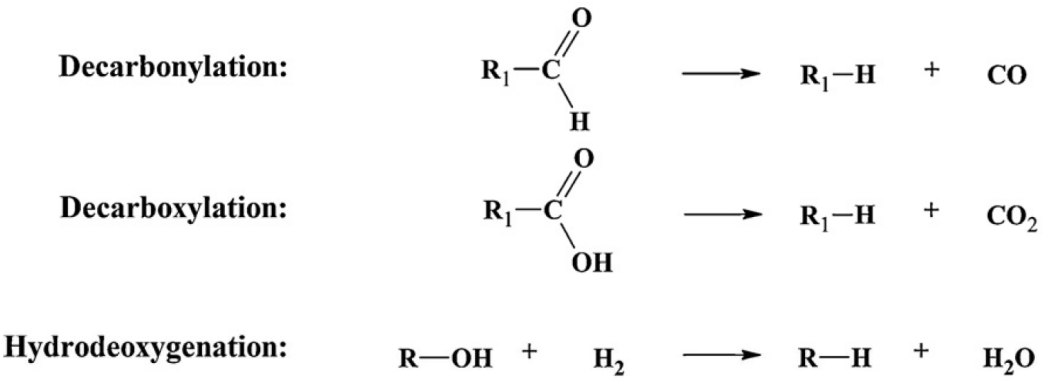


**Abbildung 2.2:** Reaktionen zur Entfernung von Sauerstoff aus organischen Verbindungen [29]

Der HDO wurde zunächst wenig Aufmerksamkeit zuteil, da Sauerstoff in Erdöl nur in geringen Konzentrationen vorhanden ist [2]. 1983 wurde über den Prozess erstmalig publiziert [19]. Vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten hat er immer mehr an Bedeutung gewonnen, um Biomasse als Rohstoff für die Produktion von Treibstoffen und anderen Energieressourcen nutzen zu können [14]. Dabei ist die HDO eine der Hauptreaktionen, da der Sauerstoffgehalt in Biomasse bis zu 50 Gew.-% betragen kann [19]. Die Entfernung von Sauerstoff aus Kraftstoffen ist wichtig, da ein hoher Sauerstoffgehalt zu einer hohen Viskosität, geringer Flüchtigkeit, Korrosion, schlechter Löslichkeit in anderen Kohlenwasserstoffen und einem geringen Energiegehalt [32] und Brennwert führt [33]. Außerdem kann die Hydrophilie dieser Öle zu einem hohen Wassergehalt und Polymerisation führen [32]. Bei detaillierter Betrachtung der HDO eines Ketons, die in Abbildung 2.3 dargestellt ist, kann diese in einige Teilschritte unterteilt werden.

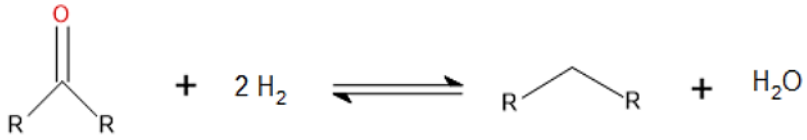


**Abbildung 2.3:** Schematische Reaktion der HDO eines Ketons [1]

Die Teilschritte der Reaktion sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Im ersten Schritt ist die Keto-Enol-Tautomerie zu sehen. Unter Tautomerie wird „das Auftreten zweier konstitutionsisomerer Verbindungen [verstanden], die sich nur durch die Stellung eines Wasserstoff-Atoms unterscheiden. Im Falle der Keto-Enol-Tautomerie ist das eine Isomere ein Keton, das andere ein ungesättigter Alkohol, d.h. ein Alkenol (Enol)“ [30, S. 557]. Im zweiten Schritt wird dieses Enol hydriert, was die C=C Doppelbindung aufspaltet und als Zwischenprodukt einen Alkohol erzeugt. Anschließend folgt die eigentliche HDO des Alkohols, bei der ein Wassermolekül abgespalten wird und das gesuchte Alkan entsteht. Als Zwischenprodukt kann ein Alken gebildet werden (Teilschritte 3 und 4) [32]. Da bei der Reaktion Wasser gebildet wird, entstehen mindestens zwei Produktphasen [33]. „Es kann auch zur Bildung von drei Phasen kommen, wenn sich zwei organische Phasen mit unterschiedlichen Dichten bilden“ [33, S. 13].

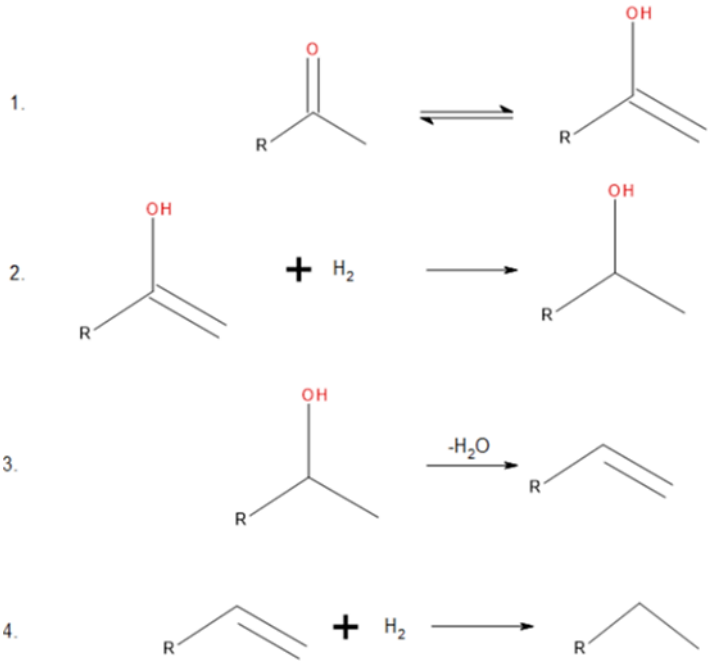


**Abbildung 2.4:** Teilschritte des Reaktionsmechanismus vom Keton zum Alkan bei der HDO [1]

Wie gut die HDO funktioniert, hängt nicht nur von den Gegebenheiten der Reaktion und des Reaktors, sondern auch vom Rohstoff ab [16]. Unter typischen Hydrierungsbedingungen können Aldehyde und Ketone bei unter 200 °C zu Alkoholen hydriert werden, alphatische Ether, Alkohole und Carbonsäure-Gruppen können bei 200 bis 300 °C deoxygeniert werden und Phenole und aromatische Ether bei Temperaturen über 300 °C [14]. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Bindungsstärken zurückführen. Im Falle von Ethern und Alkoholen/Phenolen ist die Bindungsstärke von Sauerstoff zu einem aromatischen Kohlenstoff etwa 84 kJ/mol größer als bei einem aliphatischen Kohlenstoffatom [19]. Zudem nimmt die Reaktivität der Sauerstoff-Komponenten mit steigendem Molekülgewicht ab [2]. Höhere Reaktionstemperaturen verringern die Verkokung [7] und begünstigen einen hohen Umsatz, aber auch das Cracken von Kohlenwasserstoffen. Es ist daher wichtig, die optimale Temperatur zu finden [16].

Wie viel Wasserstoff nötig ist, um einen hohen Umsatz durch HDO zu erreichen, hängt von der Menge und der Art der Sauerstoffkomponenten ab [19]. Ketone haben einen geringeren Wasserstoffverbrauch, als einige Komponenten mit stärker gebundenem Sauerstoff bei denen der stöchiometrisch errechnete Wasserstoffverbrauch bei hohen Umsätzen überschritten werden kann [29]. Neben erhöhten Kosten ist eine Motivation für einen geringen Wasserstoffverbrauch auch, dass der Großteil des weltweit produzierten Wasserstoffs aus fossilen Quellen stammt. Idealerweise sollten vor allem Biotreibstoffe, die als nachhaltig und erneuerbar angesehen werden, nicht von fossilen Quellen abhängig sein [32].

### 2.1.2 Katalysatoren

Eine der größten Herausforderungen beim HDO-Prozess ist, so viel Sauerstoff wie möglich zu entfernen, während der Wasserstoffverbrauch möglichst gering ist. Dafür ist die Wahl des richtigen Katalysators wichtig. „Ein Katalysator ist ein Stoff, dessen Anwesenheit die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne dass er selbst verbraucht wird (…). Der Katalysator eröffnet einen neuen Weg für den Ablauf der Reaktion, bei dem insgesamt die Aktivierungsenergie niedriger ist. Die niedrigere Aktivierungsenergie bedingt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit“ [30, S. 263] und einen höheren Umsatz. „Das Ausmaß, in dem ein Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, wird als Aktivität des Katalysators bezeichnet“ [1, S. 9]. Katalysatoren können auch eingesetzt werden, um Nebenreaktionen einzudämmen und somit die Selektivität einer Reaktion zu erhöhen [1]. Bei der HDO werden heterogene Katalysatoren eingesetzt, d.h. Katalysator und Reaktanten liegen in unterschiedlichen Phasen vor. „Der Katalysator ist in der Regel fest und die Reaktanten-Moleküle werden an seiner Oberfläche adsorbiert“ [30]. Da HDO Reaktionen generell hohe Wasserstoffdrücke brauchen, ist ein selektiver HDO Katalysator wichtig, um eine komplette Hydrierung von ungesättigten Komponenten und eine Übernutzung von teurem Wasserstoff zu verhindern [13].

„Die Reaktion mit dem Katalysator findet an den aktiven Zentren des Katalysatorkorns statt“ [1, S. 11], die sich primär in den Poren des Katalysators befinden. Der Transport der reagierenden Stoffe zu und von diesen Zentren ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Dabei findet zunächst eine Filmdiffusion durch eine Grenzschicht an die äußere Oberfläche des Katalysators statt (1). Anschließend diffundiert der Stoff in die Pore des Katalysators (2), wo er an der inneren Katalysatoroberfläche adsorbiert wird (3) und die chemische Reaktion stattfindet (4). Nach einer Desorption des Produktes (5) gelangt dieses durch Poren- (6) und Filmdiffusion (7) wieder in die Hauptströmung [18].

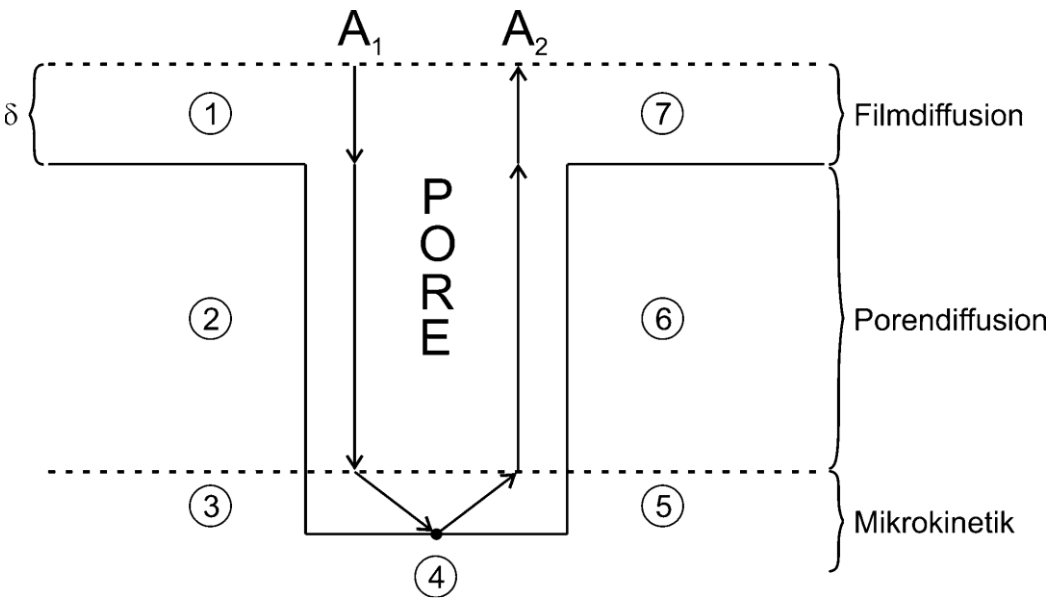


**Abbildung 2.5:** Relevante Teilschritte beim Transport zu und von den aktiven Katalysatorzentren [18]

Katalysatoren für die HDO wurden in unterschiedlichen Veröffentlichungen detailliert untersucht. Für reine HDO-Reaktionen sind Edelmetallkatalysatoren (z.B. Palladium, Platin oder Rhenium), wie sie beim Hydrocracking eingesetzt werden [13], eher ungeeignet. Sie sind zu aktiv, sodass es schwierig ist, die entstehende Wärme abzuführen [26]. Außerdem sorgt die hohe Aktivität für einen erhöhten Wasserstoffverbrauch, da viele Doppelbindungen komplett hydriert werden [13].

Daher werden anstatt Edelmetallen häufig sulfurierte Metallkatalysatoren verwendet [26]. Co-$MoS_2$ und Ni-$MoS_2$ sind die am häufigsten getesteten Katalysatoren, da diese auch in HDT-Prozessen verwendet werden. In diesen Katalysatoren wirken Cobalt (Co) oder Nickel (Ni) als Promotor und geben Elektronen an Molybdän-Atome (Mo) ab. Das schwächt die Verbindung zwischen Mo und Schwefel (S) und generiert eine freie Seite ohne Schwefel-Atome. Ein Mechanismus an einem solchen Katalysator ist am Beispiel der HDO von 2-Ethylphenol in Abbildung 2.6 dargestellt. Dabei adsorbiert das Sauerstoffatom an der freien Seite, sodass Protonen vom Schwefel an das adsorbierte Molekül übergehen können, das erst ein Carbokation und anschließend durch Spaltung der CO-Bindung die deoxygenierte Komponente bildet. Allerdings haben diese Katalysatoren den Nachteil, dass die Aktivität des Katalysators gemindert wird, wenn die Sulfidform zu einer Oxidform wird. Dies passiert, wenn das an den Katalysator adsorbierte Sauerstoffatom nicht als Wasser abgespalten wird, sondern am Katalysator verbleibt. Daher wird bei nicht schwefelhaltigen Rohstoffen zum Teil Schwefelwasserstoff als Co-Feed hinzugegeben, um den Katalysator zu regenerieren. Allerdings können dies und auch der Katalysator selbst zu einer Verunreinigung von ansonsten schwefelfreien Komponenten durch den Katalysator führen [29].

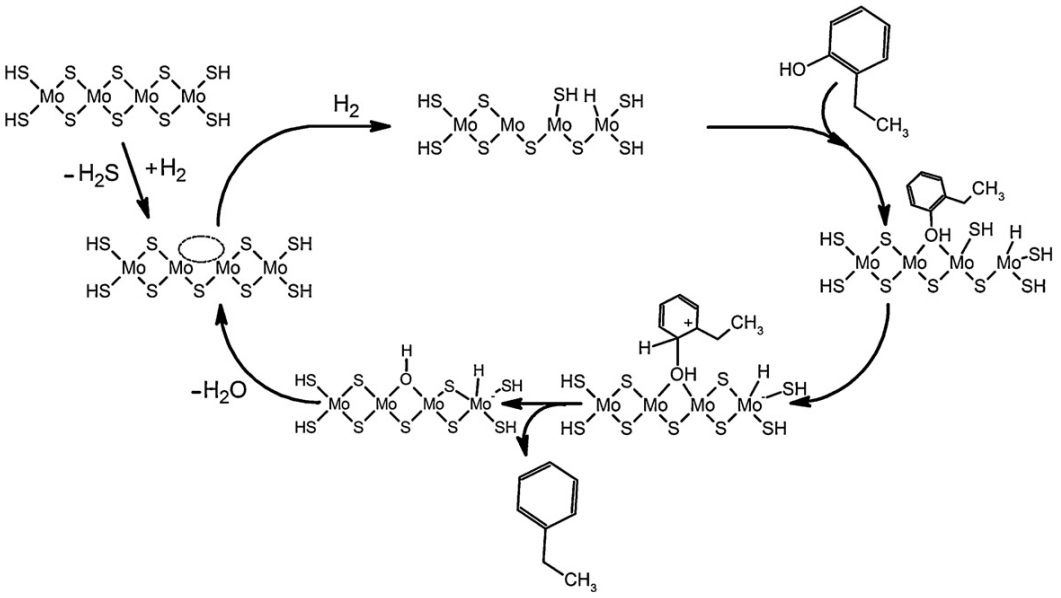


**Abbildung 2.6:** Mechanismus der HDO von 2-Ethylphenol an einen Co-$MoS_2$ Katalysator, der punktierte Kreis zeigt die katalytisch aktive freie Seite an [29]

Eine andere Möglichkeit ist die Nutzung von Übergangsmetall-Katalysatoren. Diese können die Sauerstoffkomponente und den Wasserstoff aktivieren und erleichtern so die Reaktion und die Aufnahme von Wasserstoff. Der vereinfachte Mechanismus ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Dabei können beispielsweise Rh/C, Pd/C oder Ni-Cu Katalysatoren eingesetzt werden, die mit den sulfurierten Oxidkatalysatoren vergleichbare Ergebnisse zeigen [29].

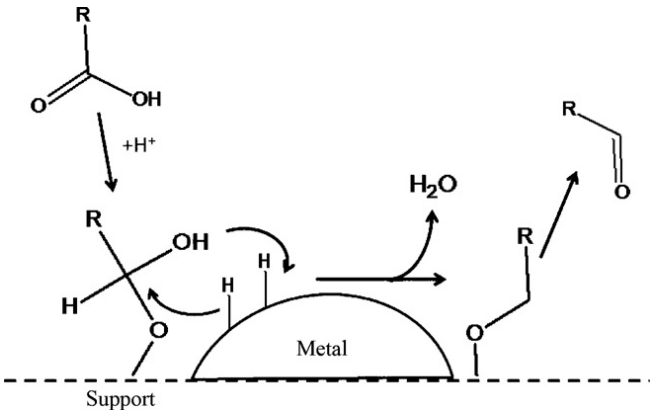


**Abbildung 2.7:** HDO Mechanismus an einem Übergangsmetallkatalysator [29]

Bei der Wahl von Katalysatoren spielt zudem das Trägermaterial eine wichtige Rolle. Saure Trägermaterialien wie Aluminiumoxid können für eine hohe Aktivität der HDO sorgen, aber auch schnell durch Verkokung deaktiviert werden [13]. Deaktivierung bezeichnet alle Prozesse, die zu einer verringerten Aktivität eines Katalysators führen. Verkokung ist dabei die Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen durch Spaltung und Kondensation, die die aktiven Zentren des Katalysators bedecken oder Poren blockieren. An sauren Trägern sind diese Ablagerungen meist aromatischer Natur, während sie auf metallischen Katalysatorzentren als elementarer Kohlenstoff vorliegen [25]. Oxidische Katalysatoren können bei hohen Temperaturen Probleme mit einer geringen Stabilität in wässrigen Medien haben und das entstehende

Wasser kann den Katalysator deaktivieren [13]. Aluminiumoxid zeigte in Versuchen die Tendenz, in Anwesenheit von großen Mengen an Wasser zu Böhmit (AlO(OH)) zu reagieren, was zu der Oxidation der Metalle führt und diese inaktiv macht [29]. Daher werden Alternativen wie aktivierter Kohlenstoff [13] oder Siliciumoxid $SiO_2$ [29] bevorzugt, die die Selektivität der direkten Sauerstoffentfernung erhöhen und zu einem geringen Wasserstoffverbrauch und einer minimierten Verkokung führen. Außerdem führt die hydrophobe Natur des aktivierten Kohlenstoffs dazu, dass keine Deaktivierung von Metallkatalysatoren durch Wasser stattfindet [13].

### 2.1.3 Gasrecycle

Bei der Verarbeitung von Rohöl in HDT-Anlagen wird in der Regel mit hohen $H_2$/Öl-Verhältnissen gearbeitet, um Verkokung zu verringern und den Umsatz und die Lebenszeit des Katalysators zu erhöhen. Die passende Recyclingrate für Wasserstoff ist dabei sehr wichtig, um die Rohstoffkosten möglichst gering zu halten. Der Nachteil an hohen Recyclingvolumina ist der verstärkte Bedarf an Aufheizen und Kühlen und größerer Gaskompressoren [2].

Anlagen, an denen die Auswirkungen eines Gasrecycle Stroms an einem Reaktor für die HDO, wie er in dieser Arbeit geplant ist, genauer untersucht werden, finden sich in der Literatur eher selten und nur in Form von Laboranlagen. Eine dieser Anlagen dient zur Herstellung von $C_2$-$C_9$ Alkoholen aus Biomasse, wobei der Wasserstoff aus der Depolymerisation der Biomasse mit überkritischem Methanol gewonnen und die behandelte Biomasse anschließend mit der HDO Reaktion umgewandelt wird [20]. Dabei ist zu beachten, dass durch den Einsatz von Methanol anstelle von reinem Wasserstoff den Reaktor gasseitig neben dem Wasserstoff auch Kohlenstoffmonoxid und -dioxid verlassen [20], was die Übertragbarkeit auf die in dieser Arbeit untersuchte Laboranlage einschränkt. Die Reaktionen und der Prozess lassen sich in Abbildung 2.8 genauer nachvollziehen.

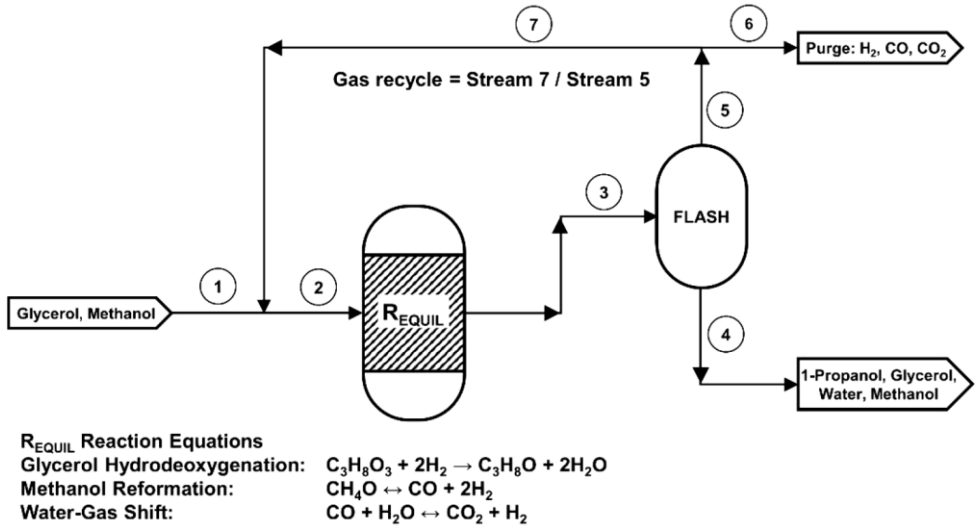


**Abbildung 2.8:** Fließbild und Gleichungen der Reaktion mit überkritischen Methanol [20]

An dieser Anlage wurde der Gasrecycle, der entsprechend Gleichung ( 1 ) als Stoffmengenanteil des recycelten Gases an dem den Reaktor verlassenden Gas berechnet wird, zwischen 1 und 99 % variiert [20].

$$\textbf{Gasrecycle} = \frac{\textbf{Mol recyceltes Gas}}{\textbf{Mol Gas aus Reaktor ausgetreten}} \qquad (1)$$

Die Reaktion wurde ursprünglich mit einem deutlichen Überschuss an Methanol gefahren, wobei nur 4 % des eingesetzten Methanols stöchiometrisch für die Reaktion benötigt wurden. Daher waren mit steigendem Gasrecycle ein verringerter Umsatz und eine steigende Selektivität zu beobachten. Die Selektivität von Wasserstoff in der Reaktion stieg von etwa 10 % ohne Gasrecycle zu über 50 % bei einem Gasrecycle von 95 % unter moderatem Druck. Das Gasrecycling führte hier ebenfalls zu einer Veränderung der Gaszusammensetzung bei Eintritt in den Reaktor, was auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen kann [20].

Der zweite Prozess, der in diesem Kapitel Erwähnung finden soll und die Auswirkungen eines Gasrecycle Stroms an einem Reaktor für die HDO untersucht, dient zur Herstellung von grünem Diesel mit der HDO-Reaktion und einer Hydroisomerisierung in einem zweiten Reaktor. Der Prozess ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Dabei wurde der Gasrecycle so gewählt, dass am Ausgang der Reaktoren ein möglichst geringer Wasserstoffdruck herrscht, der Großteil des Wasserstoffs also in der Reaktion verbraucht wird. Abgetrennt wurde der Wasserstoff von anderen Produkten, in diesem Fall Propan und Naphtha in einem konventionellen Gas-Flüssig-Separator und unter Zugabe von frischem Wasserstoff zum Ausgleich von Verlusten wieder der Reaktion zugeführt. Wenn benötigt, kann ein Teil der leichten Co-Produkte dem Dampfreformieren unterzogen werden, um den Wasserstoffbedarf des Prozesses zu decken [24].

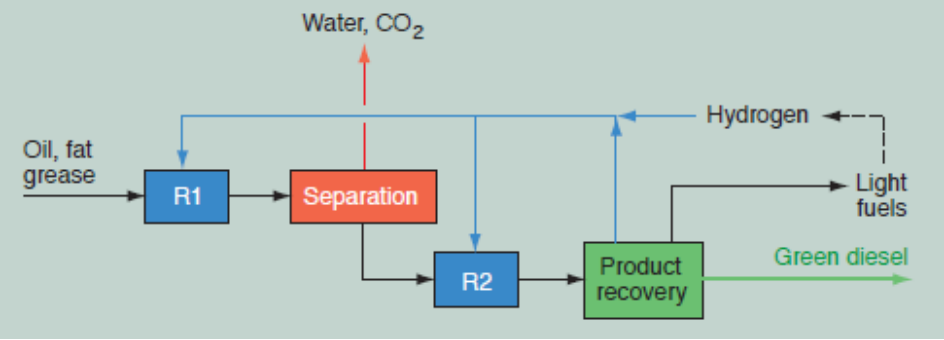


**Abbildung 2.9:** Vereinfachtes Prozessdiagramm der Produktion von grünem Diesel [24]

## 2.2 Flugzeugkraftstoffe

### 2.2.1 Konventionelle Flugzeugkraftstoffe

„Üblicherweise werden die als Luftfahrtbetriebsstoffe eingesetzten Paraffine in Form eines sogenannten Mitteldestillats der Erdölraffination gewonnen“ [5, S. 2]. Das als Kerosin bezeichnete Produkt besteht „unter anderem zu je ca. 35 Massenprozent aus verzweigten und unverzweigten C8-C15-Alkanen“ [5, S. 2] und ist eine „Mischung aus Alkanen, Cycloalkanen (den Naphthenen), Aromaten und Olefinen“ [8, S. 15]. Um möglichst sicher zu sein und den Anforderungen der bisherigen Flugzeugturbinen entsprechen zu können, gibt es genaue Vorgaben bezüglich der Anforderungen für Turbinentreibstoffe [4]. Häufig eingesetzt wird das sogenannte Jet-A1-Kerosin, dessen Spezifikationen in der untenstehenden Tabelle eingesehen werden können. Der Treibstoff ist klar, hell und bei Umgebungstemperatur ohne Feststoff- und Wasserinhalt [8].

**Tabelle 2.1:** Spezifikationen des Flugturbinenkraftstoffs Jet A-1 nach ASTM D7566-16b [4]

| Eigenschaft | Grenzwert |
|---|---|
| Aromatengehalt [Vol.%] | Max. 25,0 |
| Naphthalin [Vol.%] | Max. 3,0 |
| Schwefelgehalt [Gew.%] | Max. 0,3 |
| Gefrierpunkt [°C] | Max. -47 °C |
| Flammpunkt [°C] | Min. 38 °C |
| Viskosität bei -20 °C [mm²/s] | Max. 8 |
| Elektrische Leitfähigkeit [8] [pS/sm] | 50-600 |
| Dichte bei 15 °C [kg/m³] | 775-840 |
| Spezifische Energie [MJ/kg] | Min. 42,8 (Unterer Heizwert) |

Wichtig für Flugturbinenkraftstoffe sind unter anderem die thermische Stabilität und die Stabilität gegen Oxidation, sodass sich möglichst wenig Ablagerungen bilden. Die besten Bedingungen für eine saubere Verbrennung bringen gesättigte n- und iso-Alkane mit sich, gefolgt von gesättigten Cycloalkanen. Auch wenn Olefine grundsätzlich gut verbrennen, bilden sie Rückstände, die auch bei hohen Temperaturen nicht verdampfen, was ihren Anteil auf unter ein Prozent beschränkt. Aromaten haben die schlechtesten Verbrennungseigenschaften für Turbinenkraftstoffe, da sie in einer rauchenden Flamme verbrennen und einen Großteil ihrer chemischen Energie als nicht nutzbare thermische Strahlung abgeben [4]. Trotzdem müssen Flugturbinentreibstoffe mindestens 8 % Aromaten enthalten, um „elastomere Dichtungen zu quellen, weich und anpassungsfähig zu halten“ [8, S. 48]. Schwefeloxide, die während der Verbrennung gebildet werden, können korrosiv auf einige Metallteile der Turbine wirken, weshalb der Schwefelanteil ebenfalls beschränkt ist [4].

Um eine Pumpbarkeit des Treibstoffes auch noch bei in großer Höhe herrschenden niedrigen Temperaturen gewährleisten zu können und Störungen des Durchflusses zu verhindern, sind ein niedriger Gefrierpunkt und eine geringe Viskosität besonders wichtig. Für die Sicherheit hat ein möglichst hoher Flammpunkt ebenfalls eine hohe Priorität, da dessen Erreichen ein Brandrisiko darstellt. Aus dem gleichen Grund muss auch die elektrische Leitfähigkeit des Jet-Fuels oberhalb von 50 pS/m liegen, um elektrostatische Aufladung zu verhindern. Auch eine höhere Dichte ist wichtig, da sie meist einem höheren volumetrischen Heizwert entspricht und so mehr Strecke mit dem gleichen Volumen eines Treibstoffes zurückgelegt werden kann [4].

### 2.2.2 Stand der Wissenschaft für nachhaltige Flugzeugkraftstoffe

Die zwei biobasierten Produkte, die bisher primär für Transporttreibstoffe eingesetzt werden, sind Bioethanol, der in Benzin genutzt wird, und FAME (Fatty Acyd Methyl Ester, dt. Fettsäuremethylester), das in Diesel verwendet wird. FAME gilt dabei als Biodiesel der ersten Generation, da Öl aus Gemüsesamen zur Herstellung verwendet wird, das normalerweise in der menschlichen Nahrungskette vorkommt. Da solche Anwendungen zu steigenden Lebensmittelpreisen und einer Lebensmittelknappheit führen können, werden in neueren Anwendungen nicht essbare Rohstoffe wie Tallöl, Pyrolyseöle [15] oder Abfallstoffe bevorzugt [11]. Trotz der in der Einleitung bereits erläuterten Notwendigkeit von Biotreibstoffen auch für den Luftverkehr, sind dafür beide Produkte aufgrund ihres hohen Sauerstoffgehalts nicht geeignet [7].

Die optimale Lösung wäre eine Alternative, die konventionellem Kerosin ähnlich ist, sodass sie mit der vorhandenen Infrastruktur kompatibel, aber auch nachhaltig ist und die $CO_2$ Emissionen senkt [29]. Daher wurde die Möglichkeit, sauerstofffreie Biotreibstoffe zu erhalten, von unterschiedlichen Gruppen intensiv untersucht [7]. „Bekannte Prozesse, Kerosin auf Basis nachwachsender Rohstoffe herzustellen, basieren hauptsächlich auf der Hydrierung oder dem Hydrotreating von Pflanzenölen“ [5, S. 3] oder der Fischer-Tropsch-Synthese [8]. Prozesse auf Basis dieser Verfahren sind seit 2009 von der American Society of Testing and Materials (ASTM) zum 50 %igen Beimischen zu erdölbasiertem Kerosin zugelassen und wurden bereits kommerziell oder militärisch eingesetzt [39]. Bisher gilt diese Maximalbegrenzung für alle von der ASTM zugelassenen nachhaltigen Flugzeugkraftstoffe, da die physikalischen Eigenschaften der biobasierten Produkte den Beimischungsanteil vor allem aufgrund von Dichte, Viskosität und Aromatengehalt des Endproduktes beschränken [4].

Mit dem Fischer-Tropsch-Prozess können flüssige Kohlenwasserstoffe aus Synthesegas, einer Mischung aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Wasserstoff, produziert werden. Daraus entstehende Treibstoffe sind meist frei von Schwefel und enthalten nur wenig Aromaten, sodass die Emissionen geringer sind. In dem Prozess muss das Synthesegas erst durch Gasifizierung der getrockneten Biomasse gewonnen werden. Mit Hilfe eines Wassergas-Shift-Systems, dessen Reaktion in Kapitel 2.1.3 bereits dargestellt wurde, wird das Verhältnis von CO und

Wasserstoff eingestellt. Die eigentliche Fischer-Tropsch-Synthese kann im Hoch- oder Niedrig-Temperatur-Verfahren durchgeführt werden, wobei Alkane, Alkene, oxidierte Komponenten wie Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren oder mit dem Hochtemperatur-Prozess auch Ketone und Aromaten gebildet werden [39]. „Dabei entstehen jedoch hauptsächlich unverzweigte und gesättigte Alkane, deren Siede- und Gefrierpunktsbereich deutlich von fossilbasiertem Kerosin abweicht“ [5, S. 3]. Daher ist eine Veredelung und Anpassung an die benötigten Eigenschaften mit Hilfe von Isomerisierung und Hydrocracking notwendig [5].

Da es bei der Hydrierung von Fettsäuren und Fettsäureestern aus Pflanzenölen zur Herstellung biobasierten Kerosins viele unterschiedliche Verfahren gibt [39], soll diese hier nur beispielhaft an einem Prozess auf Basis des Rohstoffs Kokosöl erläutert werden. Kokosnüsse können auf kargen Böden wachsen, die in der Regel für andere Pflanzen ungeeignet sind und benötigen keine großen Mengen von Agrochemikalien. Daher gehen Brandão, R., et al., die eine von mehreren Untersuchungen an Kokosöl in Brasilien durchführten, davon aus, dass der Nutzen von Kokosöl als Rohstoff wirtschaftlich wäre, die Lebensmittelproduktion nicht gefährdet und sozioökonomische Vorteile für benachteiligte Regionen bringen kann. Der Prozess beruht auf der HDO der Fettsäuren des Kokosöls, woraus eine Mischung aus n-Alkanen entsteht. Um diese als Kerosin nutzen zu können, müssen die Moleküle in einem zweiten Prozessschritt isomerisiert werden. Das finale Produkt hat einen hohen Anteil an Monomethylalkanen. Aufgrund der Kettenlänge der Triglyceride des Ausgangsöls, die der von Kerosin bereits sehr ähnlich ist, sind zusätzliche Schritte wie Cracking und Fraktionieren, die die Kosten erhöhen und die Ausbeute verringern würden, nicht notwendig [7].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung biobasierten Kerosins ist die Synthese von Paraffinen mit dem Alkohol-zu-Jet-Verfahren. Der bereits 2017 von der ASTM zugelassene Prozess nutzt Isobutanol als Rohstoff [3], das beispielsweise aus der E. coli Fermentation gewonnen werden kann. Durch die Entfernung von Wasserstoff reagiert Isobutanol zu Isobuten, 1-Buten und 2-Buten, die anschließend zu größeren Molekülen, die zwischen acht und 20 Kohlenstoffatome enthalten, oligomerisiert werden. Die Doppelbindungen werden hydriert und die unterschiedlichen Produkte in Blend-Komponenten für Diesel, Benzin und Flugtreibstoff aufgetrennt [39].

Zur Herstellung von bereits verzweigten Komponenten kann die Synthese von Iso-Paraffinen aus mit Wasserstoff behandeltem fermentierten Zucker verwendet werden [4]. Dabei werden die benötigten Hemicellulose Zucker aus dem Abbau der Zellwände der Biomasse gewonnen. Durch eine aerobe Fermentation werden Kohlenwasserstoffe gewonnen, die in einem Separator aufkonzentriert und anschließend aufgereinigt und mit Wasserstoff behandelt werden. Die Abfallprodukte der Fermentation können durch Steam-Reforming zur Produktion des benötigten Wasserstoffs genutzt werden [39].

Da die meisten Mischungen für biobasiertes Kerosin primär aus Alkanen bestehen [7] und daher den benötigten Aromatenanteil nicht erfüllen, werden Biokraftstoffe mit konventionellen Kraftstoffen gemischt, sodass sie ohne Anpassungen an Motor und Luftfahrzeug genutzt werden können [7]. Einige biobasierte Kerosinproduktionen weisen dabei bereits klare Erfolge auf. Ein als HEFA (hydroprocessing of esters and fatty acids) bezeichnetes Produkt wird bereits seit 2016 in Flughäfen in Los Angeles und Oslo eingesetzt. Mehrere Fluggesellschaften haben Abnahmeverträge mit Bio-Kerosinproduzenten und auch einige andere Flughäfen haben der Nutzung des alternativen Treibstoffs zugestimmt [7]. Dabei kann die Produktion biobasierten Kerosins in die bestehende erdölbasierte Produktion integriert werden [17]. Unterschiedliche Möglichkeiten dazu sind in Abbildung 2.10 zusammengefasst, wobei es vor allem darum geht, an welcher Stelle des Prozesses die Biomasse bzw. die biobasierten Produkte dem Kerosin beigemischt werden. Sehr beliebt ist das Mischen beider Prozessstränge vor der Isomerisierung, da der Schwefel- und Aromatenanteil im Kerosin reduziert und Triglyceride im selben Schritt dem Hydrocracken unterzogen werden können. Auch eine frühere Beimischung hat viele Vorteile, da die HDO der sauerstoffhaltigen Moleküle und die HDS und Entfernung von Aromaten aus konventionellem Kerosin in einem Schritt durchgeführt werden können. Dies kann in bereits existierenden Hydrotreatern einer Erdölraffinerie realisiert werden, da der angewandte Katalysator und die Prozessparameter ähnlich sind. Außerdem hilft die frühe Mischung der Komponenten, einen reibungslosen Ablauf sicher stellen zu können, da die Quantität der alternativen Rohstoffe von Zeit zu Zeit variieren kann. Nur die Vorbehandlung (hauptsächlich Filtern) und getrennte Lagerung von biobasierten Rohstoffen sollten gelöst durchgeführt werden [17].

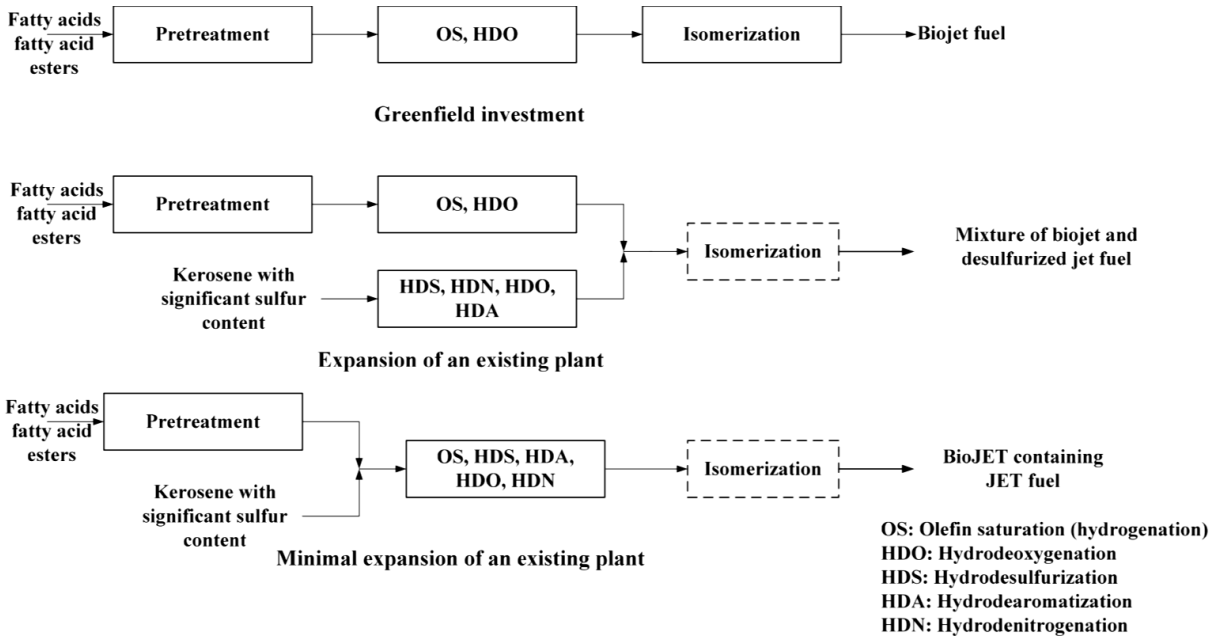


**Abbildung 2.10:** Integrationsmöglichkeiten einer Biokomponenten enthaltenden Kerosinproduktion aus Fettsäuren und Fettsäureestern in Erdölraffinerien [17]

Um vollständig biobasiertes Kerosin herstellen zu können, das den Spezifikationen von konventionellem Kerosin entspricht, müssen Wege gefunden werden, um neben den erläuterten linearen Alkanen auch zyklische Komponenten herzustellen. Diese sind zum Erreichen der Dichte und volumetrischen Heizwerte von konventionellem Kerosin dringend notwendig. Als Basis für zyklische Komponenten dient häufig Furfural, das im industriellen Maßstab aus Hemicellulose aus land- oder forstwirtschaftlichen Abfällen gewonnen werden kann. Aus Furfural kann über eine selektive Hydrierung Cyclopentanol hergestellt werden, das wiederum mittels der Guerbet-Reaktion und einer HDO über einem mit Siliciumoxid beladenen Nickelkatalysator zu Bi- und Tricyclopentyl derivatisiert werden kann. Letztere können als zyklische Komponenten in Flugzeugtreibstoff eingesetzt werden. Die beschriebene Reaktion ist in Abbildung 2.11 abgebildet. Die HDO wurde bei 230 °C, 60 bar, einem Eduktstrom von 0,04 ml/min und 120 ml/min Wasserstoff durchgeführt. Dabei ergaben sich signifikante Unterschiede in der Ausbeute abhängig von der Katalysatorvorbereitung. Die besten Ergebnisse erzielte mit einer Kohlenstoffausbeute von 41,4 % bezogen auf Bi- und 12,8 % bezogen auf Tricyclopentyl ein mittels Abscheidungs-Fällung erzeugter Katalysator, da in diesem das Metall am besten dispergiert war [36].

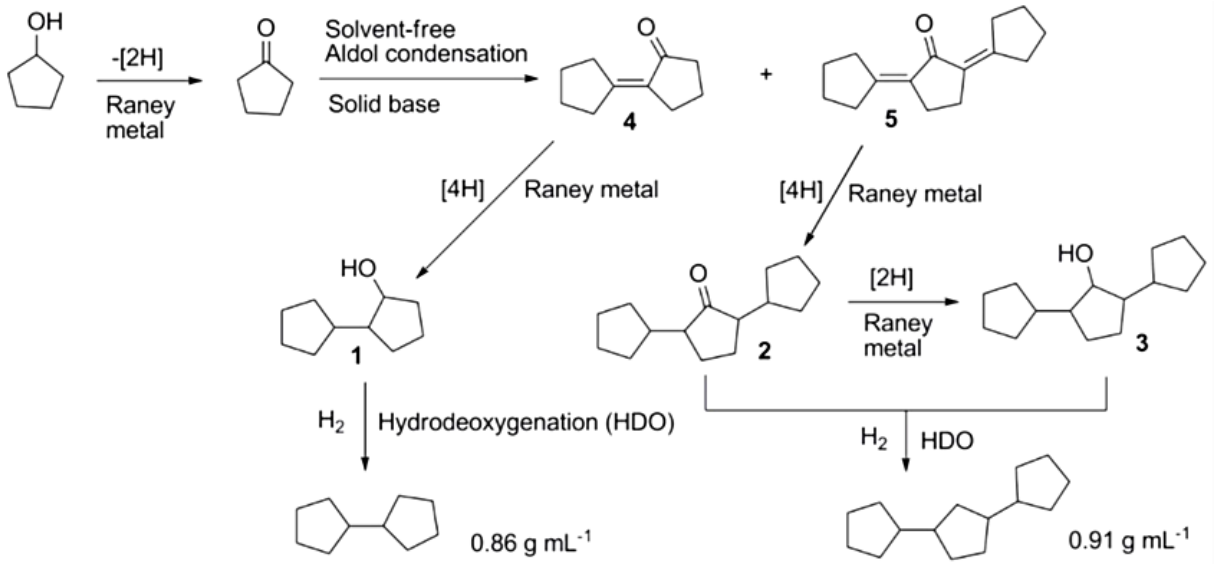


**Abbildung 2.11:** Reaktionswege für die Synthese von Bi- und Tricyclopentyl aus Cyclopentanol [36]

## 2.3 Reaktionsspezifische Zielgrößen

Das nachfolgende Kapitel behandelt reaktionsspezifische Zielgrößen, die für die Versuche und die Auswertung der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuche von Bedeutung sind. Um den Erfolg der HDO zu bemessen, werden die Ausbeute $A_{K,i}$ und der Umsatz $U_i$ betrachtet. Der Umsatz gibt dabei an, welcher Anteil der Komponente i in der chemischen Reaktion in andere Komponenten umgewandelt wurde. Im Falle einer kontinuierlichen Reaktion kann er aus den Stoffmengenströmen berechnet werden [18].

$$U_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} \quad (2)$$

$\dot{n}_{i,0}, \dot{n}_i$: Stoffmengenstrom des Eduktes i am Reaktoreingang bzw. -ausgang [mol/s]

Die Ausbeute $A_{K,i}$ gibt die Menge des Hauptproduktes k als Bruchteil der Menge an, die sich aus dem zugeführten Edukt i unter Berücksichtigung der Stöchiometrie bilden kann. Im Gegensatz zum Umsatz wird hier also nur betrachtet, wie viel des gewünschten Produktes gebildet wurde, nicht wie viel Edukt insgesamt umgesetzt wurde [18].

$$A_{K,i} = \frac{(\dot{n}_k - \dot{n}_{k,0})}{\dot{n}_{i,0} \cdot \frac{|\nu_{k,1}|}{|\nu_{i,1}|}} \quad (3)$$

$\dot{n}_{k,0}, \dot{n}_k$: Stoffmengenstrom des Hauptproduktes k am Reaktoreingang bzw. -ausgang [mol/s]
$\nu_{k,1}, \nu_{i,1}$ : Stöchiometrischer Koeffizient der Produktes k oder des Eduktes i []

Um zusätzlich angeben zu können, wie lange die Reaktion für eine entsprechende Ausbeute angedauert hat, kann die Verweilzeit τ verwendet werden. Diese wird als Quotient des Reaktorvolumens $V_R$ und dem zugeführten Volumenstrom $\dot{V}_0$ gebildet [22].

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0} \quad (4)$$

Der Kehrwert der Verweilzeit wird als Raumgeschwindigkeit (space velocity) bezeichnet und beschreibt die Reaktorbelastung. Sie kann ebenfalls über die Masse des Katalysators $m_{Kat}$ berechnet werden [22].

$$\text{Raumgeschwindigkeit} = \frac{\dot{V}_0}{V_R} \quad (5)$$

$$\text{Raumgeschwindigkeit} = \frac{\dot{V}_0}{m_{Kat}} \quad (6)$$

Ein weiterer Begriff, der in dieser Masterarbeit Verwendung finden wird, ist die Totzeit. Diese ist an die Definition, wie sie beispielsweise bei einer HPLC verwendet wird, angepasst und beschreibt in dieser Arbeit die Zeit, die das Gas ohne das Stattfinden einer Reaktion benötigt, um die Anlage zu durchlaufen und vom Gasanalysator registriert zu werden [38].

## 2.4 Statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung ist ein Werkzeug, um Versuche von Beginn an möglichst effizient zu planen und statistisch auswertbar zu machen. Wie in Abbildung 2.12 dargestellt ist, können Versuchsergebnisse sowohl durch veränderliche als auch durch nicht gezielt veränderliche oder unbekannte Einflussgrößen beeinflusst werden. Es ist daher wichtig, das System frühzeitig abzugrenzen und festzulegen, welche Einflussgrößen (Faktoren) im Rahmen von Versuchen geändert werden sollen. Die übrigen Parameter werden gleichzeitig möglichst konstant gehalten [37].

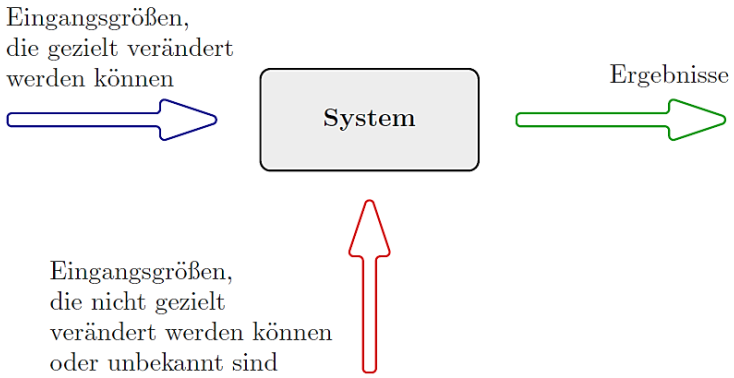


**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung eines Versuchssystems [37]

Zusätzlich zu den Faktoren muss festgelegt werden, an welchen messbaren Ergebnissen (Qualitätsmerkmalen) die Erfüllung der Funktion des Systems festgemacht werden soll. Um den Einfluss der Faktoren auf die Qualitätsmerkale mit einer ausreichenden statistischen Signifikanz beschreiben zu können, wird jeder Faktor auf mindestens zwei unterschiedlichen Einstellungen getestet [37]. „Die Wirkung eines Faktors auf das System wird durch den sogenannten Effekt gekennzeichnet“ [37, S. 12]. Der Effekt beschreibt die Differenz der Mittelwerte zweier Einstellungen und somit „die mittlere registrierte Veränderung des Qualitätsmerkmales, beim Wechsel der Faktoreneinstellung von − nach +“ [37, S. 21]. Ob und wie stark die Effekte miteinander korrelieren, wird durch eine Korrelationsmatrix angezeigt. Korrelieren die Effekte nur mit sich selbst, steht in den Feldern der Hauptdiagonalen der Wert 1 und in den anderen der Wert 0. Gibt es Wechselwirkungen der Effekte können in der Matrix auch andere Werte zwischen -1 und 1 auftauchen. Anstelle der Korrelationsmatrix der Effekte kann auch die Korrelationsmatrix der Faktoreinstellungen berechnet werden [37].

Um die Haupteffekte und die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren beschreiben und die Ergebnisse vorhersagen zu können, werden Modellgleichungen verwendet. Eine lineare Gleichung mit Wechselwirkungen ist nachstehend dargestellt. Sie liefert für jede Kombination der Eingangsgrößen $x_i$, $x_j$ einen Näherungswert für das Qualitätsmerkmals y, wobei $c_0$ und $c_{ij}$ Modellkonstanten sind und ε die Abweichung des Modells. Das lineare Modell erweist sich in der Praxis als sehr leistungsfähig, sodass kompliziertere Modelle häufig überflüssig sind [37].

$$y = c_0 + \sum_{i=1}^{n_f} c_i x_i + \sum_{i=1}^{n_f-1} \sum_{j=i=1}^{n_f} c_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (7)$$

Die Güte des Modells wird unter anderem durch das Bestimmtheitsmaß angegeben. Dabei spricht ein Bestimmtheitsmaß von 1 für eine perfekte Eignung des Modells und ein Bestimmtheitsmaß von 0 für Werte, die dem Modell überhaupt nicht folgen. Das adjustierte Bestimmtheitsmaß sinkt zusätzlich mit steigender Anzahl geschätzter Modellkonstanten. Andere Bewertungsgrößen sind der dimensionslose F-Wert oder der daraus berechnete p-Wert. Der F-Wert wird unter anderem aus der Zahl der Freiheitsgrade berechnet und ist daher ebenfalls von der Anzahl der Modellkonstanten abhängig. Ein hoher F-Wert liefert eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass der betrachtete Effekt wahr und somit nicht zufällig ist. Aus dem F-Wert wird der p-Wert berechnet, der die Irrtumswahrscheinlichkeit für die Annahme angibt, dass der betrachtete Effekt wahr ist. Als Signifikanzgrenze wird üblicherweise 0,05 angenommen [37].

## 2.5 Analyse- und Abtrennmethoden

### 2.5.1 Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration ist eine Methode, um den Wassergehalt von chemischen Substanzen zu bestimmen. Dabei wird Wasser mit einem Reagenz aus Schwefeloxid, Iod und einer Base B in einem Methanol-Gemisch titriert. Es ergibt sich die nachfolgende zweistufige Reaktionsgleichung [34]:

1. Schritt: $SO_2 + MeOH + B \leftrightarrow MeSO_3^- + HB^+$ (8)
2. Schritt: $MeSO_3^- + H_2O + I_2 + 2\,B \rightarrow MeSO_4^- + 2\,HB^+ + 2\,I^-$ (9)

Der Umschlagspunkt der Titration, bei dem ein Farbumschlag von gelb zu hellbraun zu beobachten ist, wird inzwischen elektrochemisch erkannt. „Da es sich um eine Redoxreaktion handelt, ändert sich das Potenzial der Lösung, sobald gleichzeitig Iod und Iodid im Gemisch vorhanden sind“ [34, S. 172]. Die bis zu diesem Zeitpunkt verbrauchte Menge an Maßlösung ist proportional zum Wassergehalt der Lösung [34].

### 2.5.2 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Gaschromatographie (GC) ist ein „Trennverfahren, bei dem sich die zu trennenden Substanzen (Analyten) zwischen zwei nicht mischbaren Phasen verteilen“ [27, S. 12]. Die Gasphase strömt die als Säule bezeichnete Trennstrecke entlang und bewirkt so den Stofftransport [27]. Die Trennung erfolgt durch die unterschiedliche Transportgeschwindigkeit der Bestandteile des Analyten. Die Moleküle des Analyten werden mit dem Trägergas durch die Säule transportiert, aber entziehen sich diesem Transport teilweise, indem sie in die stationäre Phase hinein und wieder hinaus diffundieren oder kurzzeitig an der Oberfläche adsorbiert werden. Je nachdem wie stark die Adsorption ist oder wie schnell die Diffusion erfolgt, brauchen

die Moleküle unterschiedlich lange, um das Ende der Säule zu erreichen, sodass eine Trennung erfolgt. Ein typischer Aufbau einer GC ist in der Abbildung 2.13 zu sehen. Dabei wird das Trägergas mittels einer Gasregelung aus einem Druckbehälter entnommen und der beheizten Säule zugeführt [27]. Änderungen der Zusammensetzung des Trägergases können z.B. durch Flammenionisations- oder Wärmeleitfähigkeitsdetektoren registriert werden [1].

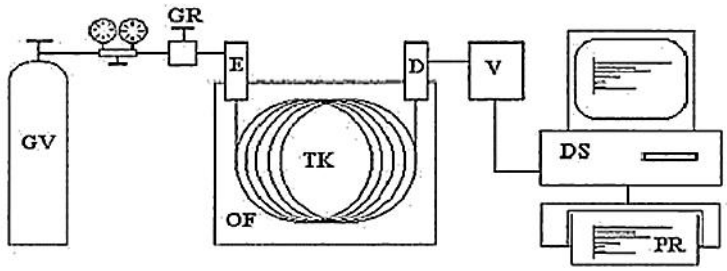


**Abbildung 2.13:** Schematischer Aufbau einer Gaschromatographie mit Gasversorgung (GV), Gasregelung (GR), Einlassteil (E), Säule (TK), Ofen (OF), Detektor (D), Verstärker (V), Datensystem (DS), Printer/Plotter (PR) [27]

Die Massenspektrometrie (MS) ist eine Methode zur Bestimmung von Molmassen [6] und der „Strukturaufklärung von Verbindungen“ [6, S. 357]. Da damit „meist nur die Massenspektren von Reinsubstanzen interpretiert werden können“ [6, S. 358], kann das Verfahren mit der GC gekoppelt und die beschriebene Trennwirkung genutzt werden. Ein beispielhafter Aufbau eines Massenspektrometers ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Dabei wird eine organische Verbindung „im Hochvakuum verdampft, durch Elektronenbeschuß ionisiert und in Bruchstücke zerschlagen. Als Zerfallsprodukte treten vorwiegend positiv geladene Ionen auf“ [6, S. 357], die in der Abbildung als Ionenstrahl dargestellt sind. Der Strahl wird durch Linsen fokussiert und tritt in ein Magnetfeld ein. Dort werden die unterschiedlichen Ionen „aufgrund ihres massenabhängigen Ablenkungsverhaltens im Verhältnis von Massenzahl und Ladung (m/e) getrennt“ [6, S. 357]. Je kleiner die Masse ist, desto größer ist die Amplitude, mit der die Ionen im Magnetfeld schwingen. So verlassen zu leichte Ionen schnell den Bereich des Massenfilters nach außen, während schwere Ionen langsam vom negativen Magneten angezogen werden. Nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis aus Massenzahl und Ladung gelangen zum Detektor und können als Massenspektrum dargestellt werden [6].

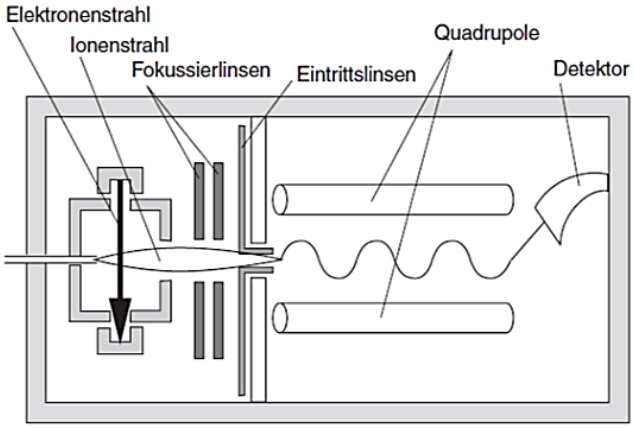


**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenspektrometers

# 3 Experimentelles

Das nachfolgende Kapitel behandelt den Aufbau der Laboranlage zur kontinuierlichen HDO von zyklischen Komponenten zum Einsatz für nachhaltige Turbinentreibstoffe. Die Reaktion wurde in Kapitel 2.1.1 bereits erläutert. Des Weiteren werden Maßnahmen zur Inbetriebnahme und Optimierung der Anlage beschrieben sowie Versuche zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter erläutert. Die geplanten Versuche sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Nach erfolgreicher Inbetriebnahme wird zunächst die Anreicherung von Verunreinigungen im Kreisgas simuliert, um den einzustellenden Recyclinganteil für die nachfolgenden Versuche zu ermitteln. Die HDO selbst wird zunächst an der Modellkomponente 2-Undecanon in einem Langzeitversuch über mehrere Tage getestet, wobei die dabei einzustellende Temperatur durch vorgeschaltete Orientierungsversuche bestimmt wird. Der Einfluss der Parameter Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Wasserstoffüberschuss wird zudem in einem Versuchsplan untersucht. Nach erfolgreicher Durchführung der HDO an der Modellkomponente wird sie an zyklischen Komponenten auf Basis von Cyclopentanon durchgeführt, um tatsächlich in Flugzeugtreibstoff einsetzbare Moleküle herzustellen.

**Abbildung 3.1:** Experimenteller Ablauf

## 3.1 Anlagenaufbau

Die in dieser Arbeit aufgebaute Anlage zur kontinuierlichen HDO basiert auf einer Anlage, die 2009 in Betrieb genommen und 2017 zuletzt umgebaut wurde. Ein Fließbild der Altanlage von 2017 ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die größte Änderung gegenüber der Altanlage ist der Einbau eines Recyclingstroms. Da bei der HDO mit Wasserstoff im Überschuss gearbeitet wird, soll ein Großteil des Gases im Kreislauf geführt werden, um Wasserstoff einzusparen. Außerdem wird bei dem Umbau zur besseren Ersatzteilhaltung mit anderen Anlagen beim Fraunhofer UMSICHT von metrischen auf zöllige Maße umgestellt, sodass nur wenige Komponenten wiederverwendet werden können. Von den im Fließbild dargestellten Komponenten bleiben daher nur der Reaktor, die Durchflussregler in den Entlüftungsleitungen (FIC 110 und FIC 121) und die HPLC-Pumpe, die den Flüssigkeitsstrom zum Reaktor regelt, in der umgebauten Anlage erhalten.

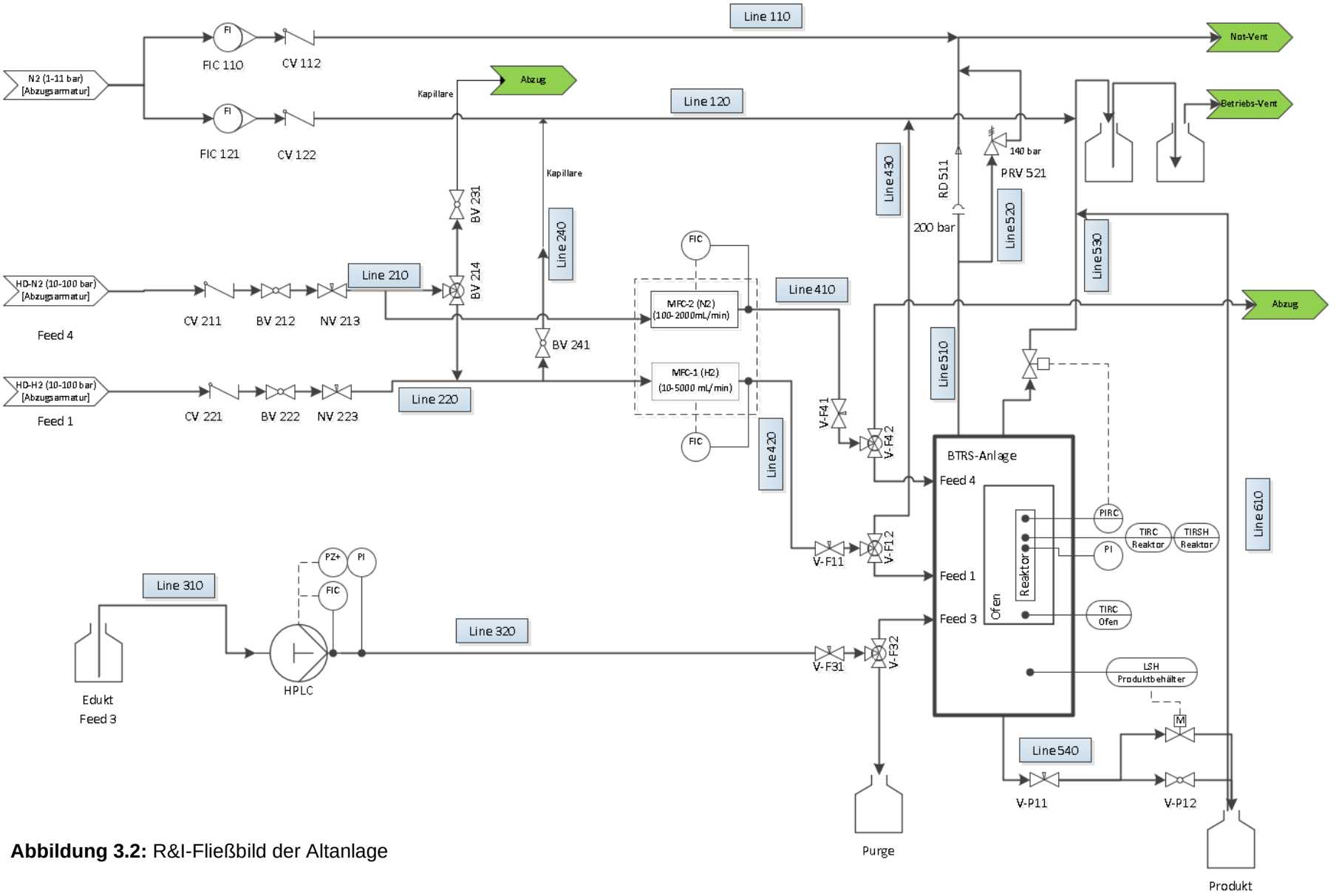


**Abbildung 3.2:** R&I-Fließbild der Altanlage

Ein Grundfließbild des geplanten Aufbaus ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Dabei sind alle Komponenten, die den Volumenstrom regeln oder messen, blau dargestellt, sodass auch das Regelkonzept der Anlage klar wird. Ein MFC ist dabei ein Massendurchflussregler (Mass Flow Controller), der den Durchfluss direkt beeinflusst. Ein MFM ist ein Massendurchflussmesser (Mass Flow Meter), der lediglich den aktuellen Durchfluss anzeigt, aber nicht beeinflussen kann.

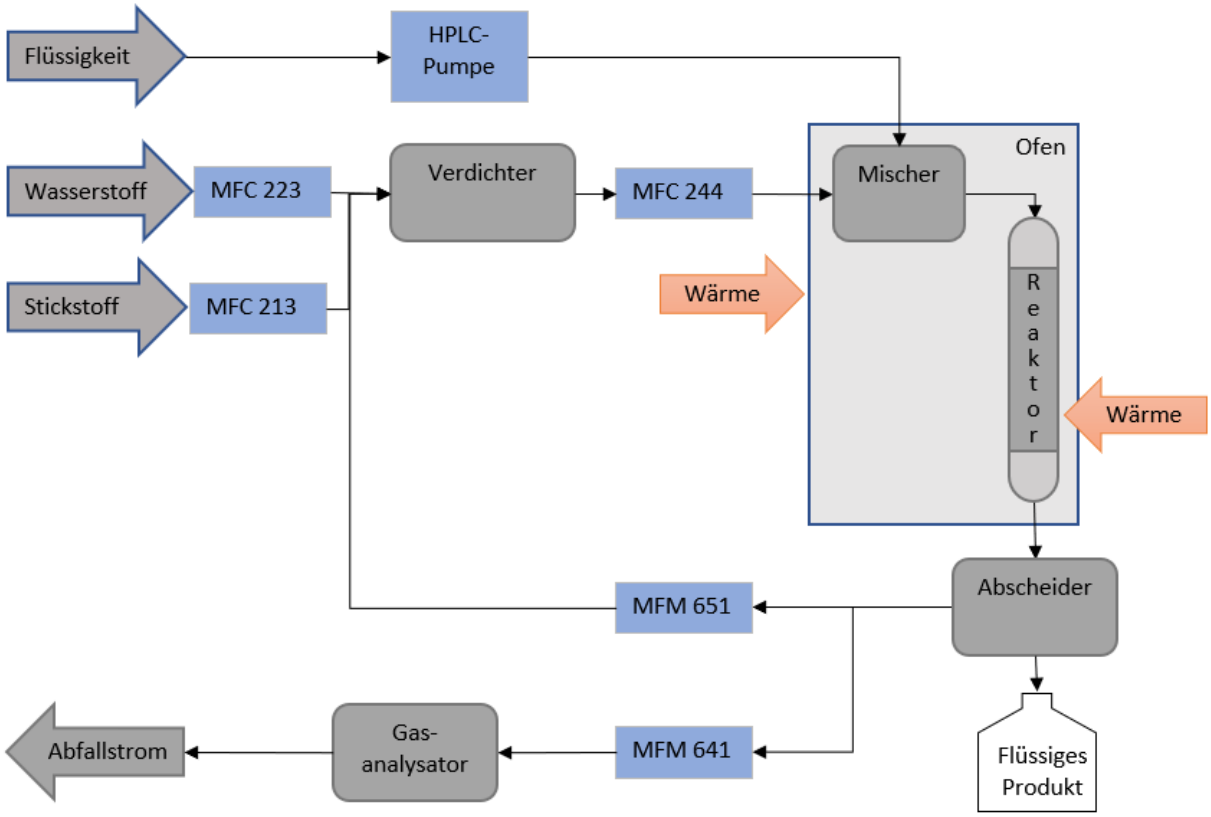


**Abbildung 3.3:** Grundfließbild HDO

Die vollständige Laboranlage, die sich in einem begehbaren Laborabzug befindet, ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Der Reaktor (1) steht auf einem fahrbaren Tisch. Darunter sind der Gasanalysator (4), eine Waage (5), die HPLC-Pumpe (6) und eine Schnittstelle von Bronkhorst (3) platziert. Die Schnittstelle ermöglicht die Verbindung und das Auslesen der Massendurchflussmesser und -regler mit einem Computer, auf dem auch die Werte des Gasanalysators angezeigt und gespeichert werden können.

In dem Laborabzug befindet sich außerdem ein Verdichter (2) der Firma Maximator, mit dem Wasserstoff komprimiert werden kann. Ein R&I-Fließbild des Verdichters ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Wasserstoff wird dabei komprimiert und in einem Hochdrucktank zwischengespeichert. Der austretende Druck wird hinter dem Hochdrucktank durch eine Druckregelung eingestellt.

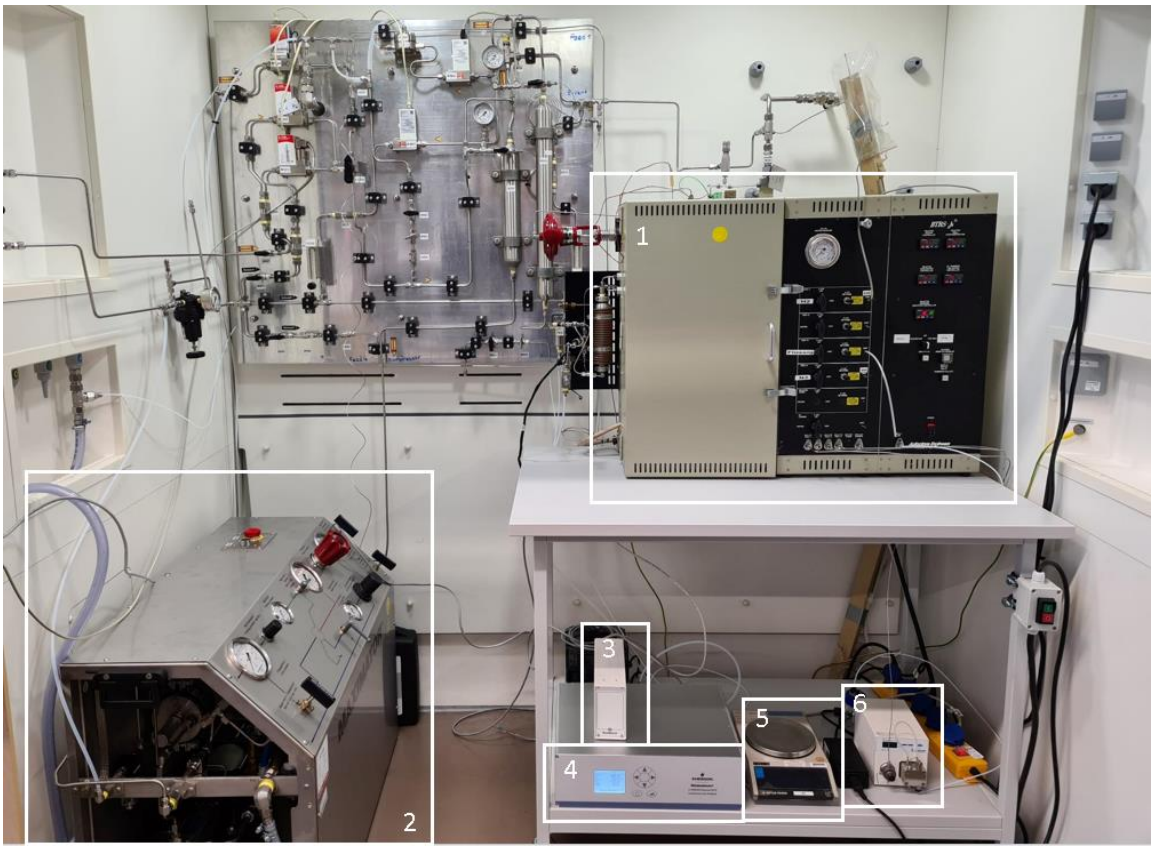


**Abbildung 3.4:** Überblick der Anlage im Laborabzug: 1: Reaktor mit zugehörigen Regelungen, 2: Verdichter, 3: Bronkhorst interface Box, 4: Emerson Gasanalysator, 5: Waage, 6: HPLC-Pumpe

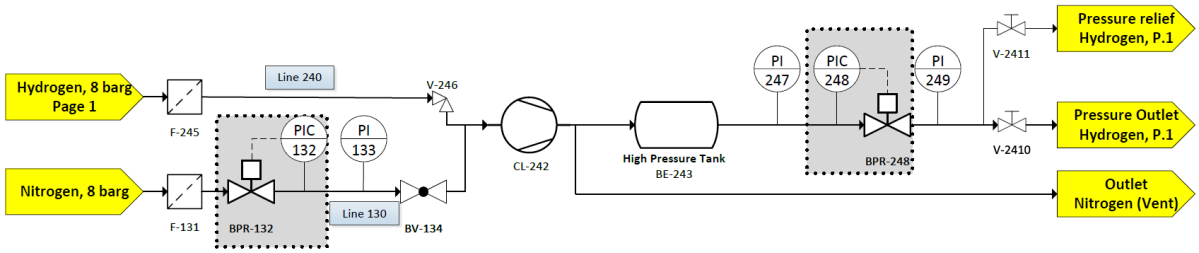


**Abbildung 3.5:** R&I-Fließbild Verdichter (entspricht Seite 2)

Die im Fließbild des Verdichters in Abbildung 3.5 angegebenen Seitenzahl bezieht sich auf das R&I-Fließbild der Gesamtanlage, das zum Ende dieses Kapitels dargestellt ist. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurde dort für den Verdichter eine vereinfachte Darstellung gewählt, wobei durch die Angabe der Seitenzahl auf die detailliertere Darstellung verwiesen wird. Gleiches gilt für das R&I-Fließbild des Reaktors, das in Abbildung 3.6 zu sehen ist. Bei dem verwendeten Reaktor handelt es sich um eine Zusammenstellung der Firma „Autoclave Engineers“. Sie ist bereits seit 2009 in der Anlage im Einsatz und wird auch weiterhin verwendet. Zusätzlich zum eigentlichen Reaktor enthält die Zusammenstellung einen Mischer, druck- und temperaturregelnde Komponenten und einen angrenzenden Produktbehälter mit Grenzstandregelung.

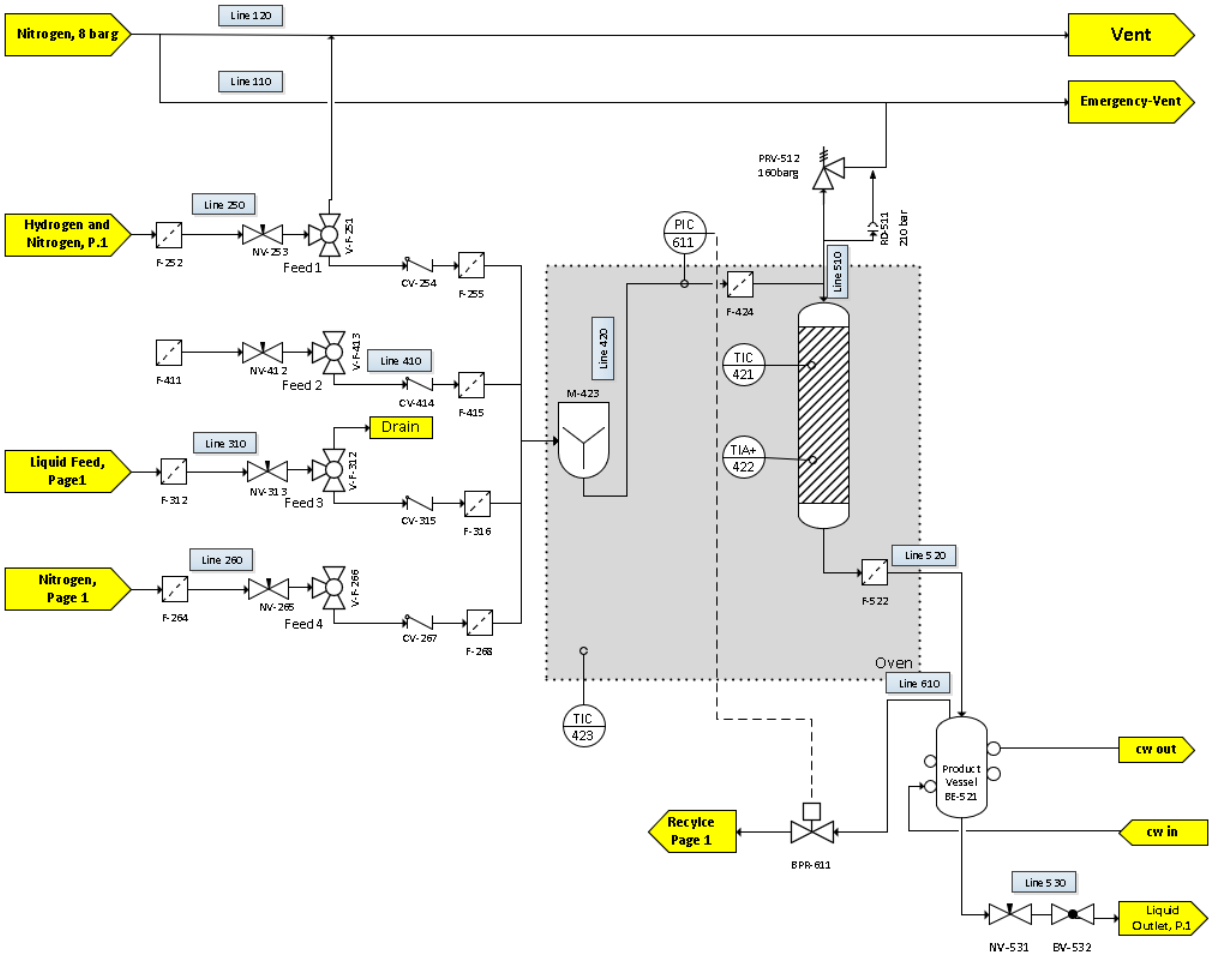


**Abbildung 3.6:** R&I-Fließbild Reaktor (entspricht Seite 3)

In Abbildung 3.7 ist die Zusammenstellung der Firma „Autoclave Engineers“ als Foto dargestellt. Der Reaktor (1) ist dabei als Festbettreaktor mit einem Volumen von 40 ml ausgelegt und ist links im Bild von einer Heizung ummantelt zu sehen. Während des Betriebs ist der im Bild geöffnete Teil, in dem sich der Reaktor befindet, durch eine Klappe abgedeckt. Mit den Schaltern (2) in der Bildmitte kann die Fließrichtung des Mediums über dahinter liegende Dreiwegehähne gesteuert bzw. die Leitung abgesperrt werden. Zusätzlich können die Temperatur (3) und der Druck (4) im Reaktor über die rechts befindlichen Anzeigen geregelt werden. Der erwähnte Produktbehälter ist im Bild durch die geöffnete Klappe verdeckt, befindet sich aber links vom Reaktor und außerhalb des beheizten Ofens.

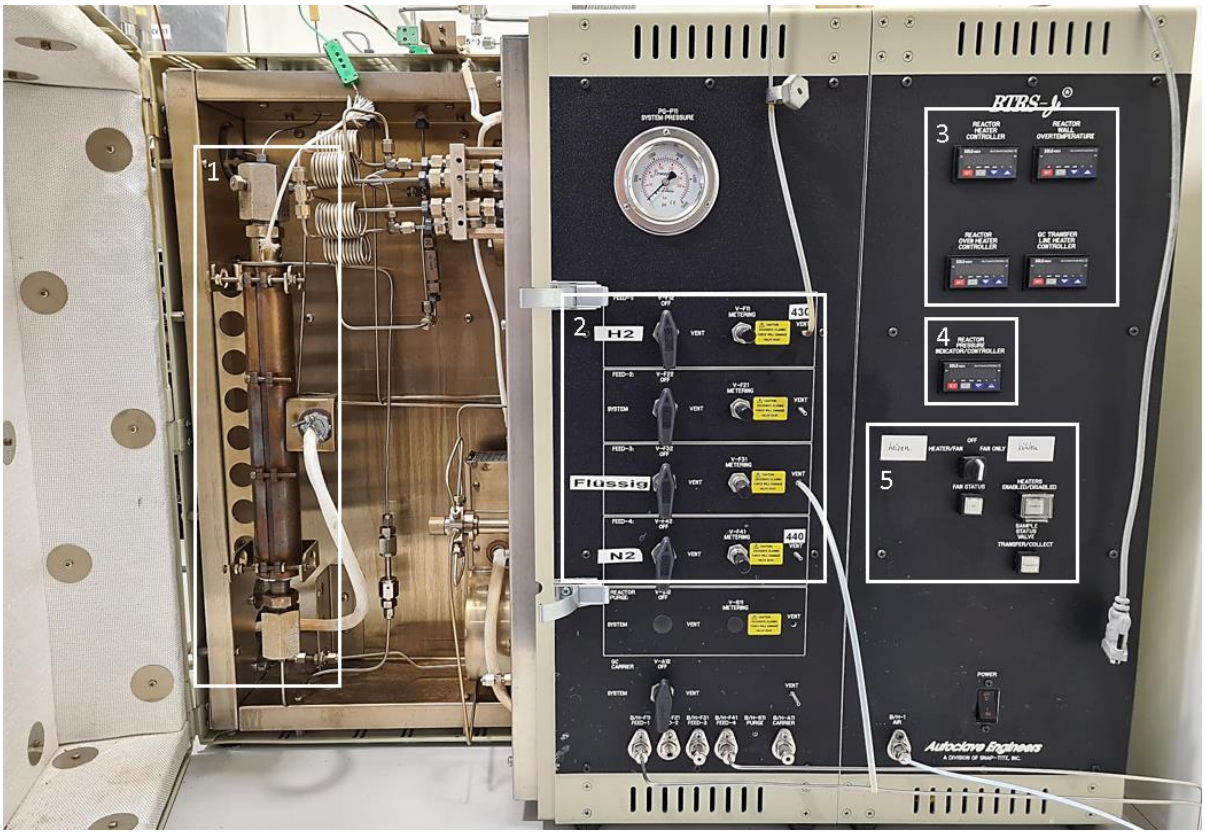


**Abbildung 3.7:** Reaktor inklusive Regelung der Firma „Autoclave Engineers“: 1: Festbettreaktor mit Heizmantel, 2: Dreiwegehähne für Volumenströme in Reaktor oder Abluft, 3: Temperaturregelung, 4: Druckregelung, 5: Regelung von Heizen und Kühlen

Wie bereits im Grundfließbild zu erkennen war, benötigen vor allem die gasförmigen Ströme eine Vielzahl von Armaturen, damit das Verhältnis von Make-up- und Recyclingstrom und ggf. auch von Wasserstoff und Stickstoff eingestellt werden kann. Dazu können die jeweiligen Ströme mit einem Kugelventil vollständig abgesperrt werden, sowie mit MFCs bzw. MFMs geregelt oder überwacht werden. Um dies übersichtlich anordnen zu können, wurden die Komponenten auf einer Montageplatte angebracht. Dies ist in Abbildung 3.8 dargestellt, wobei die Rohrleitungen zur besseren Übersicht beschriftet wurden. Für den Einsatz bei erhöhtem Druck müssen die Gase komprimiert werden, wobei sie zuvor in einem 500 ml Niederdrucktank (rechts im Bild, linker Tank) zwischengespeichert werden können, was auch bei den Pumpstößen des Verdichters einen konstanten Vordruck gewährleistet. Die komprimierten Gase können anschließend über einen MFC in kontrollierten Mengen dem Reaktor zugeführt werden. Das daraus zurückströmende Gas wird durch einen Filter von Flüssigkeitsresten getrennt, durchläuft einen 500 ml Recyclingtank (rechter Tank) und wird anschließend in einen Recycling- und Abfallstrom (Purge) aufgeteilt. Beide Tanke können über Kapillaren entleert werden, wobei der aktuelle Druck an einem Manometer ablesbar ist. Außerdem wird reiner Stickstoff im Reaktor, zum Spülen des Verdichters, zum Einstellen des Vordrucks für den Druckregler und zum Inertisieren der Abluftleitungen, von denen für die Anlage zwei vorhanden sind, verwendet. Der Vordruck für den Druckregler im Purge-Strom wird auf 7 bar eingestellt, im Recyclingstrom herrschen abhängig vom Vordruck am Verdichter ca. 1-4 bar.

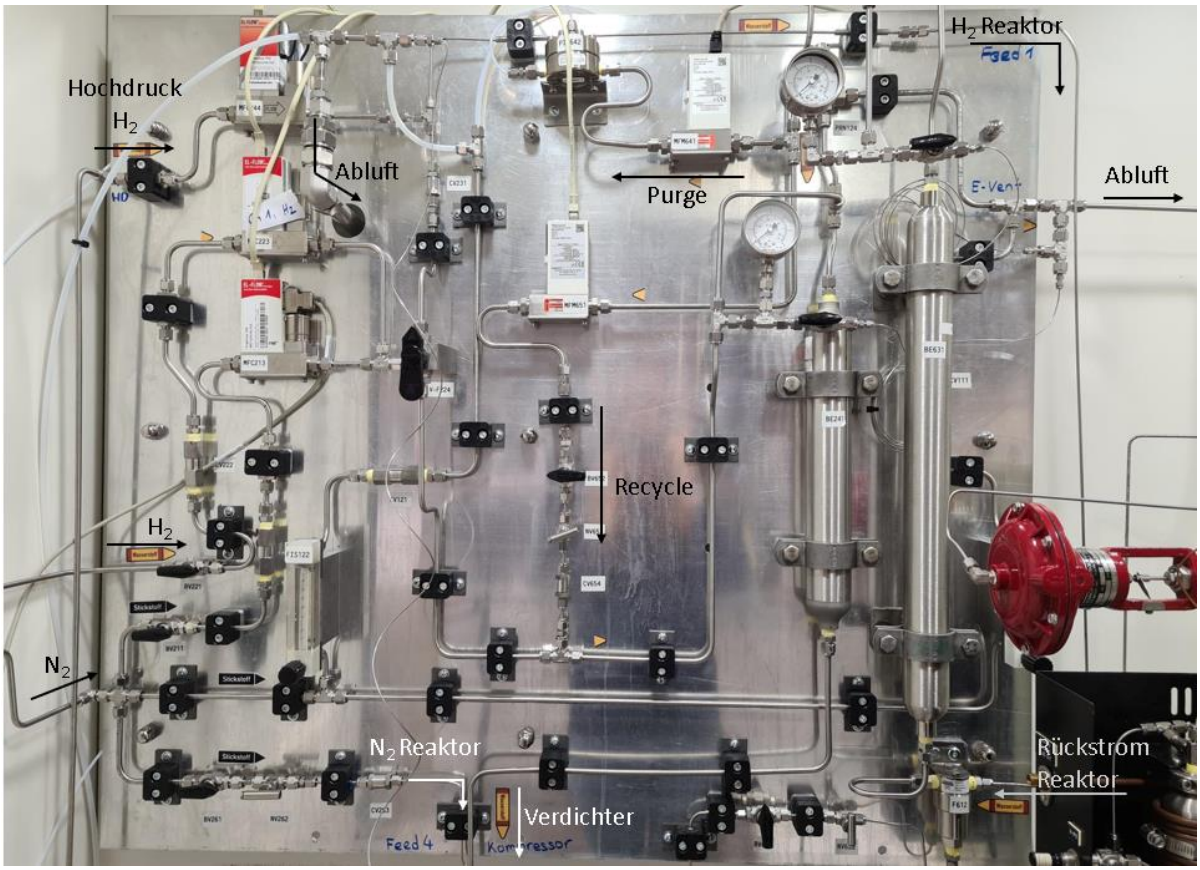


**Abbildung 3.8:** Montageplatte mit Beschriftung der Rohrleitungen

Zusammenfassend ist die gesamte Anlage in Abbildung 3.9 als R&I-Fließbild dargestellt, sodass die Funktionalität detaillierter nachvollzogen werden kann. Dabei sind die unterschiedlichen Durchmesser der Rohrleitungen in unterschiedlichen Farben dargestellt. Auf das Fließbild folgend sind zusätzlich alle in der Anlage verwendeten Geräte und Bauteile inklusive der Firma und der Genauigkeit in Tabelle 3.1 dargestellt.

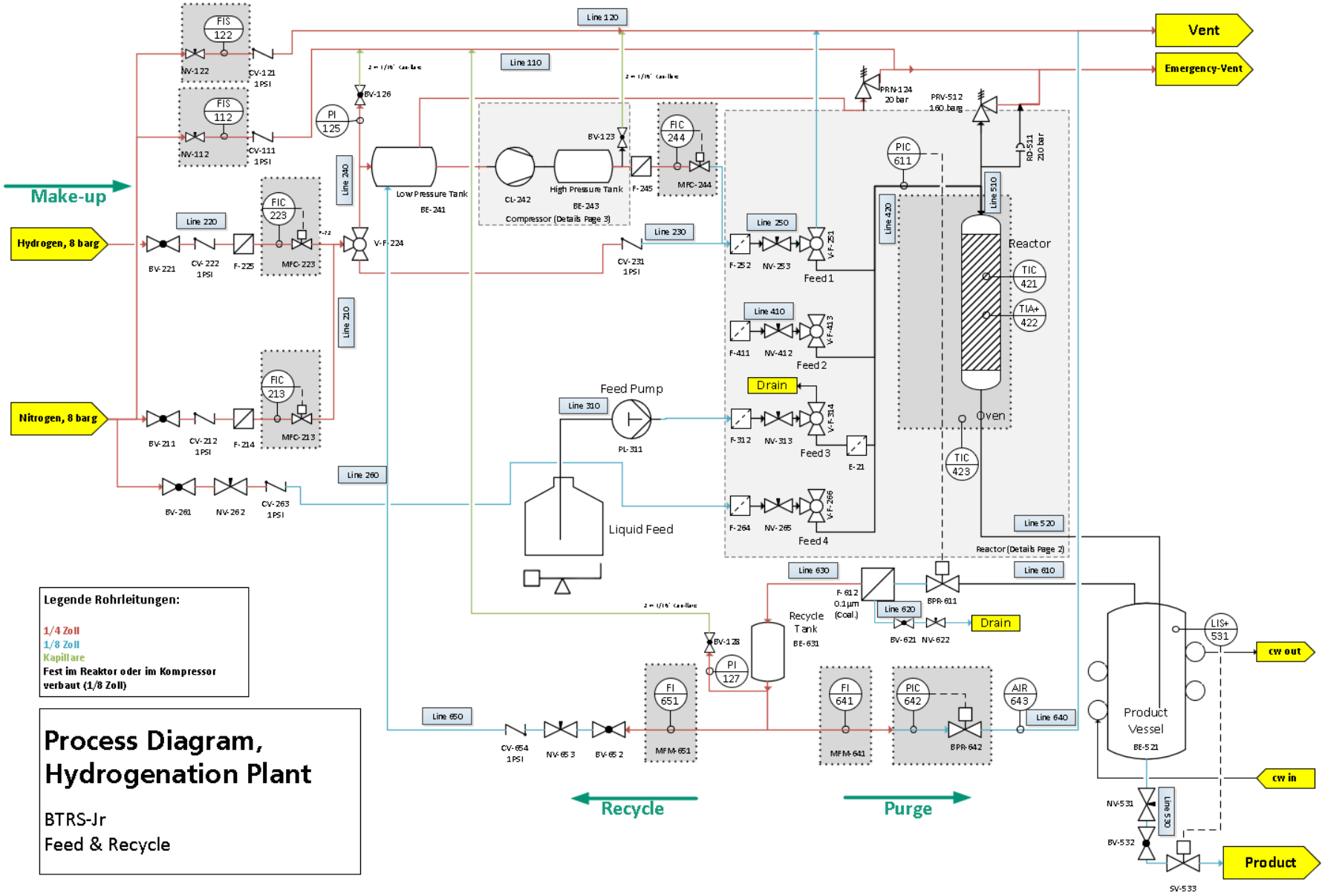


**Abbildung 3.9:** R&I-Fließbild gesamte Anlage (entspricht Seite 1)

**Tabelle 3.1:** Verwendete Bauteile

| Anzahl | Bauteil | Firma | Genauigkeit |
|---|---|---|---|
| 1 | 40 ml Festbettreaktor inkl. elektrischer Mantelheizung, Begleitheizung und zugehöriger Regelung | Autoclave Engineers | ± 0,1 bar<br>± 0,1 °C |
| 1 | Verdichterstation | Maximator | ± 10 bar |
| 1 | Kontinuierlicher Gasanalysator X-Stream Enhanced XEGP | Emerson | Reproduzierbarkeit ± 0,5 % |
| 1 | Laborwaage PM4000 | Mettler | ± 0,01 g |
| 1 | RS232/FLOW-BUS interface box 32bit | Bronkhorst | / |
| 1 | Massendurchflussregler El-Flow Prestige FG-201CV (Wasserstoff bis 2000 mln/min) | Bronkhorst | ± 0,5 % RD<br>± 0,1%FS |
| 1 | Massendurchflussregler El-Flow Prestige FG-201CV (Stickstoff bis | Bronkhorst | ± 0,5 % RD<br>± 0,1%FS |
| 1 | Massendurchflussregler El-Flow Select FG-221M (Mixgase bis 3000 mln/min) | Bronkhorst | ± 0,5 % RD<br>± 0,1%FS |
| 2 | Massendurchflussmesser El-Flow Prestige FG-111B (Mixgase bis 3000 mln/min) | Bronkhorst | ± 0,5 % RD<br>± 0,1%FS |
| 1 | HPLC Pumpe P4.S1 | KNAUER | ± 2 % (1 ml/min) |
| 1 | Vordruckregler | Equilibar | / |
| 1 | Manometer 15 bar (Vordruckregler) | Hy-Lok | ± 0,5 bar |
| 2 | Manometer 40 bar | Hy-Lok | ± 2 bar |
| 1 | Schwebekörperdurchflussregler (6-60 bar) | KROHNE | ± 2 bar |
| 1 | Schwebekörperdurchflussregler (10-100 bar) | KROHNE | ± 5 bar |
| 1 | Gas-Flüssigkeits-Separator | Classic Filters | / |
| 1 | Mikro-Glasfaser Filterelement Filtergrad 50 CS | | |
| 5 | 2-Wege-Kugelhahn 1/4 Zoll | Hy-Lok | |
| 2 | 2-Wege-Kugelhahn 1/8 Zoll | Hy-Lok | |
| 1 | 3-Wege-Kugelhahn 1/4 Zoll | Hy-Lok | |
| 2 | Probenahmezylinder 500 ml | Hy-Lok | |
| 1 | Nadelventil 1/4 Zoll | Hy-Lok | |
| 2 | Nadelventil 1/8 Zoll | Hy-Lok | |
| 1 | Überstromventil 20 bar 1/4 Zoll | Hy-Lok | |
| 3 | Inline-Filter 1/4 Zoll | Hy-Lok | |
| 4 | Rückschlagventile 1/4 Zoll | Hy-Lok | |
| 3 | Rückschlagventile 1/8 Zoll | Hy-Lok | |

## 3.2 Inbetriebnahme und Optimierung des Aufbaus

In den folgenden Kapiteln werden Versuche behandelt, die der Optimierung des Anlagenaufbaus dienen. Es ist daher möglich, dass in Folge von durchgeführten Versuchen Änderungen an der Anlage vorgenommen werden, die dann in allen folgenden Versuchen Bestandteil des Aufbaus sind. In allen Versuchen werden Wasserstoff und Stickstoff verwendet und daher nicht jedes Mal erneut aufgeführt. Es ist zu beachten, dass Wasserstoff ein explosives Gas ist. Ein Spülen der Anlage mit Stickstoff ist daher sowohl vor dem Anfahren als auch dauerhaft in den Abluftströmen in denen Sauerstoff durch Rückströmung mit Wasserstoff in Kontakt kommen könnte notwendig.

### 3.2.1 Vorbereitung des Reaktors und der Anlage

**Verwendete Chemikalien:**

- Experimenteller Nickelkatalysator auf Kieselgur
- Siliciumcarbid 2-3 mm Korngröße von ESK-SiC GmbH
- Glaswolle

Zur Inbetriebnahme des Reaktors wird dieser zunächst mit dem Katalysator befüllt. Dafür wird ein voraktivierter Nickelkatalysator in Form von Tabletten verwendet, der für die Anwendung zerkleinert und durch Sieben auf eine Korngröße zwischen 2,0 und 2,8 mm klassiert wird. Als Trägermaterial wird aufgrund der in Kapitel 2.1.2 erläuterten Vorteile von kohlenstoffbasierten Materialien Siliciumcarbid verwendet. Für die Anwendung im Reaktor werden 3,6 g des Katalysators mit 7,2 g Siliciumcarbid gemischt. Im Festbettreaktor wird zunächst etwas Glaswolle geschichtet und mit 32,8 g reinem Siliciumcarbid bedeckt. Anschließend wird der Katalysator aufgegeben und mit 45,0 g Siliciumcarbid und einer weiteren Schicht Glaswolle bedeckt. Eine Skizze der Schüttung ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

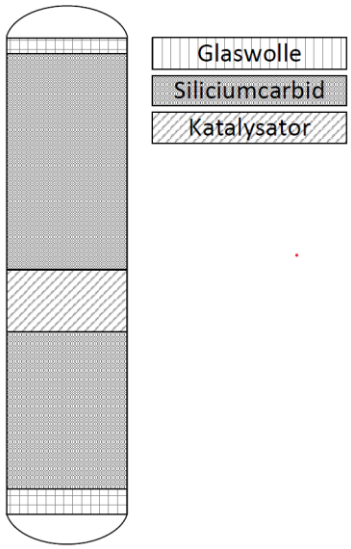


**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung Innenansicht Festbettreaktor

Nachdem der Reaktor befüllt und eingesetzt wurde, wird die gesamte Anlage zunächst mit Stickstoff und Lecksuchspray und anschließend mit Wasserstoff auf Dichtigkeit getestet. Für die Detektion von Wasserstoff wird das Lecksuchgerät Phoenix Mobilis der Firma Leybold verwendet, das Wasserstoff mit einer Sensitivität von bis zu 50 ppm wahrnehmen kann. Anschließend wird am Gasanalysator mit reinem Stickstoff und reinem Wasserstoff eine Zweipunktkalibration durchgeführt.

Um die Funktion der Anlage abschließend zu überprüfen, werden Versuche zur Einstellung eines stabilen Recyclingstroms mit Stickstoff durchgeführt. Dazu wird bei einem Druck von 30 bar und einem Stickstoffstrom von 500 mln/min in den Reaktor zunächst der gesamte Stickstoff in die Abluft, also den Purge, geführt. Sobald sich ein konstanter Strom einstellt, wird der Recyclingstrom geöffnet und durch Einstellen des Nadelventils das Verhältnis so abgeändert, dass sich beide Ströme stabil einstellen. Nachdem eine Möglichkeit zum stabilen Einstellen des Recyclingstroms mit Stickstoff gefunden wurde, wird diese mit Wasserstoff überprüft. Der Durchfluss wird dabei in mln/min angegeben, bezieht sich also auf Normbedingungen (1,01325 bar, 273,15 K [30]).

### 3.2.2 Recyclingversuche

Um den Recyclingstrom und die Funktion der Gesamtanlage zu testen, wird in einem reinen Wasserstoffstrom eine Verunreinigung mit Stickstoff simuliert, die über eine Hochdruckleitung mit einem Leitungsdruckminderer und einem MFC direkt in den Reaktor hinzugegeben wird. Als MFC wird der Massendurchflussregler El-Flow Prestige FG-201CV (maximal 600 mln/min Stickstoff, ± 0,5 % RD plus ±0,1%FS) verwendet. Es wird mit einem Reaktordruck von 30 bar gearbeitet. Der dem Reaktor zuströmende Strom wird zwischen 600 und 1000 mln/min variiert, während die Verunreinigung 5 % beträgt und der Anteil des recycelten Stroms zwischen 20 und 80 % variiert wird. Der Anteil an Recycle ist nach Gleichung ( 1 ) definiert, wobei der Stickstoffstrom für die Verunreinigung in den eingehenden Strom mit eingerechnet wurde. Dies kann ggf. für weitere Anwendungen umgerechnet werden, in denen die Menge der entstehenden Verunreinigung unter Umständen nicht genau bekannt ist. Zusätzlich zu den durchgeführten Versuchen werden die erwarteten Ergebnisse auch iterativ mit Excel berechnet.

## 3.3 Hydrodeoxygenierung der Modellsubstanz 2-Undecanon

### 3.3.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

**Verwendete Chemikalien:**

- 2-Undecanon, 98 % von Thermo Fisher Scientific
- n-Octan, ≥ 95 % von VWR Chemicals
- 2-Propanol

**Verwendete Geräte:**

- Dichtemessgerät Mettler Densito
- Braunglasflaschen 40 ml

Nach Untersuchung des Recyclingstroms werden nun Versuche zur Hydrodeoxygenierung der Modellsubstanz 2- Undecanon durchgeführt, die dem Reaktor in einem Gemisch mit n-Octan zugegeben wird. Mit den in den folgenden Kapiteln beschriebenen Versuchen soll die Anlage weiter getestet und der Einfluss von Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit und Wasserstoffüberschuss untersucht werden. Die Versuche bauen jeweils auf den Ergebnissen der vorherigen Kapitel auf. Auf die Ergebnisse wird in diesem Kapitel jedoch nicht näher eingegangen, da diese in Kapitel 4 dargestellt sind. Abweichend von Gleichung ( 6 ) wurde eine massenbezogene Darstellung der Raumgeschwindigkeit gewählt, da an der Pumpe zwar ein Volumenstrom eingestellt werden kann, die Einhaltung dieses Stromes aber wesentlich schwieriger zu überprüfen ist als der Massenstrom, wo dies über eine Waage erfolgt. Die Raumgeschwindigkeit hat daher die Einheit $g \cdot g_{Kat}^{-1} \cdot h^{-1}$, die in der Masterarbeit gekürzt als $h^{-1}$ dargestellt wird. Der Wasserstoffüberschuss wird stöchiometrisch definiert, wobei ein einfacher Überschuss der doppelten Menge des für die Reaktion benötigten Wasserstoffs entspricht. Die Versuchsbedingungen werden eingestellt und pro Parametereinstellung zunächst eine halbe Stunde gehalten, sodass sich ein stabiler Zustand einstellt und eventuelle Rückstände aus vorherigen Versuchen entfernt werden. Anschließend wird das dabei gebildete Produkt abgelassen und verworfen. Die Versuchsbedingungen werden für mindestens eine weitere Stunde gehalten.

Das entstandene Produkt wird entweder mit Hilfe des eingebauten Füllstandsensors oder manuell per Hand abgelassen. Die Masse an Produkt wird ausgewogen und die ungefähre Masse wässriger Phase bestimmt, wobei die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt werden. Da wässrige und organische Phase nicht vollständig getrennt werden können, wird 2-Propanol hinzugegeben, bis nur noch eine Phase vorliegt. Anschließend wird eine Probe in eine 40 ml Braunglasflasche abgefüllt. Außerdem wird die Dichte mit einem Messgerät von Mettler Toledo bestimmt. Die Braunglasflaschen werden an die Analytik der Fraunhofer UMSICHT übergeben, wo die Zusammensetzung mittels GC, MS und Karl-Fischer-Titration bestimmt wird.

### 3.3.2 Orientierungsversuche zur Festlegung eines Temperaturbereichs

Um einen Temperaturbereich festzulegen, werden zunächst Orientierungsversuche bei einer Temperatur zwischen 200 und 275 °C mit Abständen von 25 °C durchgeführt. Dabei werden ein Druck von 35 bar, ein 4-facher stöchiometrischer Wasserstoffüberschuss und eine Raumgeschwindigkeit von 30 $h^{-1}$ eingestellt. Für den nach Kapitel 4.1.1 eingewogenen Katalysator bedeutet dies einen Eduktstrom von 1,8 g/min und einen Wasserstoffstrom von 1073 mln/min. Letzterer besteht zu 80 % aus recyceltem Wasserstoff. Als Eduktstrom wird ein molares Gemisch aus 50 % 2-Undecanon und 50 % n-Octan eingesetzt.

### 3.3.3 Langzeitversuch

Um die anfängliche Abnahme der Katalysatoraktivität detektieren zu können und einen annähernd konstanten Zustand zu erreichen wird mit einem neuen Katalysator ein Langzeitversuch über mehrere Tage durchgeführt. Der Versuch dient außerdem dazu den Dauerbetrieb der Anlage mit Flüssigkeit zu testen und dabei eventuelle Probleme beheben zu können. Dafür wird zunächst entsprechend Kapitel 3.2.1 ein neuer Katalysator eingesetzt. Um bei gleicher Raumgeschwindigkeit Edukt zu sparen, wird die Menge an Nickelkatalysator jedoch auf 2,6 g reduziert. Der Versuch wird bei 35 bar, einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$, einem 4-fachen Wasserstoffüberschuss und 240 °C durchgeführt. Es wird sich vorbehalten die Temperatur bei Abnahme der Katalysatoraktivität auf 250 °C zu erhöhen.

Während des Versuchs wird tagsüber alle zwei Stunden eine Probe entnommen. Nachts lässt die Anlage mit dem Grenzstandsensors automatisch ab. Die Flasche mit der Probe wird am nächsten Morgen abgenommen und die Probennahme im zwei Stunden Intervall fortgesetzt.

### 3.3.4 Versuchsplan

Nach dem Langzeitversuch wird ein Versuchsplan durchgeführt, bei dem die Einflüsse von unterschiedlichen Parametern untersucht werden. Dafür werden Druck, Raumgeschwindigkeit und Wasserstoffüberschuss zwischen jeweils zwei Einstellungen von 35 und 50 bar, 10 und 30 $h^{-1}$ und 1- und 4-fachem Überschuss variiert. Zudem wird im Laufe des Versuchsplans drei Mal ein Mittelpunktversuch durchgeführt, bei dem von allen drei Parametern die mittlere Einstellung gewählt wird. Je nach Wasserstoffüberschuss wird der Recyclinganteil auf Basis der Ergebnisse des Langzeitversuchs zwischen 40 und 75 % variiert. Alle Versuche werden in Abständen von 10 °C bei 240-280 °C durchgeführt.

## 3.4 Hydrodeoxygenierung zyklischer Moleküle

Nachdem für die HDO an der Modellsubstanz 2-Undecanon die optimalen Bedingungen gefunden wurden, soll nun die HDO an einer zyklischen Substanz untersucht werden. Dazu wurde an einer anderen Anlage des Fraunhofer UMSICHT eine Selbstkondensation von Cyclopentanon entsprechend der in Abbildung 2.11 dargestellten Reaktion durchgeführt. Eingesetzt wurde dabei eine molare Mischung aus 75 % Cyclopentanon und 25 % n-Octan. Anschließend wurden nicht umgesetztes Cyclopentanon und n-Octan an einem Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 100 mbar und bei einer Temperatur von 60 °C abdestilliert. Das Sumpfprodukt dient als Edukt für die HDO und wird mit einem gleichen Massenanteil an n-Octan gemischt, sodass der Wasserstoffverbrauch dem der HDO von 2-Undecanon entspricht. Dabei wird angenommen, dass zu 2/3 ein bizyklisches und zu 1/3 ein trizyklisches Kondensationsprodukt entstanden ist. Die HDO wird wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben durchgeführt. Als Versuchsbedingungen werden ein Druck von 50 bar und ein 4-facher Wasserstoffüberschuss gewählt. Die Temperatur wird zwischen 250, 260 und 270 °C und die Raumgeschwindigkeit zwischen 10, 20 und 30 $h^{-1}$ variiert.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Inbetriebnahmeversuche

### 4.1.1 Vorbereitung des Reaktors und der Anlage

Ziel des ersten Inbetriebnahmeversuchs war die Untersuchung des Strömungsverhaltens und der Pufferkapazität aller Anlagenteile bei reaktionstypischen Durchflussmengen. Dazu wurde ein Stickstoffstrom von 500 mln/min eingestellt, der zunächst vollständig in die Abluft geleitet wurde. Hinter dem Reaktor musste ein Druck von mindestens 7 bar erreicht werden, um den Vordruck des Druckreglers zu überschreiten und einen Strom in die Abluft (Purge) zu ermöglichen. Abbildung 4.1 stellt den Verlauf des Purge-Stroms während dieses Versuches dar, wobei alle fünf Sekunden ein Messwert aufgenommen wurde. Anstelle eines konstanten Stroms ergaben sich Peaks, die auch über den maximalen Durchfluss des Massendurchflussmessers (MFM) von 3000 mln/min hinaus gingen und zu Druckschwankungen führten. Ausgelöst wurde dies augenscheinlich durch die Druckregelung des Reaktors, der ebenfalls nicht konstant, sondern in Schüben arbeitete.

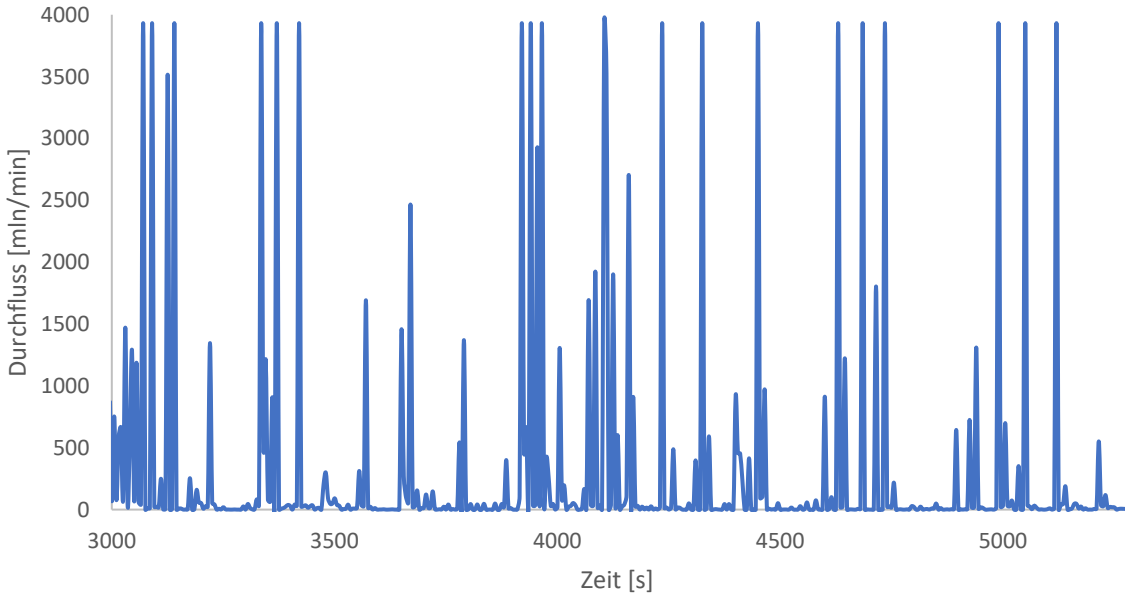


**Abbildung 4.1:** Schwankung des Durchflusses im Purge

Um einen stabilen Strom zu erhalten, wurde vor den MFM für den Purge eine ein Meter lange Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm eingebaut, um Druckstöße abfangen zu können. Dies stabilisierte den Volumenstrom ausreichend, um relativ stabile Durchflüsse in Purge- und Recyclingstrom zu erhalten. Dargestellt ist dies in Abbildung 4.2. Wie bereits in vorherigen Kapiteln erläutert, ist der Recycle Strom mit einem MFM ausgestattet und über ein Nadelventil grob regelbar. Da in der Abbildung jedoch weiterhin eine Schwankung von etwa 150 mln/min zu erkennen ist, wurde nach diesem Versuch entschieden, den entsprechenden

MFM durch einen Massendurchflussregler (MFC) zu ersetzen, sodass die Peaks im Recyclingstrom vollständig verschwinden. Aufgrund vorliegender Lieferschwierigkeiten wurde dafür für den Rahmen dieser Masterarbeit der MFC 213 aus dem Stickstoffstrom verwendet. Dafür wird Feed 4 für den Rahmen dieser Versuche stillgelegt und das dort verwendete Nadelventil anstelle des MFC für die Regelung des Stickstoffstroms eingesetzt. So ist eine Inertisierung des Reaktors weiterhin möglich, während beim Betrieb mit reinem Wasserstoff jedoch nun nur noch ein ungeregelter Strom im Regelkonzept der Anlage verbleibt. Da sich die in Tabelle 3.1 angegebene Genauigkeit auf den Skalenendwert bezieht, sind alle Massendurchflussregler und -messer in Tabelle 4.1 noch einmal mit den in der neuen Anordnung verwendeten Gasen und den entsprechenden Skalenendwerten dargestellt.

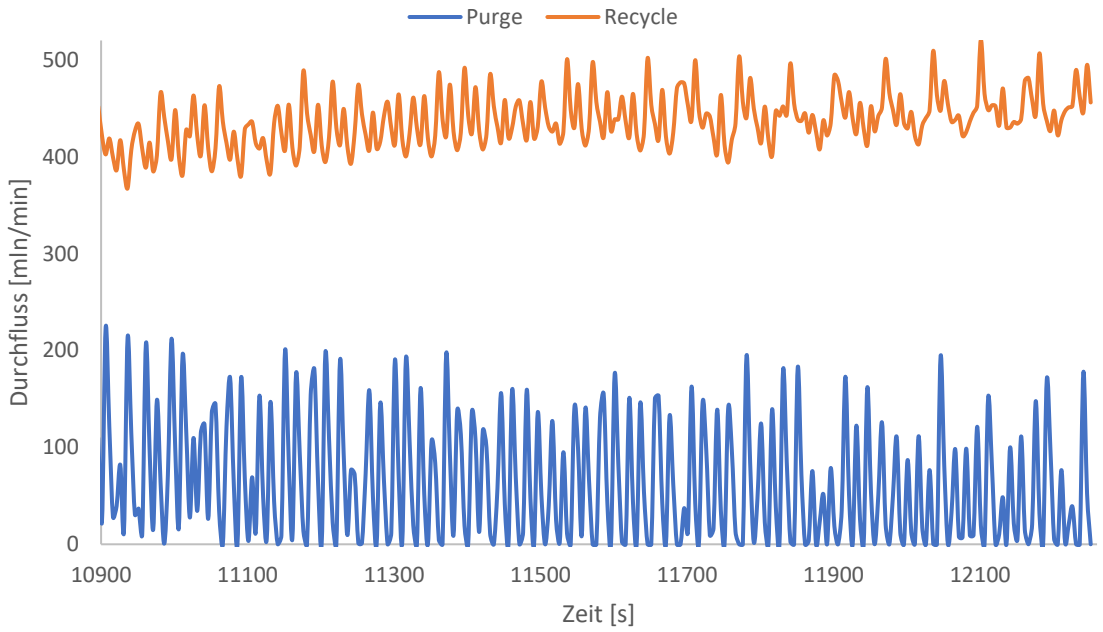


**Abbildung 4.2:** Volumenstrom Purge und Recycle mit eingebauter Kapillare vor dem Purge MFM

**Tabelle 4.1:** Verwendete Massendurchflussregler/-messer nach Korrektur aufgrund von Inbetriebnahmeversuchen

| Bezeichnung | Einsatzort | Gas | Maximalwert [mln/min] | Fehler [mln/min] |
|---|---|---|---|---|
| MFC 223 | Makeup | Wasserstoff | 2000 | ± (2 + 0,5 % RD) |
| MFM 213 | Makeup | Stickstoff | 3800 | ± (3,8 + 0,5 % RD) |
| MFC 243 | Hochdruck | Mix | 3000 | ± (3 + 0,5 % RD) |
| MFM 641 | Purge | Mix | 3000 | ± (3 + 0,5 % RD) |
| MFC 651 | Recycle | Mix | 3600 | ± (3,6 + 0,5 % RD) |

### 4.1.2 Recyclingversuche

Die entsprechend Kapitel 3.2.2 durchgeführten Versuche zur Kreisgasführung simulieren die Bildung von Nebenprodukten mit einer Konzentration von 5 Vol. % im Reaktor. Damit soll die Anreicherung der Nebenprodukte im Gasstrom bei verschiedenen Recyclingverhältnissen untersucht und mit idealen berechneten Werten verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde der Konzentrationsverlauf während der Versuche kontinuierlich aufgezeichnet, wobei alle 15 s ein Messpunkt aufgenommen wurde. Im Folgenden sind die Diagramme für einen Eingangsstrom in den Reaktor von 1000 mln/min zu sehen. Grundsätzlich sind sich die Diagramme bei gleichem Recyclinganteil und unterschiedlichen Durchflüssen sehr ähnlich. Bei gleichen Recyclinganteil laufen sie nahezu auf den gleichen stabilen Endwert zu und lediglich die Dauer der Versuche nimmt mit abnehmendem Volumenstrom zu. Daher sind die Diagramme für Volumenströme von 800 und 600 mln/min im Anhang dargestellt.

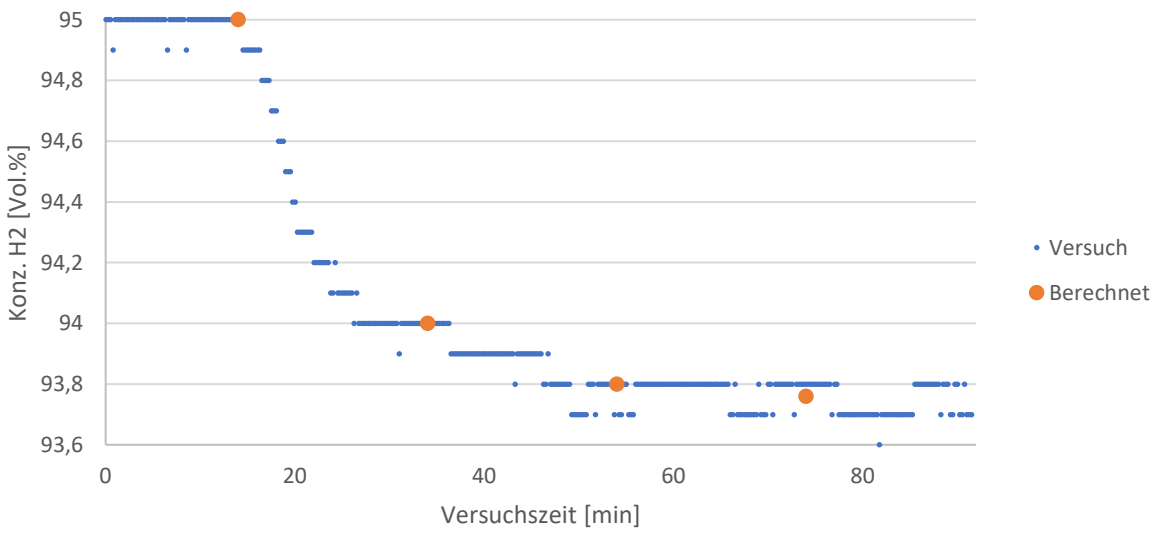


**Abbildung 4.3:** Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 20 % Recycle

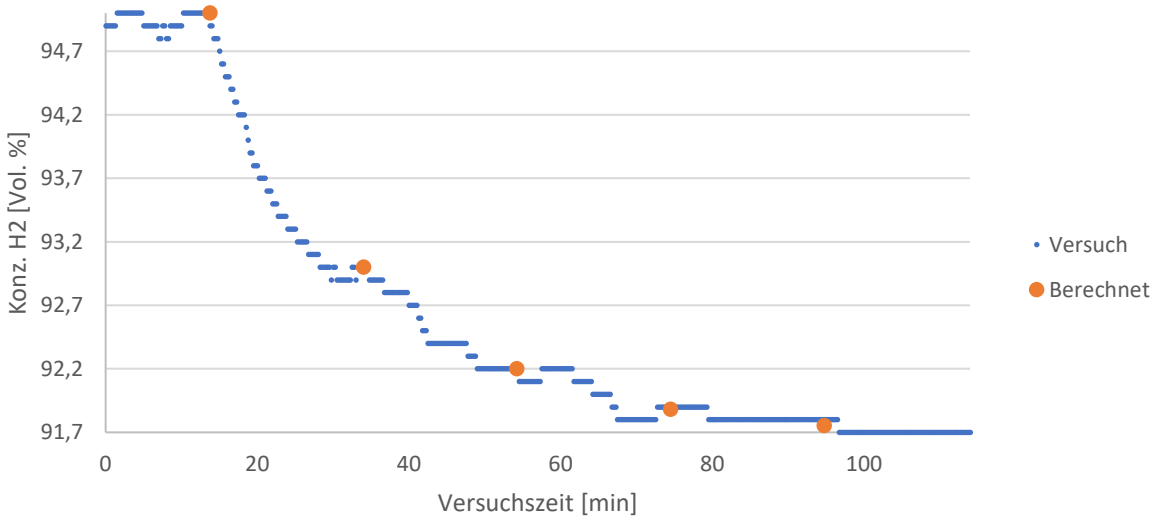


**Abbildung 4.4:** Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 40 % Recycle

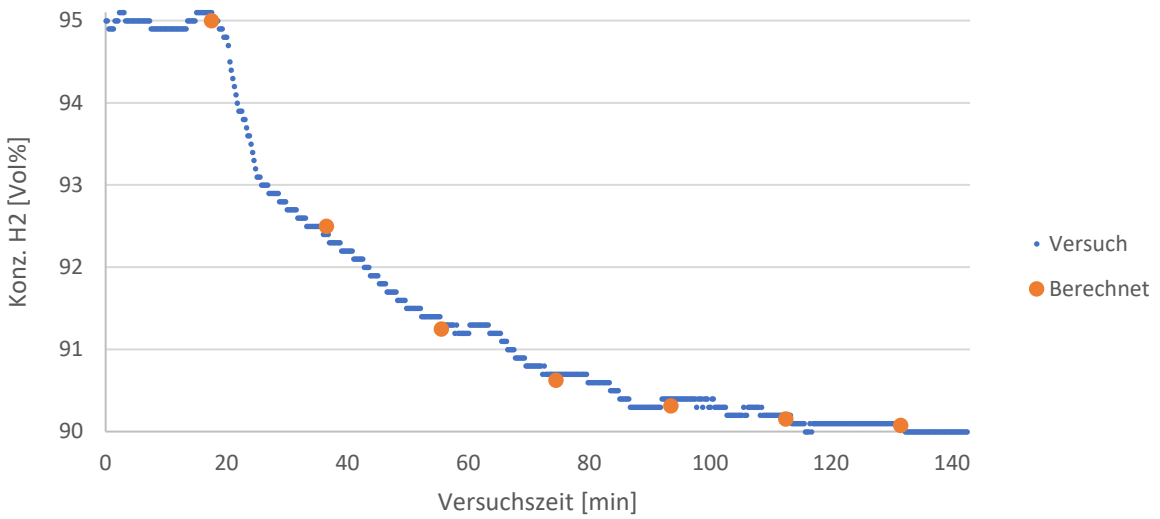


**Abbildung 4.5:** Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 50 % Recycle

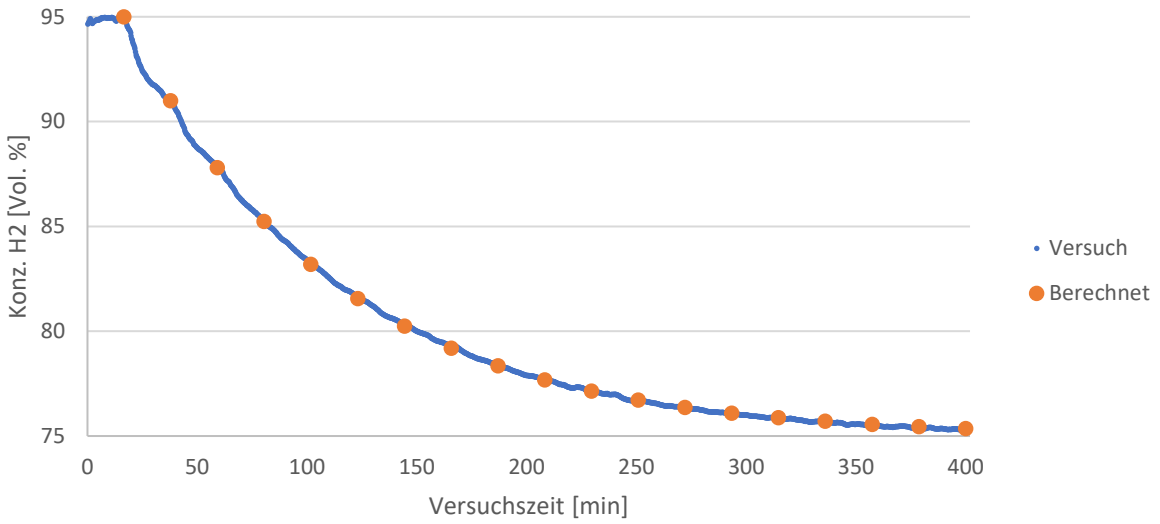


**Abbildung 4.6:** Recyclingversuch mit 1000 mln/min und 80 % Recycle

Die in den Diagrammen als orangene Punkte dargestellten berechneten Werte wurden iterativ mit Excel aus den Volumenströmen bestimmt. Dazu wurde die nachstehende Gleichung verwendet, wobei $\dot{V}$ für den Volumenstrom und a für den Recyclinganteil steht, der entsprechend Gleichung ( 1 ) auf das aus dem Reaktor austretende Gas bezogen ist. Alle Volumenströme beziehen sich nur auf Wasserstoff, was durch den Index $H_2$ gekennzeichnet ist. Die zusätzlichen Indizes kennzeichnen den betrachteten Strom, wobei i den aktuellen Kreisgasstrom, i-1 den Strom des vorherigen Recyclingzyklus und Makeup den durch den Makeupstrom zusätzlich hinzugefügten neuen Wasserstoff anzeigt.

$$\dot{V}_{H2,i} = \dot{V}_{H2,i-1} \cdot a + \dot{V}_{H2,Makeup} \qquad (10)$$

Die Rechnung wurde bis zu einem konstant werden der Werte fortgesetzt. Beispielsweise für 20 % Recycle bei 1000 mln/min ergibt sich:

950,00 mln/min · 0,2 + 750,00 mln/min = 940,00 mln/min (= 94,00 Vol. %)

940,00 mln/min · 0,2 + 750,00 mln/min = 938,00 mln/min (= 93,70 Vol. %)

938,00 mln/min · 0,2 + 750,00 mln/min = 937,60 mln/min (= 93,76 Vol. %)

937,60 mln/min · 0,2 + 750,00 mln/min = 937,52 mln/min (= 93,75 Vol. %)

937,52 mln/min · 0,2 + 750,00 mln/min = 937,50 mln/min (=93,75 Vol. %)

Der Zeitverlauf wurde durch Verändern des Zeitintervalls zwischen den Punkten so gewählt, dass sie möglichst nah an den Messwerten liegen. Dies wurde durch die Minimierung der quadratischen Abweichung mit dem Solver bestimmt. Die berechneten Zeitintervalle können in Tabelle 4.2 eingesehen werden. Hier ist auch die Totzeit dargestellt, die entsprechend Kapitel 2.3 als die Zeit definiert ist, die eine inerte Komponente braucht, um erstmals den Analysator zu erreichen. In diesem Fall geht es dabei darum, wie lange die Komponente nach Einstellen des Recyclingstroms braucht, um detektiert zu werden. Für die einzelnen Eingangsströme wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung (Stabw) aus Totzeit und Zeitintervall bestimmt. Es ist deutlich zu sehen, dass Totzeit und Zeitintervall mit abnehmendem Strom ansteigen, aber bei konstantem Strom ähnlich sind.

**Tabelle 4.2:** Totzeit und Zeitintervall der Recylingversuche

| Volumen-strom gesamt [mln/min] | Anteil Recycle [Vol. %] | Totzeit Anfang [min] | Mittel-wert Totzeit [min] | Stabw Totzeit [min] | Zeit-intervall berechnet [min] | Mittelwert Zeitinter-vall [min] | Stabw Zeitinter-vall [min] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1000 | 20 | 14,50 | 15,56 | 1,74 | 20,0 | 20,13 | 0,94 |
| 1000 | 40 | 13,75 | | | 20,2 | | |
| 1000 | 50 | 17,50 | | | 19,0 | | |
| 1000 | 80 | 16,50 | | | 21,3 | | |
| 800 | 20 | 22,00 | 21,63 | 1,98 | 24,0 | 24,38 | 1,02 |
| 800 | 40 | 20,50 | | | 25,9 | | |
| 800 | 50 | 19,75 | | | 23,9 | | |
| 800 | 80 | 24,25 | | | 23,7 | | |
| 600 | 20 | 23,00 | 24,19 | 1,88 | 34,8 | 32,08 | 2,36 |
| 600 | 40 | 26,25 | | | 30,1 | | |
| 600 | 50 | 22,25 | | | 30,1 | | |
| 600 | 80 | 25,25 | | | 33,3 | | |

Aus dem Produkt von Zeitintervall und Volumenstrom kann zudem das Gasvolumen für einen Recyclingzyklus berechnet werden. Dabei ergeben sich für 1000 mln/min 20,1 ln, für 800 mln/min 19,5 ln und für 600 mln/min 19,3 ln. Aufgrund der vorherrschenden Drücke ergibt sich für den Reaktor und die beiden 500 ml Tanke ein Volumen von etwa 6,8 ln. Es ist davon auszugehen, dass der Hochdrucktank im Verdichter aufgrund des hohen Drucks ebenfalls einen großen Anteil des Volumens ausmacht. Da jedoch in den technischen Unterlagen des Verdichters keine Angaben zum Volumen des Tanks gemacht werden, kann hierzu keine Berechnung durchgeführt werden. Der Rest des Volumens entfällt auf die verlegten Rohrleitungen. Auffallend ist, dass mit abnehmendem Volumenstrom auch das Volumen abnimmt.

Die Konzentrationen, die sich bei den Versuchen eingestellt haben, sowie die berechneten Endkonzentrationen sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Die berechnete Konzentration wurde dabei auf eine Nachkommastelle gerundet, da dies der Messgenauigkeit entspricht. Als Einstellzeit wird hier die Zeit bezeichnet, zu der sich erstmalig der Endwert einstellte und ohne große Schwankungen gehalten wurde. Die tatsächliche Versuchszeit liegt i.d.R. über diesem Wert, wurde aber an dieser Stelle nicht aufgeführt, da unterschiedlich lange auf ein konstantes Einstellen des Wertes gewartet wurde und diese daher nicht vergleichbar ist. Da sich laut Berechnung bei allen drei Eingangsströmen der gleiche Endwert einstellen sollte, werden zu den drei Messungen jeweils Mittelwert und Standardabweichung bestimmt.

**Tabelle 4.3:** Ergebnisse Recyclingversuche

| Volumenstrom gesamt [mln/min] | Anteil Recycle [Vol. %] | Einstellzeit [min] | Anteil Wasserstoff [Vol. %] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Versuch | Mittel-wert | Stabw | Berechnet |
| 1000 | 20 | 49,25 | 93,8 | | | |
| 800 | 20 | 87,75 | 93,7 | 93,8 | 0,1 | 93,8 |
| 600 | 20 | 69,25 | 93,9 | | | |
| 1000 | 40 | 96,75 | 91,7 | | | |
| 800 | 40 | 119,50 | 91,7 | 91,7 | 0,0 | 91,7 |
| 600 | 40 | 120,50 | 91,7 | | | |
| 1000 | 50 | 115,75 | 90,0 | | | |
| 800 | 50 | 125,00 | 90,2 | 90,1 | 0,1 | 90,0 |
| 600 | 50 | 157,25 | 90,0 | | | |
| 1000 | 80 | 386,75 | 75,3 | | | |
| 800 | 80 | 469,25 | 75,3 | 75,3 | 0,0 | 75,0 |
| 600 | 80 | 628,75 | 75,3 | | | |

Die Tabelle zeigt, dass die Einstellzeit mit abnehmendem Volumenstrom und zunehmendem Recyclingstrom ansteigt. Bei 20 und 50 % Recycle liegt der Sollwert für den Wasserstoffanteil im Gleichgewichtszustand innerhalb der Standardabweichung bei 40 % Recycle wird er sogar exakt erreicht. Aufgrund der langen Versuchszeit bei 80 % Recycle ist es möglich, dass bei noch längerem Warten der Wert weiter abgesunken wäre, so dass auch hier von einer Übereinstimmung mit dem Sollwert ausgegangen wird. Auf dieser Grundlage ist es möglich, bei bekannter Verunreinigung für jeden Recyclinganteil die Endkonzentration an Wasserstoff zu berechnen. Diese sind in Abbildung 4.7 dargestellt, wobei der Recyclinganteil einmal auf den Reaktoraustrittsstrom, also den Strom mit Stickstoffbelastung (blau), und einmal auf den Reaktorzulaufstrom ohne Stickstoffbelastung (orange) bezogen wurde.

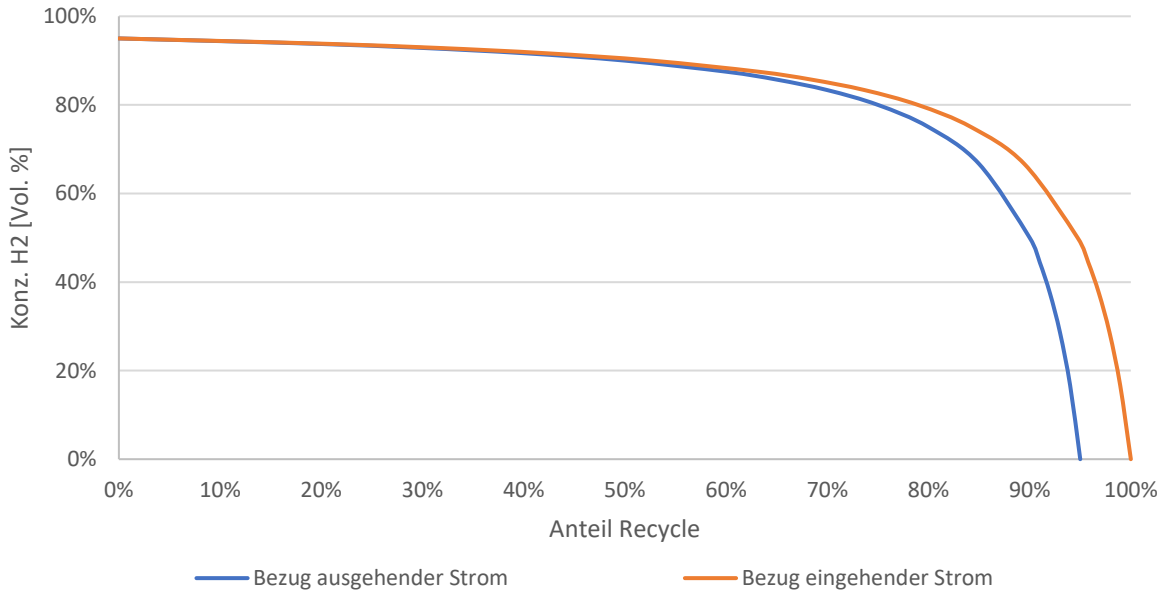


**Abbildung 4.7:** Endkonzentrationen für 5 % Verunreinigung bei unterschiedlichem Recyclinganteil

Während des Versuchs wurden zudem einige Probleme an der Anlage festgestellt. Aufgrund starker Leckagen war der Verdichter zunächst nicht mit gleichem Ein- und Ausgangsstrom zu betreiben. Er wurde daher unter Druck gesetzt, von allen Rohrleitungen gelöst und anschließend von der Wand abgezogen, um alle Verschraubungen zu überprüfen. Dabei wurden mit dem Lecksuchspray einige starke Undichtigkeiten festgestellt. Diese wurden durch einfaches Nachziehen der Verschraubungen beseitigt. Nachdem die Anlage wieder in Betrieb genommen wurde, konnte der Druck während eines großen Teils der Versuche mit geringem Kreislaufstrom gehalten werden. Nach einiger Zeit traten jedoch wieder größere Leckagen auf. Dies wird in Tabelle 4.4 deutlich, in der die mittleren Purge- und Recyclingströme für alle Versuche aufgeführt sind. Es wurde hier die Mittelwertbildung und nicht die Integration gewählt, da die Abweichung zwischen den beiden Methoden aufgrund der äquidistanten Messwerte außerhalb des hier angegebenen Bereichs liegt und somit die einfachere Berechnungsmethode gewählt wurde. Da die Versuche nicht vollständig in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt wurden, ist ebenfalls das Datum der Versuche angegeben.

**Tabelle 4.4:** Mittlere Recycling- und Purge-Ströme bei allem Recyclingversuchen

| Volumenstrom gesamt [mln/min] | Anteil Recycle [Vol. %] | Datum | Mittelwert Recycle [mln/min] | Mittelwert Purge [mln/min] |
|---|---|---|---|---|
| 1000 | 20 | 10.03.23 | 200 | 839 |
| 800 | 20 | 10.03.23 | 160 | 667 |
| 600 | 20 | 14.03.23 | 120 | 235 |
| 1000 | 40 | 14.03.23 | 400 | 630 |
| 800 | 40 | 14.03.23 | 320 | 500 |
| 600 | 40 | 15.03.23 | 240 | 381 |
| 1000 | 50 | 15.03.23 | 500 | 532 |
| 800 | 50 | 17.03.23 | 414 | 153 |
| 600 | 50 | 17.03.23 | 310 | 156 |
| 1000 | 80 | 16.03.23 | 804 | 209 |
| 800 | 80 | 22.03.23 | 694 | 115 |
| 600 | 80 | 21.03.23 | 487 | 122 |

Bei den meisten Versuchen ist die Summe aus Purge- und Recyclestrom größer als der gesamte Zulaufstrom in den Reaktor. Lediglich bei zwei Versuchen mit einem Volumenstrom von 600 mln/min und einem mit 800 mln/min werden die Eingangsströme nicht erreicht. Nach der ersten Abweichung wurde eine größere Leckage gefunden und beseitigt. Zeitgleich mit den beiden anderen Abweichungen trat auch ein deutlicher Abfall beim Vordruck des Verdichters auf, weshalb übergangsweise die Ströme für Recycling- und Make-up-Wasserstoff im gleichen Verhältnis erhöht wurden, bis der Vordruck wieder angestiegen war. Begonnen wurde damit nach ca. zwei Stunden Versuchszeit bei 800 mln/min und 50 % Recycle. Da dies jedoch keine Lösung brachte und das Problem somit nicht an einem kurzzeitigen Druckabfall hinter dem Reaktor liegen konnte, wurde an den während des Betriebes gefahrlos zugänglichen Verschraubungen nach einer Leckage gesucht und diese verschlossen. So wurde in den letzten 85 min bei einem Volumenstrom von 600 mln/min und 50 % Recycle wieder ein mittlerer Spülstrom von 309 mln/min erreicht, ohne dass andere Volumenströme erhöht werden mussten. Dieser Zustand konnte jedoch nicht dauerhaft gehalten werden. Zwischen den hier dargestellten Versuchen wurde am 20.03.23 ein weiterer Versuch durchgeführt, der jedoch aufgrund von falsch eingestellten Strömen wiederholt werden musste. Dabei waren die Ströme stabil und es war kein Gasverlust zu beobachten. Danach traten jedoch wieder Probleme auf, so dass am Ende des letzten Versuchs 100 mln/min mehr Ein- als Ausgangsstrom in den Verdichter eingestellt werden mussten, um einen konstanten Vordruck zu gewährleisten. Da sich auch zuvor dicht angezogene Verschraubungen wieder gelockert hatten, wurden nach Abschluss der Versuche alle Verschraubungen der wasserstoffführenden Leitungen des Verdichters mit Loctite 577 geklebt, um ein erneutes Lösen zu verhindern und diese abzudichten.

### 4.1.3 Diskussion

Die Recyclingversuche brachten weitgehend die erwarteten Ergebnisse. Bis auf geringe Abweichungen, die als vernachlässigbar angesehen werden können, verhielten sich die Ströme der Anlage entsprechend den Berechnungen, sodass das Verhalten bei bekannter Verunreinigung vorhersagt werden kann. Zu diesem Zweck wurde bereits ein Diagramm zur Vorhersage von Verunreinigungen erstellt. Im Versuch wurde zudem erkannt, dass die Einstellzeit und die Totzeit mit abnehmendem Gasvolumenstrom zunehmen, weshalb davon auszugehen ist, dass bei kleineren Volumenströmen noch höhere Versuchszeiten erforderlich sind. Aus den berechneten Zeitintervallen wurde das Volumen eines Recyclingzyklus berechnet, das mit ansteigendem Volumenstrom anstieg. Es ist davon auszugehen, dass bei geringen Volumenströmen höhere Totvolumina, also nicht durchströmte Anlagenteile, auftreten. Eine Lokalisierung dieser Totvolumina ist jedoch nicht möglich.

Auffallend ist auch die Differenz zwischen Ein- und Ausgangsströmen in den Reaktor in Tabelle 4.4. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass nur alle fünf Sekunden ein Messwert aufgenommen wurde, so dass die Werte nur bedingt die Realität abbilden. Die Abweichungen nach oben sind mit hoher Wahrscheinlichkeit dadurch zu erklären, da bei den eingesetzten Gasen Stickstoff und Wasserstoff keine Möglichkeit zur Erhöhung des normierten Gasvolumens besteht. Die Abweichungen nach unten sind in der Regel durch Leckagen oder einen niedrigen Druck hinter dem Reaktor zu erklären, wie bereits im letzten Kapitel erläutert wurde. Es ist davon auszugehen, dass bei dem Versuch aufgetretene Leckagen am Verdichter durch das Verkleben der Verschraubungen nun nicht mehr auftreten.

Durch die Behebung einiger während des Versuchs aufgetretener Probleme und den erfolgreichen Betrieb kann die Anlage nun als geeignet für HDO-Versuche angesehen werden. Aufgrund von Erfahrungen mit der Vorgängeranlage wird davon ausgegangen, dass keine Verunreinigungen von mehr als 5 % auftreten, so dass zunächst ein Recycle von 80 % eingestellt wird. Da jedoch die Menge der auftretenden Verunreinigung nicht bekannt ist, wird diese abweichend von Gleichung ( 1 ) auf den in den Reaktor eintretenden Strom bezogen. Gemäß Abbildung 4.7 ist somit bei 5 % Verunreinigung eine Anreicherung auf mindestens 80 Vol.% Wasserstoff zu erwarten. Es ist jedoch zu beobachten, in welchem Umfang sich Verunreinigungen bilden und anreichern und ob ggf. der Kreislaufstrom angepasst werden muss.

## 4.2 Hydrodeoxygenierung der Modellsubstanz 2-Undecanon

### 4.2.1 Orientierungsversuche zur Festlegung eines Temperaturbereichs

Die Orientierungsversuche wurden gemäß Kapitel 3.3.2 in 25 °C-Schritten zwischen 200 und 275 °C durchgeführt, um einen Temperaturbereich für die nachfolgenden Versuche festzulegen. Das Produkt zeigte eine klare organische Phase und im Falle des Reaktionsproduktes bei 250 °C eine trübe wässrige Phase, die jedoch nur ein geringes Volumen einnahm. Das Produkt ist in Abbildung 4.8 zu sehen.

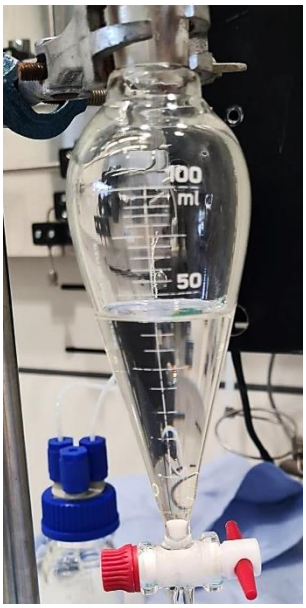


**Abbildung 4.8:** Zweiphasiges Produkt im Scheidetrichter

Die im Versuch erreichten Umsätze (U) und Ausbeuten (A) für die einzelnen Komponenten sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Alle Größen wurden aus den Konzentrationen berechnet, die mittels GC und MS wie in Kapitel 2.5.2 erläutert bestimmt wurden. Die Analyseergebnisse und eine Beispielrechnung sind in Kapitel 7.2.1 im Anhang dargestellt. Zu dem Versuch bei 275 °C liegen keine Versuchsergebnisse vor, da der Versuch aufgrund einer sehr hohen Methanbildung abgebrochen wurde. Dabei wurde festgestellt, dass der Gasanalysator nur bis zu einem Methananteil von 13,2 Vol.% Messwerte aufnehmen kann. Darüber endet der Messbereich, da keine Linearisierung für diesen Bereich vorliegt. Dies ist besonders problematisch, da auch der Messwert für Wasserstoff durch den Messwert für Methan korrigiert wird. Es wurde Methan für eine Erweiterung des linearisierten Bereiches bestellt. Aufgrund von Lieferschwierigkeiten konnte die Linearisierung jedoch erst nach Abschluss der Versuche dieser Masterarbeit durchgeführt werden, so dass Messwerte oberhalb von 13,2 Vol.% Methan nicht mehr aufgenommen werden konnten.

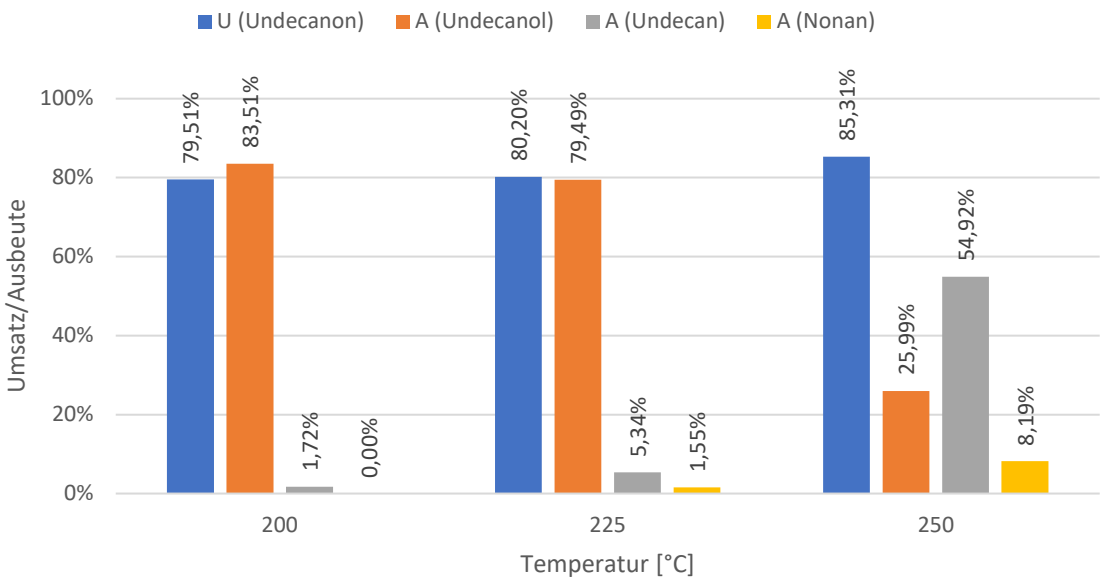


**Abbildung 4.9:** Umsatz und Ausbeute der Orientierungsversuche

In der Abbildung ist zu sehen, dass der Umsatz mit der Temperatur nur leicht ansteigt. Bereits bei 200 °C ist der Umsatz bei 79,5 % und steigt nur um etwa 6 % an. Die Ausbeute ändert sich jedoch stark. Mit steigender Temperatur wird weniger Alkohol und mehr Alkan gebildet, was dem Zielprodukt der HDO entspricht. Erst bei 250 °C wurde eine relevante Ausbeute an Undecan erzielt. Die Bildung des Nebenproduktes Nonan steigt ebenfalls mit der Temperatur. Im Rahmen des Versuchsplans ist zu prüfen, ob dem durch Einstellung anderer Parameter entgegengewirkt werden kann. Aufgrund der dargestellten Ergebnisse wird für die weiteren Versuche eine Temperatur von 250 °C zugrunde gelegt.

Bei der Durchführung der Versuche wurde zudem festgestellt, dass beim manuellen Ablassen der Flüssigkeit zum Teil Wasserstoff mit entweicht. Dies ist vor allem der Fall, wenn die letzten Flüssigkeitsreste eines Versuchs entfernt werden sollen, um die Probe vollständig analysieren zu können und möglichst wenig Verunreinigung in den nächsten Versuch zu bringen. Der dadurch entstehende Druckabfall im und hinter dem Reaktor hat teilweise ein Ausbleiben des Recyclingstroms und somit ein Absinken des Vordrucks am Verdichter zur Folge. Es ist im nächsten Versuch zu beobachten, ob beim Ablassen der Flüssigkeit mittels des Grenzstandsensors ebenfalls ein solches Problem auftritt.

### 4.2.2 Langzeitversuch

Der Langzeitversuch wurde entsprechend Kapitel 3.3.3 bei 35 bar, 240 °C, einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$ und einem 4-fachen Wasserstoffüberschuss durchgeführt. Ziel war, eine mögliche Veränderung der Katalysatoraktivität detektieren zu können und den Reaktor über einen langen Zeitraum zu testen. Nach 29,2 h wurde die Temperatur auf 250 °C erhöht, da die ausgewogene Menge an wässriger Phase abgenommen hatte. Die Temperatur wurde nach 22 min erreicht. Während des Versuchs wurden Produkt- und Eduktmassen gewogen, woraus die untenstehende Massenbilanz gebildet wurde.

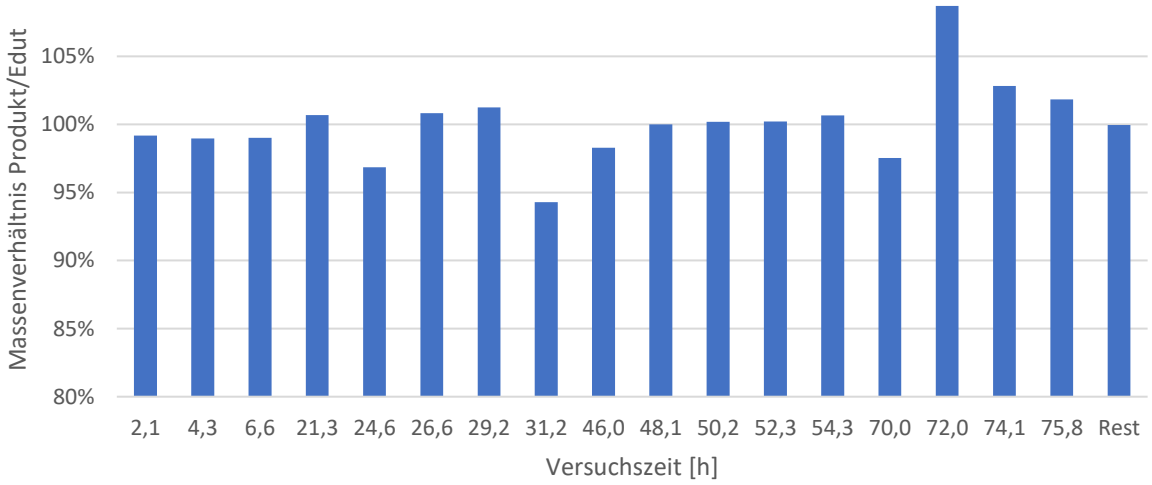


**Abbildung 4.10:** Massenbilanz Langzeitversuch

Wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist, liegen die Verhältnisse von Produkt- und Eduktmasse alle um 100 %. Die größte Abweichung tritt mit 108,7 % bei der Probe nach 72 Stunden Versuchszeit auf. Gemittelt über alle Proben stellt sich ein Massenverhältnis von 100,1 % ein, was einer relativen Massenkonstanz entspricht. Eine Massenzunahme von etwa 2 % ist durch die Reaktion bei einem vollständigen Umsatz zu Undecan möglich, bei einem vollständigen Umsatz zu Undecanol ist es nur 1 %. Eine Massenabnahme ist durch Cracking und die damit verbundene Bildung von Methan möglich. Wird das gesamte Undecanol zu Nonan umgesetzt entspricht dies einer Massenabnahme von 11 %. Bei einer Ausbeute an 20 % Nonan beträgt die Massenabnahme jedoch nur 1 %.

Der Verlauf von Umsatz und Ausbeuten über die Versuchszeit ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Zu Beginn des Versuchs sind Umsatz und Ausbeuten relativ konstant und schwanken um maximal 1,5 %. Nach etwa 26 h Versuchszeit steigen der Umsatz und die Ausbeute an Undecanol leicht an, fallen dann deutlich ab und erreichen nach ca. 48 h ihren Tiefpunkt. Dieser liegt beim Umsatz 28 % bei der Ausbeute an Undecanol sogar 45 % unter dem Anfangswert. Bei den Ausbeuten an Undecan, Nonan und Decan ist in diesem Zeitraum eher ein leichter Anstieg zu beobachten. Nach 46 Stunden Versuchszeit weist die Ausbeute an Undecan jedoch ebenfalls eine leichte Abweichung nach unten auf, wodurch sie zwischen 46 und 50 Stunden

Versuchszeit sogar unterhalb der Ausbeute an Nonan liegt. Anschließend weisen alle Qualitätsmerkmale die Tendenz auf, zu ihrem Endwert zurückzukehren, die jedoch beim Umsatz und den Ausbeuten an Undecan und Undecanol von einem Peak nach 72 Stunden Versuchszeit unterbrochen wird. Dieser fällt mit der bereits beschriebenen Abweichung in der Massenbilanz zusammen. Nach dem erwähnten Peak kehrt der Umsatz nahezu wieder zu seinem Anfangswert zurück. Die Ausbeute an Undecan liegt mit dem Endwert 9 % über dem ursprünglichen Anfangswert, Undecanol gleichzeitig um etwa den gleichen Wert darunter. Aufgrund der kurz vorher aufgetretenen Abweichung durch den Peak ist es möglich, dass die Ausbeuten sich noch weiter dem Endwert angenähert hätten. Die Ausbeute an Undecanol zeigt unter Auslassung des Peaks noch eine leichte Steigung, was ebenfalls für eine weitere Annäherung spricht. Bei der Ausbeute an Undecan ist jedoch ebenfalls eher ein Anstieg als ein Abfall zu beobachten, der allerdings weniger stark ausgeprägt ist.

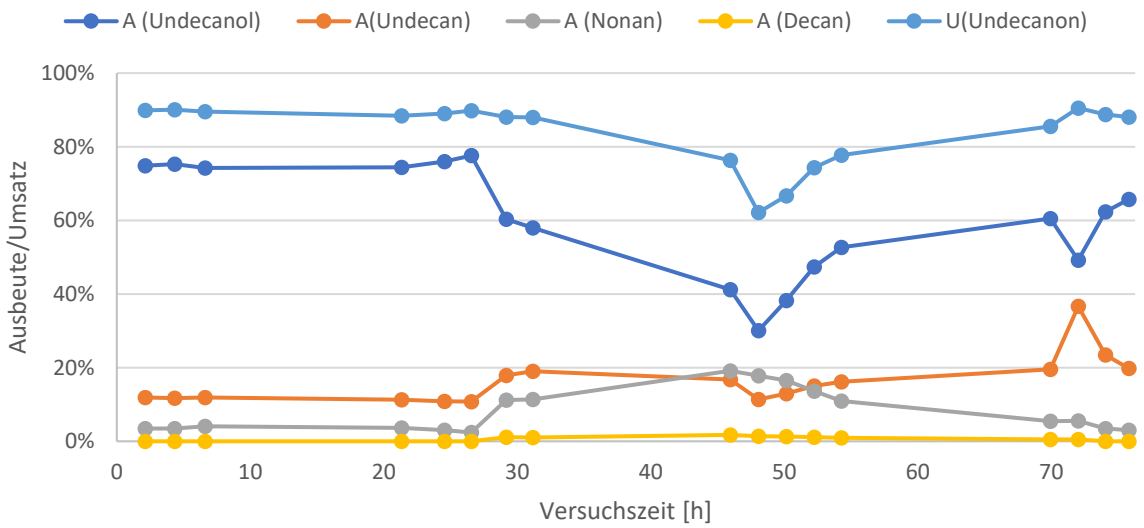


**Abbildung 4.11:** Verlauf von Umsatz und Ausbeute über die Versuchszeit des Langzeitversuchs

Unter Betrachtung von Abbildung 4.12, die den Verlauf des Purge-Stroms und der Wasserstoffkonzentration über den Langzeitversuch darstellt, wird ein deutlicher Zusammenhang zwischen Umsatz und Ausbeuten und der Wasserstoffkonzentration deutlich. Insbesondere der Umsatz und die Ausbeute an Undecanol zeigen eine starke positive Abhängigkeit, da sie mit abnehmender Wasserstoffkonzentration ebenfalls deutlich abnehmen. Für die Ausbeute an Undecan ist keine klare Abhängigkeit zu erkennen, wobei die Ausbeute am Tiefpunkt der Wasserstoffkonzentration ebenfalls abfällt. Die Ausbeuten an Nonan und Decan zeigen eher einen gegenläufigen Trend und steigen mit abnehmender Wasserstoffkonzentration an. Der Verlauf in Abbildung 4.12 lässt sich durch den Versuchsverlauf erklären. Wie bereits im letzten Versuch fiel der Purge-Strom immer wieder ab, weshalb während des Versuches mehrfach Anpassungen vorgenommen wurden. Auf diese Anpassungen wird im nächsten Absatz eingegangen und ihre Auswirkungen auf die Wasserstoffkonzentration und den Purge-Strom werden beschrieben, sodass der Verlauf von Abbildung 4.12 nachvollzogen werden kann.

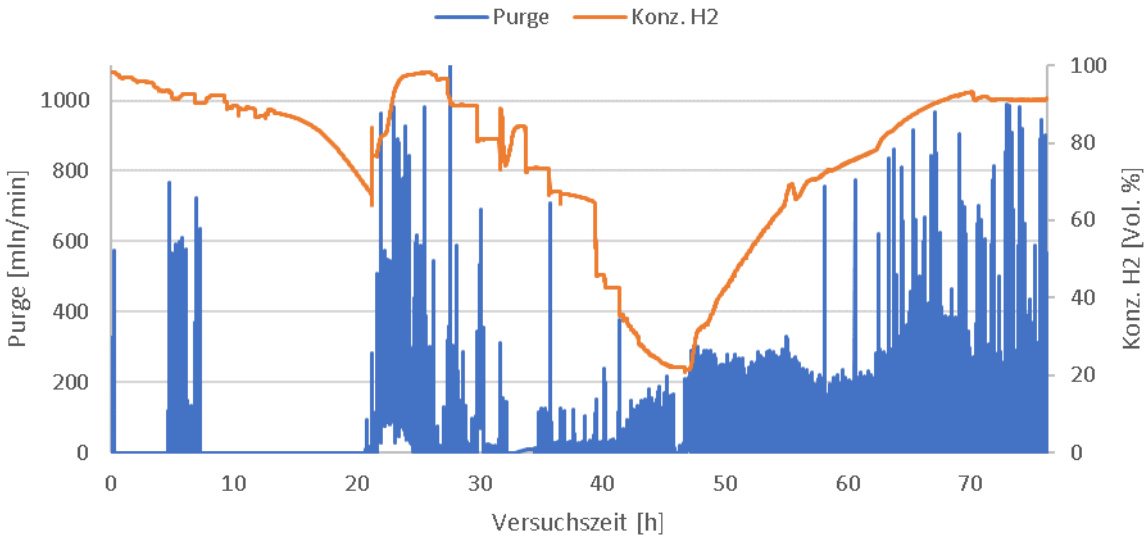


**Abbildung 4.12:** Verlauf der Konzentration an Wasserstoff (H2) und dem Purge-Volumenstrom

Entsprechend dem erläuterten Versuchsablauf wurde der Reaktor zunächst 30 min bei den Versuchsbedingungen gefahren und die Probe verworfen. Die Messung der Versuchszeit beginnt erst danach. Jedoch trat bereits hier der bekannte Druckverlust nach der manuellen Probennahme im und hinter dem Reaktor auf. Dies führte im ersten Intervall zu einem verminderten Recycle, im zweiten Intervall blieb der Purge-Strom vollständig aus. Da der Recyclingstrom nach ca. 4,5 h Versuchszeit erneut auf null zu fallen drohte, wurde der Recycle kurzzeitig ausgesetzt, bis sich wieder ein Purge-Strom einstellte. Da dies mehrfach über den Versuch geschah, sind nachstehend der Mess- und Sollwert des Recyclingstroms graphisch dargestellt. Peaks beim Messwert werden dabei durch niedrige Drücke hinter dem Reaktor verursacht, die nur für einen kurzen Moment ausreichen, um einen Recyclingstrom bereitzustellen, nicht aber um diesen zu stabilisieren. Zur Einsicht der Mittelwerte von Purge- und Recyclingstrom in den Intervallen der Probennahme sind diese in Tabelle 7.2 im Anhang hinterlegt.

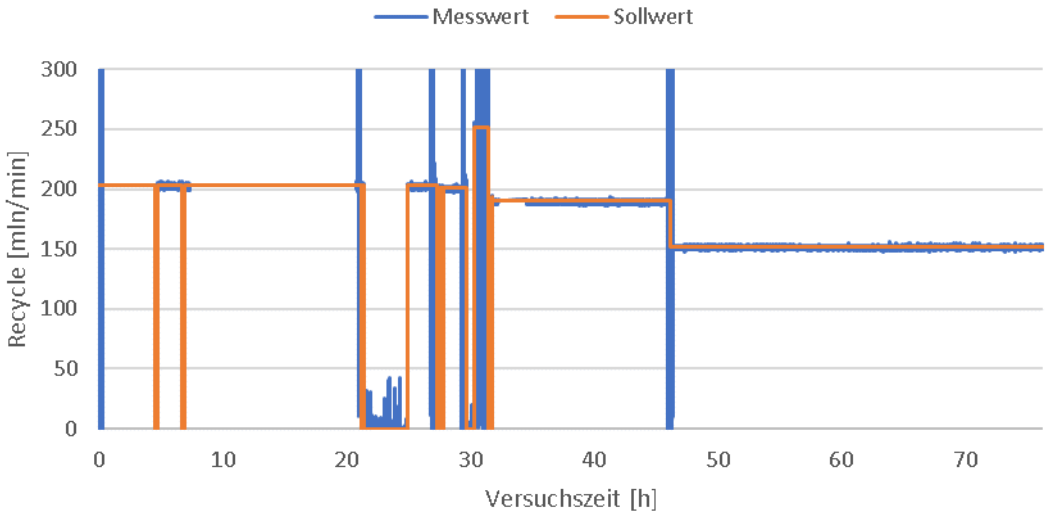


**Abbildung 4.13:** Mess- und Sollwert des Recyclingstroms über den Reaktionsverlauf

Nach dem ersten Nachtbetrieb des Reaktors, wobei auch erstmals über einen längeren Zeitraum über die Grenzstandregelung Probe abgelassen wurde, war der Vordruck am Verdichter auf unter 1 bar abgesunken. Dementsprechend war der Purge-Strom ebenfalls ausgefallen und die Wasserstoffkonzentration auf etwa 70 % zurückgegangen. Nach der letzten Probennahme am Vortag war der Vordruck noch durch Erhöhung des Makeup Stroms auf 4,5 bar angehoben worden. Der Druck hinter dem Reaktor wurde bei dieser Gelegenheit durch ein erneutes Aussetzen des Recyclingstroms ebenfalls erhöht. Als Ursache für den Druckabfall wurde ein zu weit geöffnetes Nadelventil für den Flüssigkeitsabfluss vermutet. Daher wurde zunächst lediglich der Recyclingstrom bis zu einer Versuchszeit von ca. 25 h ausgesetzt, um alle Drücke wieder zu erhöhen und den angereicherten Methangehalt im System zu reduzieren. Nach ca. 7,5 h musste dieser Vorgang erneut wiederholt werden, da der Purge-Strom wieder abgesunken war. Der Recyclingstrom wurde daher zunächst auf 201 mln/min, und nach 31 h Versuchslaufzeit auf 191 mln/min gesenkt, um den Purge-Strom dauerhaft aufrechterhalten zu können. Um einen erneuten Druckabfall über Nacht zu verhindern, wurde der Make-up-Strom um den gleichen Wert und zusätzlich um weitere 3 mln/min erhöht und auch das Nadelventil zum Ablassen der Flüssigkeit weniger weit geöffnet. Tatsächlich trat so über 15 Stunden kein Druckabfall auf. Allerdings fiel der Purge-Strom über die Nacht erneut nahezu aus (Mittelwert 8 mln/min) und die Wasserstoffkonzentration sank weiter, weshalb der Recyclingstrom weiter auf 152 mln/min reduziert wurde. Zusätzlich wurden die Proben, beginnend mit der Probe nach 48 h Versuchszeit nicht mehr vollständig abgelassen, sondern lediglich die durch die Grenzstandregelung abgelassene Probenmenge entnommen. Die dadurch einmalige Abweichung zwischen der Edukt- und Produktmenge wurde beim Berechnen des Umsatzes korrigiert. Durch das automatische Ablassen wurde das Produkt aufgrund der plötzlichen Druckänderung jeweils mit einer höheren Strömungsgeschwindigkeit abgelassen, was zu einer höheren Trübung beider Phasen führte, die auch nach längerer Standzeit nur wenig abnahm. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

**Abbildung 4.14:** Produkt nach automatischem Ablassen im Scheidetrichter

Mit den gegebenen Einstellungen konnte der Reaktor bis zum Ende des Langzeitversuchs betrieben werden, wobei auch die zuvor stark abgefallene Wasserstoffkonzentration wieder anstieg. Dies ist in Abbildung 4.12 gut sichtbar. Nach 55 h Versuchszeit musste das Edukt gewechselt werden, wobei das Spülen der HPLC-Pumpe vernachlässigt wurde. Dadurch war der geförderte Eduktstrom zu gering, was erst am nächsten Morgen bemerkt und korrigiert wurde. Der Wasserstoffverbrauch war daher in dieser Zeit etwas geringer und der Purge-Strom dementsprechend höher. Da die Wasserstoffkonzentration anschließend über sechs Stunden nahezu konstant blieb, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese tatsächlich dem angereicherten Kreislaufwert entspricht. Der Versuch wurde nach fast 76 Stunden Versuchszeit beendet. Die aufgrund der automatisierten Probennahme unterhalb des Grenzstandsensors verbliebende Produktmenge wurde als Restprobe abgelassen und der Reaktor noch eine halbe Stunde mit Gas gespült, um mögliche Probenreste ebenfalls zu entfernen.

Wie bereits bei der Erläuterung des Versuchsablaufs deutlich wurde, hat ein Herabstellen des Sollwertes für den Recyclingstrom in der Regel ein Ansteigen des Purge-Stroms zur Folge, weshalb sich dies auch in den Abbildungen wiederspielt. In Abbildung 4.12 wird zudem der Zusammenhang zwischen Wasserstoffanteil und Purge-Strom sehr deutlich. Es ist anzumerken, dass die Absolutwerte des Wasserstoffanteils hier von der Realität abweichen können, da wie bereits in Kapitel 3.3.2 erwähnt, nur eine Methankonzentration bis 13,20 Vol. % aufgenommen werden kann und der Wasserstoffwert durch den Methanwert korrigiert wird. Die Tendenz ist an dieser Stelle aber ausreichend. Wird kein Anteil des Gases aus dem System verworfen, können sich Verunreinigungen unbegrenzt anreichern und der Wasserstoffanteil sinkt sehr weit ab. Der Tiefpunkt ist etwa bei 48 h zu finden, wo der Recyclingstrom reduziert und Purge-Strom so erhöht wurde. In beiden Graphen wird deutlich, dass das System danach einen stabilen Zustand erreicht. In Abbildung 4.13 sind nur noch minimale Schwankungen und in Abbildung 4.12 ein durchgehender Purge-Strom zu beobachten. Auch die Wasserstoffkonzentration läuft gegen einen stabilen Grenzwert.

### 4.2.3 Versuchsplan

Entsprechend den Erläuterungen in Kapitel 3.3.4 wurde im Anschluss an den Langzeitversuch ein Versuchsplan durchgeführt. Dabei wurden die Einflüsse von Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Wasserstoffüberschuss auf die Reaktion untersucht. Auf Grundlage des vorherigen Kapitels wurde der Versuch zudem mit variierenden Recyclinganteilen abhängig vom Wasserstoffüberschuss durchgeführt. Für eine bessere Übersicht im Kapitel werden Versuchsnummern verwendet, deren Zuordnung in Tabelle 4.5 dargestellt ist. Die unterschiedlichen Temperaturen werden im Text durch nachgestellte Zahlen unterschieden, wobei 1.1 dem ersten Versuch bei 240 und 1.5 bei 280 °C entspricht.

**Tabelle 4.5:** Parameter Versuchsplan

| Versuch | Druck [bar] | Stöchiometrischer Überschuss [-fach] | Raumgeschwindigkeit [$h^{-1}$] | Anteil Recycling [%] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 42,5 | 2,5 | 20 | 57,5 |
| 2 | 35,0 | 4,0 | 30 | 75,0 |
| 3 | 35,0 | 4,0 | 10 | 75,0 |
| 4 | 50,0 | 4,0 | 30 | 75,0 |
| 5 | 50,0 | 4,0 | 10 | 75,0 |
| 6 | 42,5 | 2,5 | 20 | 57,5 |
| 7 | 35,0 | 1,0 | 30 | 40,0 |
| 8 | 35,0 | 1,0 | 10 | 40,0 |
| 9 | 50,0 | 1,0 | 30 | 40,0 |
| 10 | 50,0 | 1,0 | 10 | 40,0 |
| 11 | 42,5 | 2,5 | 20 | 57,5 |

Wie auch im vorherigen Versuch wurde aus den ausgewogenen Edukt- und Produktmassen eine Massenbilanz erstellt, die in Abbildung 4.15 dargestellt ist. Dabei ist der Versuch bei 240 °C jeweils mit der entsprechenden Versuchsnummer gekennzeichnet. Darauf folgen vier weitere Versuche, die bei sonst gleichen Bedingungen mit einer jeweils 10 °C höheren Temperatur durchgeführt wurden. Eine deutliche Abweichung zwischen Edukt- und Produktmassen ist lediglich bei den Versuchen 1.2, 1.3 und 1.5 zu sehen, wo eine maximale Abweichung von 14,3 % auftritt. Bei der Interpretation dieses Ergebnisses ist zu beachten, dass es sich nicht wie im vorherigen Kapitel um eine lückenlose Massenaufnahme handelt, sondern dass zwischen den einzelnen Versuchen jeweils eine 30-minütige Probe zum Spülen der Anlage entnommen und nicht gewogen wurde.

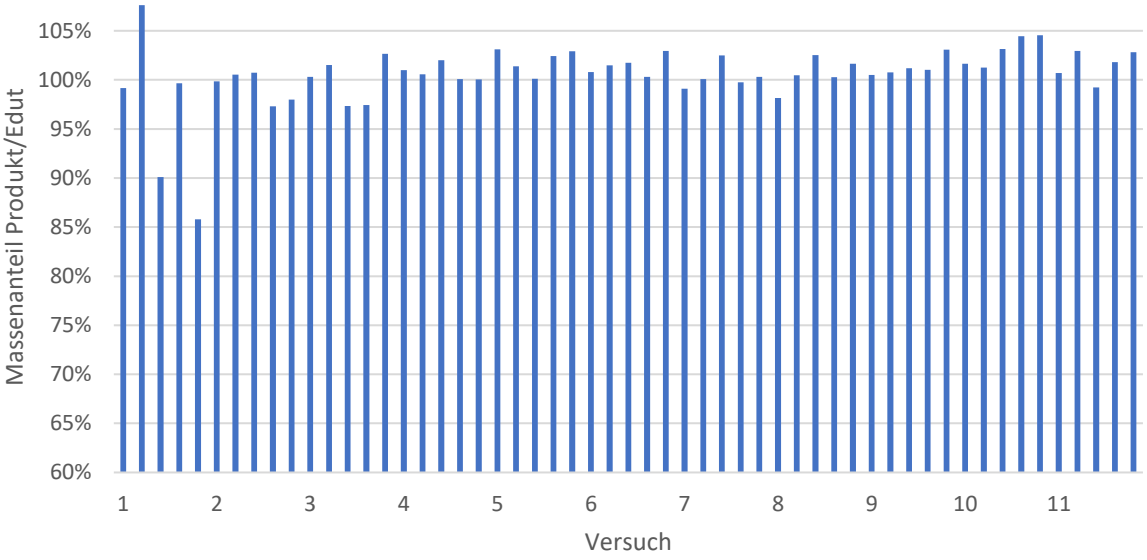


**Abbildung 4.15:** Massenbilanz Versuchsplan

Wegen der hohen Zahl der Versuchsergebnisse wird die Tabelle mit den berechneten Umsätzen und Ausbeuten im Anhang dargestellt. An dieser Stelle werden die Ergebnisse von vier Versuchen grafisch aufgezeigt, um die Einflüsse der Parameter stellvertretend daran zu erläutern. Es wird dabei ausgehend von Versuch 5 in Abbildung 4.16 jeder Parameter einzeln variiert. Versuch 5 wurde bei 50 bar, 4-fach Wasserstoffüberschuss und einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$ durchgeführt. Durch die Darstellung aller Temperaturen ist schon bei der Betrachtung dieses einzelnen Versuchs deutlich zu erkennen, dass die Ausbeute an Undecan mit steigender Temperatur zunimmt und gleichzeitig die Ausbeute an Undecanol abnimmt. Die beste Ausbeute an Undecan wird mit 76,6 % bei 280 °C erreicht. Dies entspricht auch dem Maximalwert über den gesamten Versuchsplan. Ein eindeutiger Zusammenhang für den Umsatz oder die Ausbeute an Nonan mit der Temperatur ist nicht eindeutig sichtbar.

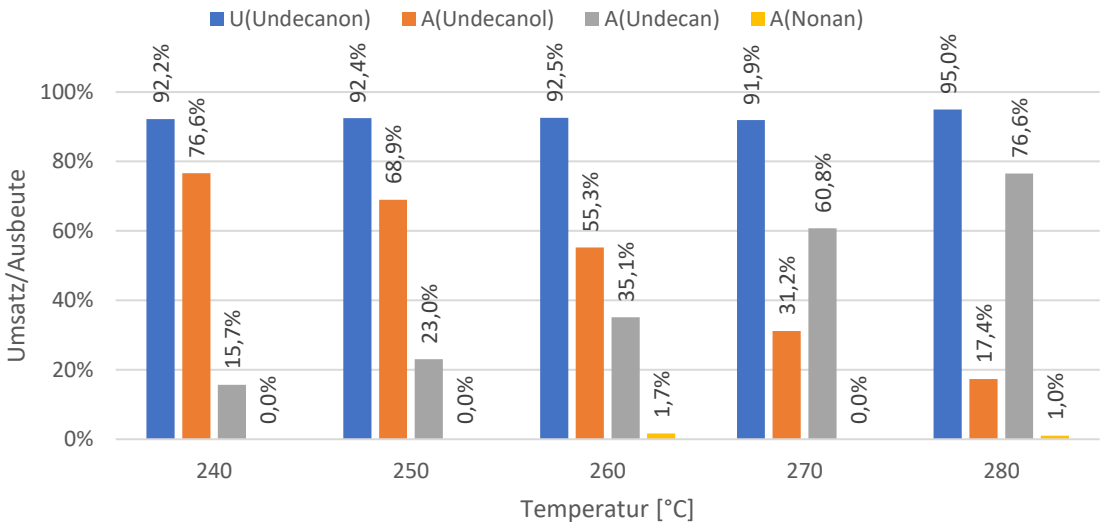


**Abbildung 4.16:** Versuch 5: 50 bar, 4-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 10 $h^{-1}$

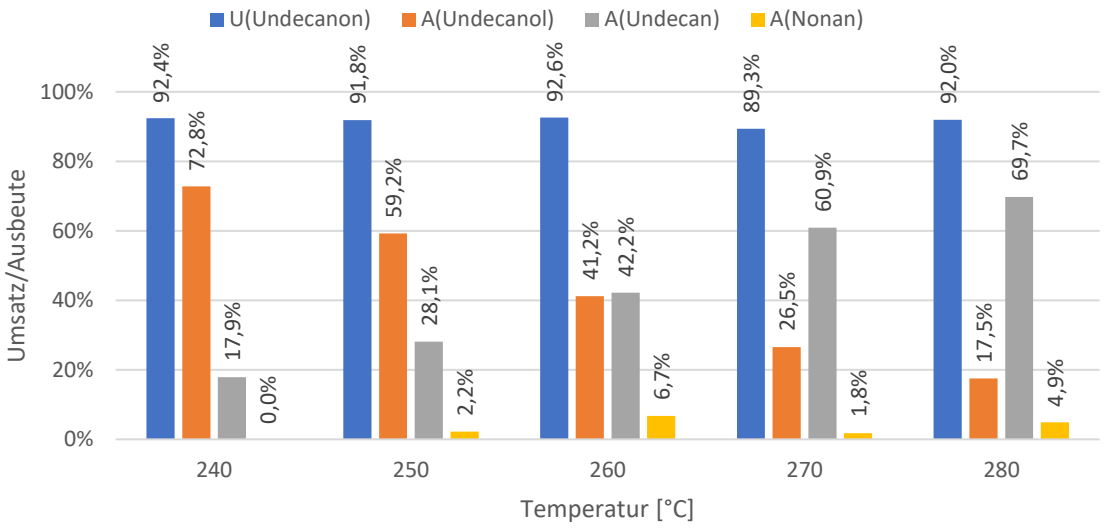


**Abbildung 4.17:** Versuch 3: 35 bar, 4-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 10 $h^{-1}$

Für die Ergebnisse in Abbildung 4.17 wurde im Vergleich zu Abbildung 4.16 der Druck von 50 auf 35 bar variiert. Der niedrigere Druck wirkt sich dabei vor allem auf die Ausbeute an Undecanol negativ aus, die bis zu 14 % niedriger ist. Auch auf den Umsatz ist der Einfluss des niedrigeren Druckes negativ, auf die Ausbeute an Nonan, jedoch positiv. Lediglich bei der Ausbeute an Undecan ist kein eindeutiger Einfluss erkennbar. Die Ausbeuten für 240 bis 270 °C sind bei 35 bar, die für 280 °C jedoch bei 50 bar höher.

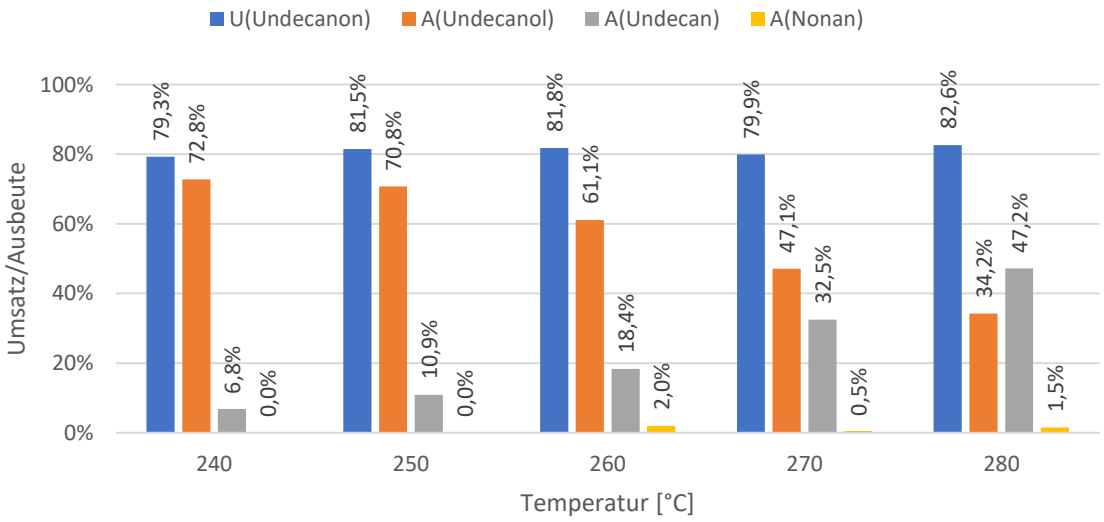


**Abbildung 4.18:** Versuch 4: 50 bar, 4-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 30 $h^{-1}$

Abbildung 4.18 zeigt gegenüber Abbildung 4.16 eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit von 10 auf 30 $h^{-1}$. Dadurch ist eine Erniedrigung des Umsatzes und der Ausbeute an Undecan zu beobachten, was für einen negativen Einfluss des Faktors auf diese Qualitätsmerkmale spricht. Bei der Ausbeute an Nonan ist für höhere Temperaturen ein positiver Einfluss zu beobachten. Der Einfluss auf die Ausbeute an Undecanol ist nicht vollständig eindeutig, wobei er aber ebenfalls eher positiv zu sein scheint.

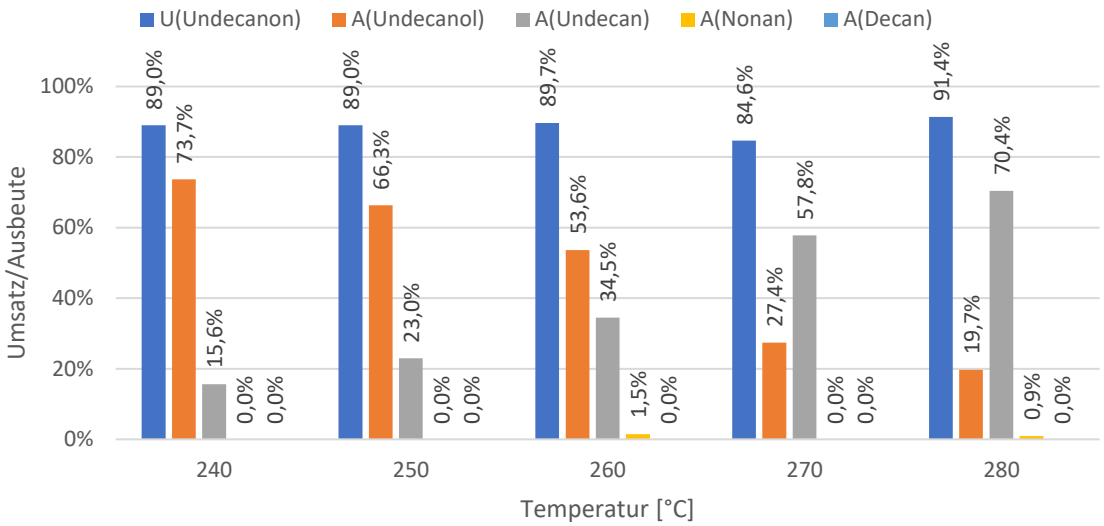


**Abbildung 4.19:** Versuch 10: 50 bar, 1-fach Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 10 $h^{-1}$

Zuletzt wurde in Abbildung 4.19 der Wasserstoffüberschuss gegenüber Abbildung 4.16 von einem 4- zu einem 1-fachen Überschuss erniedrigt. Dabei ist ein positiver Einfluss eines hohen Wasserstoffüberschusses auf den Umsatz und die Ausbeuten an Undecan und Nonan zu beobachten. Besonders stark ist der Einfluss mit einer Erhöhung von bis zu 7,3 % auf den Umsatz. Der Einfluss auf die Ausbeute an Undecanol lässt sich nicht eindeutig zuordnen.

Um die Signifikanz der erläuterten Einflüsse der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale untersuchen zu können, wurde eine statistische Auswertung der Ergebnisse gemäß Kapitel 2.4 durchgeführt. Die Auswertung wurde mit der Programmiersprache R in Jupyterhub erstellt und ist der Arbeit als externer Anhang beigelegt. Dabei wurde zunächst eine Korrelationsmatrix der Faktoren erstellt, die in Abbildung 4.20 dargestellt ist. Dabei liegen nahezu keine Korrelationen zwischen den Faktoren vor. Die größten Korrelationskoeffizienten liegen bei ± 0,02, die der Temperatur mit den anderen Faktoren sogar nur bei ± 0,01. Die in der Abbildung dargestellten Punkte sind daher in allen Feldern außerhalb der Hauptdiagonalen sehr klein und nur schwach farbig.

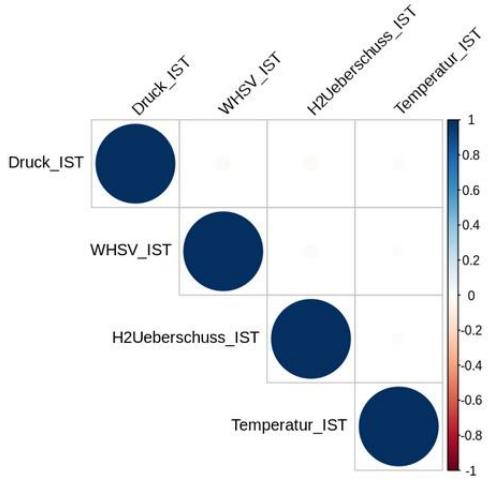


**Abbildung 4.20:** Korrelationsmatrix Versuchsplan

Im Anschluss an die Korrelationsmatrix wurden Modelle gesucht, um die einzelnen Qualitätsmerkmale quantitativ zu beschreiben. Dabei wurden jeweils ein lineares Modell mit und ohne Wechselwirkungen sowie ein quadratisches Modell untersucht. Die Modelle wurden anhand des adjustierten Bestimmtheitsmaßes, des F-Wertes und der Freiheitsgrade in ihrer Güte verglichen, um für jedes Qualitätsmerkmal das beste Beschreibungsmodell zu finden. Anschließend wurde das gefundene Modell um die Effekte reduziert, deren p-Wert größer als 0,05 war, da diese Effekte mit hoher Wahrscheinlichkeit keinen Einfluss auf das Qualitätsmerkmal haben. Abbildung 4.21 zeigt beispielhaft die Erstellung und Auswertung des bereits reduzierten linearen Modells anhand der Ausbeute an Undecan. Dabei sind in einer Tabelle alle Teile der Gleichung aufgeführt. In der ersten Spalte steht der untersuchte Faktor, dessen Vorfaktor in der zweiten Spalte angegeben ist. Die dritte Spalte zeigt die empirische Standardabweichung des Vorfaktors und die letzte Spalte den p-Wert an, der bei allen dargestellten Werten mindestens unter 0,01, in der Regel aber sogar unter 0,001 liegt. Werte, an denen die Güte der Modelle miteinander verglichen werden kann, finden sich unterhalb der Tabelle. Das adjustierte Bestimmtheitsmaß ist beim quadratischen Modell um 2,4 % besser, jedoch hat das lineare Modell mehr Freiheitsgrade und einen höheren F-Wert. Da somit keine signifikante Verbesserung beim quadratischen Modell vorliegt, wird auf ein komplizierteres Modell verzichtet.

```
Call:
lm(formula = Ausbeute_Undecan ~ (WHSV + T))

Residuals:
      Min        1Q    Median        3Q       Max
-0.117803 -0.047758 -0.000803  0.033397  0.125672

Coefficients:
             Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -2.6473945  0.1600927 -16.537  < 2e-16 ***
WHSV        -0.0093214  0.0010025  -9.298 1.01e-12 ***
T            0.0120740  0.0006092  19.819  < 2e-16 ***
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 0.06417 on 53 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9014,    Adjusted R-squared:  0.8977
F-statistic: 242.4 on 2 and 53 DF,  p-value: < 2.2e-16
```

**Abbildung 4.21:** Reduziertes lineares Modell der Ausbeute an Undecan in Jupyterhub

Alle beschreibenden Gleichungen für die Qualitätsmerkmale inklusive der Fehler für die einzelnen Faktoren sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Unterhalb des jeweiligen Qualitätsmerkmals ist das adjustierte Bestimmtheitsmaß angegeben. Für die letzten beiden Qualitätsmerkmale ist anhand dessen die Gleichung als nur bedingt geeignet anzusehen. Mögliche Gründe für die geringe Güte beider Modellgleichungen sind im nächsten Kapitel zu diskutieren.

**Tabelle 4.6:** Modellgleichungen Versuchsplan

| | Konstante | p | T | WHSV | H2 |
|---|---|---|---|---|---|
| U | 0,8013 | +0,0026 | | -0,0070 | 0,0244 |
| $R_{adj}$=84,38 % | Δ ± 0,0298 | Δ ± 0,0006 | | Δ ± 0,0005 | Δ ± 0,0031 |
| $A_{Undecanol}$ | 3,7212 | +0,0026 | -0,0130 | +0,0026 | |
| $R_{adj}$=90,61 % | Δ ± 0,1630 | Δ ± 0,0013 | Δ ± 0,0006 | Δ ± 0,0010 | |
| $A_{Undecan}$ | -2,6474 | | +0,0121 | -0,0093 | |
| $R_{adj}$=89,77 % | Δ ± 0,1601 | | Δ ± 0,0006 | Δ ± 0,0010 | |
| $A_{Nonan}$ | -0,1278 | -0,0017 | +0,0008 | | |
| $R_{adj}$=41,71 % | Δ ± 0,0486 | Δ ± 0,0004 | Δ ± 0,0002 | | |
| $A_{Decan}$ | -0,0125 | -0,0001 | +0,0001 | | |
| $R_{adj}$=24,44 % | Δ ± 0,0050 | Δ ± 0,00004 | Δ ± 0,00002 | | |

Die in der Tabelle dargestellten Einflüsse der Faktoren decken sich weitgehend mit den bereits zu Beginn des Kapitels beschriebenen Beobachtungen. Auffällig ist der Einfluss des Wasserstoffüberschusses, der nur den Umsatz positiv zu beeinflussen scheint. Auf die Ausbeuten hat er keinen signifikanten Einfluss. Stattdessen erreichen einige Einflüsse, die in den Abbildungen zunächst nicht signifikant erschienen, bei Beachtung aller durchgeführten Versuche Signifikanz. Dazu gehören der Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an Nonan und der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Ausbeute an Undecanol. Zudem wurden hier die Einflüsse auf die Ausbeute an Decan untersucht, die in den Abbildungen aufgrund der geringen Werte nicht aufgeführt wurde. Wegen des geringen Bestimmtheitsmaßes können die Einflüsse auch hier nicht als gesichert angesehen werden. Durch die Übereinstimmung bei den Ausbeuten an Nonan und Decan werden die Einflüsse dennoch zunächst als realistisch bewertet.

Auch bei diesem Versuch wurde während der manuellen Probennahme ein Druckabfall im und hinter dem Reaktor beobachtet. Insbesondere bei einem einfachen Wasserstoffüberschuss, der teilweise zu geringen Strömen bis zu 100 mln/min führte, dauerte es sehr lange, bis sich wieder ein Purge-Strom einstellte. Der Recyclingstrom wurde daher für diese Zeit ausgesetzt. Nur so war es möglich, realistische Werte für die Methankonzentration zu erhalten. Zur Berechnung der mittleren Durchflüsse wurde daher eine versuchsabhängige Zeit zu Beginn und am Ende des Versuchs weggelassen und nur der mittlere Zeitraum berücksichtigt, in dem Purge- und Recycling-Strom stabil waren. Es ist zudem anzumerken, dass bei vier Versuchen der Recyclingstrom zu spät oder gar nicht eingestellt wurde, weshalb der Mess- vom Sollwert abweicht. Eine vollständige Tabelle mit den mittleren Durchflussmengen für Purge und Recycle sowie den maximalen Methankonzentrationen der Versuche befindet sich im Anhang. Insgesamt sind stabile Purge-Ströme zu beobachten. Der durchschnittliche Purge-Strom fiel nur einmal unter 10 und weitere sechs Mal unter 20 mln/min. Die niedrigen Ströme traten alle

bei einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$ und 270 oder 280 °C auf, wo die absoluten Wasserstoffströme ohnehin niedrig und die Wasserstoffverbräuche hoch waren. Die Methankonzentration erreichte so nur bei drei Versuchen den Grenzwert des Messgerätes von 13,2 Vol.%, wobei dies zweimal beim ersten Durchlauf des Mittelpunktversuchs auftrat. In den weiteren Durchgängen trat die Erhöhung nicht mehr auf. Der Einfluss der Methankonzentration auf den Wasserstoffüberschuss ist in der nachstehenden Abbildung dargestellt. Die blauen Balken stellen dabei den Wasserstoff-überschuss dar, wobei dieser nie um mehr als 0,3-fachen Überschuss bzw. 13,1 % sank.

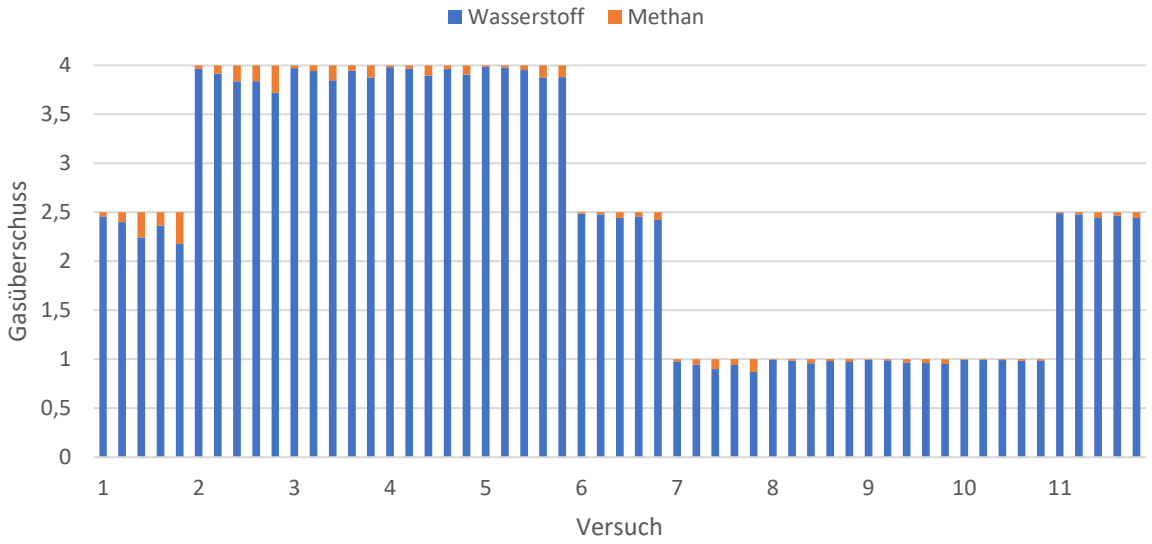


**Abbildung 4.22:** Tatsächlicher Wasserstoffüberschuss Versuchsplan

Abschließend sollen anhand des dreifach durchgeführten Mittelpunktversuches die Reproduzierbarkeit der Versuche und eine eventuelle Veränderung der Katalysatoraktivität untersucht werden. In Abbildung 4.23 sind daher für diese Versuche die Mittelwerte mit den Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt. Die geringste Abweichung zeigt sich beim Umsatz mit einer maximalen absoluten Standardabweichung von 3,5 % und einer relativen Standardabweichung von 4 %. Die höchste absolute Standardabweichung tritt mit 8,9 % bei der Ausbeute an Undecan und 270 °C auf. Die höchste relative Abweichung liegt jedoch aufgrund des geringen Absolutwertes von 0,28 % mit 173,2 % bei der Ausbeute an Nonan und 240 °C. Tendenziell ist bei den Ausbeuten eine Steigung der absoluten Standardabweichung mit der Temperatur zu beobachten, wobei die Standardabweichung bei 280 °C zum Teil wieder niedriger ist. Aufgrund der gewählten Darstellung wurde die Ausbeute an Decan im Diagramm nicht aufgeführt. Bei 240 bis 260 °C war die Ausbeute an Decan bei allen drei Versuchen jeweils Null. Bei 270 und 280 °C wurde bei einigen aber jeweils nicht bei allen Versuchen Decan gebildet. Aufgrund der geringen Mittelwerte von 0,2 % und 0,5 % Ausbeute fallen Abweichungen stark ins Gewicht, sodass relative Standardabweichungen von 173 und 113 % auftreten. Dies deckt sich mit dem geringen Bestimmtheitsmaß der Modellgleichung, die ebenfalls für eine geringe Reproduzierbarkeit spricht.

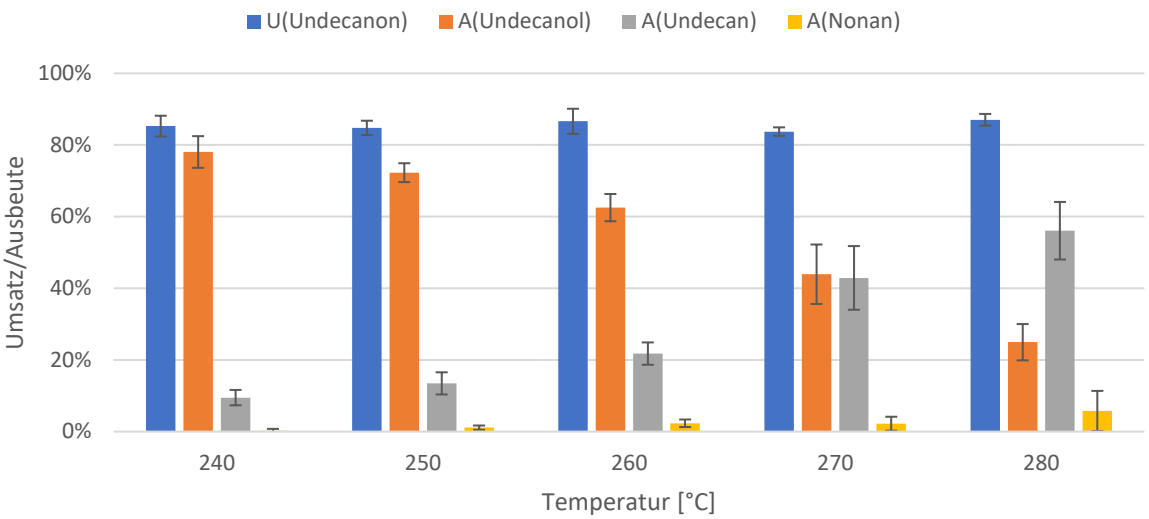


**Abbildung 4.23:** Mittelwert und Standardabweichung der Mittelpunktversuche (42,5 bar, 2,5-facher Wasserstoffüberschuss, Raumgeschwindigkeit 20 $h^{-1}$)

Um zu erkennen, ob die Qualitätsmerkmale jeweils eine Korrelation mit der Katalysatorlaufzeit aufweisen, sind diese für die Versuche bei 260 °C in Abbildung 4.24 gegeneinander aufgetragen. Es ist eine leicht steigende Tendenz für den Umsatz und die Ausbeuten an Undecan und Nonan zu erkennen. Die Ausbeute an Undecanol folgt einem gegenläufigen Verlauf, wobei die Punkte etwas schlechter durch die lineare Trendlinie beschreibbar sind.

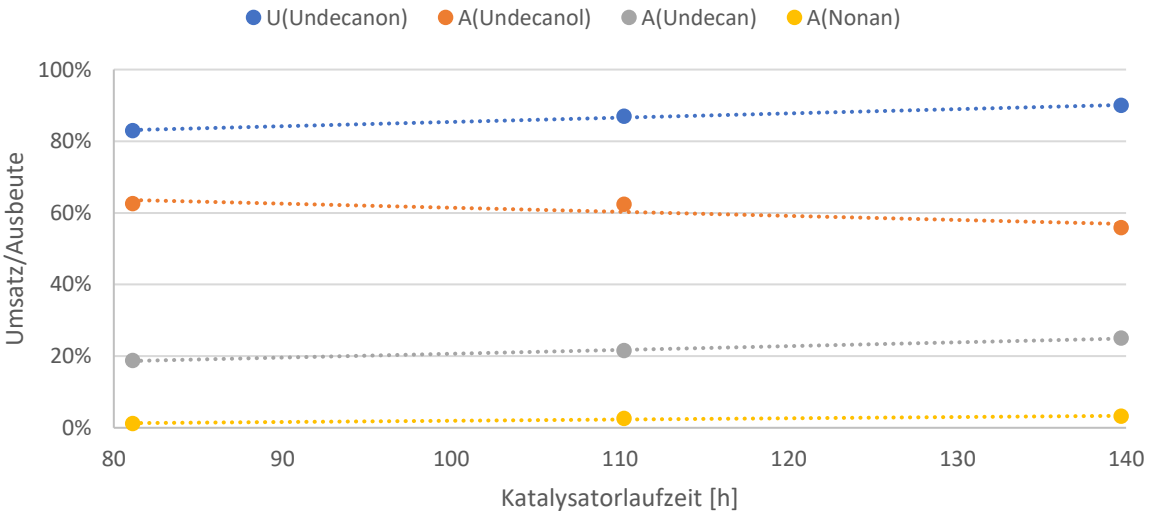


**Abbildung 4.24:** Mittelpunktversuche bei 260 °C

Um die Korrelation der Parameter zu quantifizieren, wurde diese mit Hilfe der Pearson-Korrelation r nach Gleichung ( 11 ) untersucht. Dabei steht t für die Katalysatorlaufzeit und y für das Qualitätsmerkmal [37].

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n_r}(t_i - \bar{t})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n_r}(t_i - \bar{t})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n_r}(y_i - \bar{y})^2}} \qquad (11)$$

Mit der Gleichung wird untersucht, ob eine lineare Korrelation vorliegt, wobei 1 für eine perfekte positive und -1 für eine perfekte negative Korrelation steht. Die berechneten Korrelationskoeffizienten sind abhängig von der Versuchstemperatur in Tabelle 4.7 dargestellt.

**Tabelle 4.7:** Korrelationskoeffizienten Versuchsplan

| Temperatur [°C] | U | $A_{Undecanol}$ | $A_{Undecan}$ | $A_{Nonan}$ |
|---|---|---|---|---|
| 240 | -0,85 | -0,84 | 0,97 | -0,87 |
| 250 | -0,13 | -0,88 | 0,99 | -0,87 |
| 260 | 1,00 | -0,88 | 1,00 | 0,97 |
| 270 | -0,90 | -0,91 | 0,94 | -0,91 |
| 280 | -0,56 | -0,53 | 0,95 | -0,91 |

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ausbeute an Undecan innerhalb der einzelnen Versuchstemperaturen linear mit der Katalysatorlaufzeit ansteigt. Gleichzeitig scheint die Ausbeute an Undecanol abzunehmen, auch wenn die Korrelationskoeffizienten niedriger sind und die Korrelation daher entweder nicht linear oder nicht eindeutig ist. Für den Umsatz und die Nonan-Ausbeute ist der Trend weniger eindeutig, da die dargestellten Versuche bei 260 °C einen gegenläufigen Trend zu den anderen Versuchen aufweisen. Daher sind beide Qualitätsmerkmale in Abbildung 4.25 für 270 °C erneut gegen die Katalysatorlaufzeit aufgetragen. Dabei ist jeweils eine Abnahme mit steigender Katalysatorlaufzeit sichtbar. Unter Auslassen des Versuches bei 260 °C stimmt dies unter Betrachtung der Korrelationskoeffizienten mit den anderen Versuchen überein. Für den Umsatz liegt für 250 °C jedoch ebenfalls nur eine geringe Korrelation vor. Bei der letztendlichen Bewertung der Korrelationskoeffizienten muss beachtet werden, dass unter Einbeziehung der p-Werte lediglich der Umsatz und die Ausbeute an Undecan bei 260 °C eine statistische Signifikanz aufweisen. Dies kann jedoch auch mit der geringen Versuchszahl zusammenhängen, die in die Berechnung mit einbezogen wird.

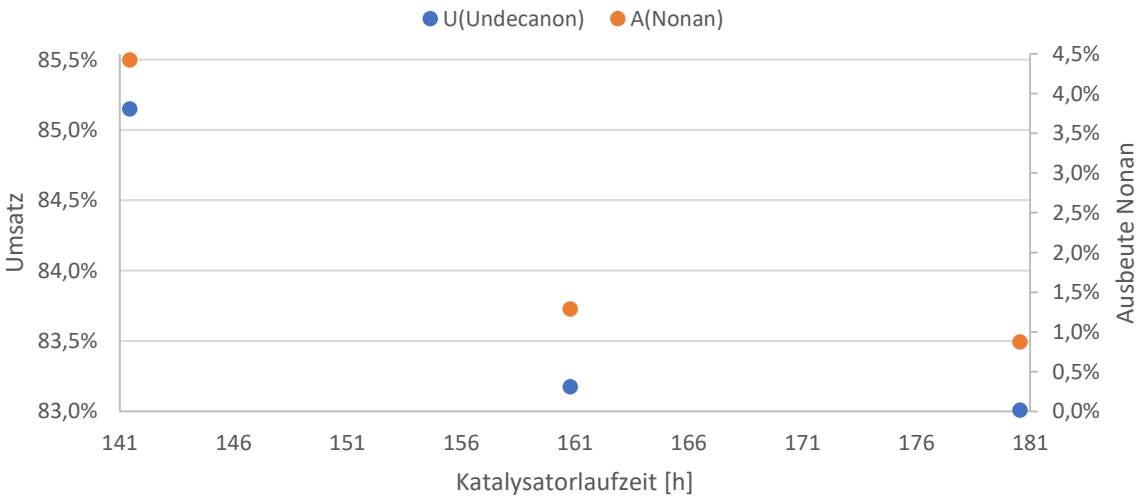


**Abbildung 4.25:** Umsatz und Nonan-Ausbeute bei Mittelpunktversuchen bei 270 °C

### 4.2.4 Diskussion

Während der Versuche zur HDO von 2-Undecanon konnte der Betrieb der Anlage weiter optimiert werden. Nach mehrmaliger Anpassung des Recyclinganteils an den Wasserstoffverbrauch der Reaktion im Langzeitversuch gelang es, einen kontinuierlichen Purge-Strom zu gewährleisten und diesen auch während des Versuchsplans aufrecht zu erhalten. Geringe Purge-Ströme waren hier i.d.R. auf kleine Gesamtwasserstoffströme zurückzuführen. Zur Berechnung des Reyclingstroms wurde dabei der maximal mögliche Wasserstoffverbrauch anhand der Moleküle berechnet und mit einem Zuschlag von 6 % vom Gesamtwasserstoffstrom abgezogen. Bei hohen Temperaturen und damit hohen Umsätzen führte dies bei einigen Versuchen zu mittleren Purge-Strömen zwischen 10 und 15 mln/min, so dass bei einer weiteren Verringerung der Raumgeschwindigkeit oder einer Erhöhung von Umsatz und Ausbeuten ggf. noch ein höherer Überschuss sinnvoll sein kann. Die Anpassung ergänzt die in Kapitel 4.1.2 simulierte Anreicherung von Verunreinigungen im Recyclingstrom um das Verhalten des Gasstroms mit HDO.

Zusätzlich zu den eigentlichen Recycling- und Makeup-Strömen, die in Summe den Eingangsstrom zum Reaktor und auch zum Verdichter ergaben, wurde beim Langzeitversuch eine Erhöhung des Makeup-Stroms um 3 mln/min vorgenommen. Dies entspricht somit einem leicht höheren Ein- als Ausgangsstrom in den Verdichter, führte aber nicht zu einer Erhöhung des Vordrucks. Es wird davon ausgegangen, dass dies auf Ungenauigkeiten der MFCs zurückzuführen ist, die entsprechend Tabelle 4.1 Abweichungen von bis zu 4 mln/min haben können. Beim Recycling-MFC kann diese Abweichung zudem noch größer sein, da dieser auf eine Mischung aus 99,9 % Wasserstoff und 0,1 % Methan kalibriert wurde. Bei einer hohen Anreicherung von Methan, wie sie in der Mitte des Langzeitversuches auftrat, können also Abweichungen in der Genauigkeit der Regelung auftreten.

Sowohl beim Langzeitversuch als auch beim Versuchsplan wurde eine Massenbilanz durchgeführt, wobei beim Langzeitversuch eine Massenkonstanz und beim Versuchsplan Massenzu- und auch -abnahmen registriert wurden. Da bei der Durchführung des Versuchsplans die Massenbilanzierung nicht kontinuierlich erfolgte, sondern die Anlage zwischen den Versuchen jeweils 30 min ohne Massenbilanzierung gefahren wurde, soll dies hier nicht diskutiert werden. Da der Reaktor nicht einsehbar ist, kann immer ein Teil des Produktes im Reaktor verbleiben und nicht mitgewogen werden bzw. verbliebendes Produkt eine spätere Wägung verfälschen. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 erläutert, bedingt die HDO eine Massenzunahme. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die Zunahme im Langzeitversuch durch die Nebenreaktion zur Bildung von Nonan und Decan kompensiert wurde. Dies ist vor allem bei den hohen Ausbeuten in der Mitte des Langzeitversuchs als realistisch zu bewerten.

Zu diskutieren ist zudem die Art der auftretenden Nebenprodukte. Es zeigt sich eine deutliche Bevorzugung von Nonan gegenüber Decan, obwohl grundsätzlich beide Produkte durch eine Spaltung bei der in Kapitel 2.1.1 bereits beschriebenen Keto-Enol-Tautomerie entstehen. Diese ist in Abbildung 4.26 erneut dargestellt. In der Mitte befindet sich dabei das Edukt 2-Undecanon. Verschiebt sich die Doppelbindung nach rechts, wird Ethan abgespalten und Nonan als Nebenprodukt gebildet. Bei einer Verschiebung der Doppelbindung nach links wird Methan abgespalten und Decan als Nebenprodukt gebildet. Die Abspaltung erfolgt dabei jeweils durch Hydrocracking an der Doppelbindung. Da im vorherigen Kapitel für Nonan und Decan ähnliche Einflüsse durch Druck und Temperatur identifiziert wurden, ist davon auszugehen, dass die Bevorzugung der Bildung von Nonan durch die sterischen Verhältnisse am Nickelkatalysator begründet ist.

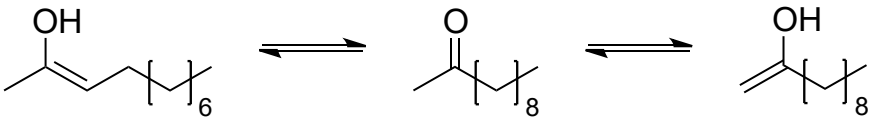


**Abbildung 4.26:** Keto-Enol Tautomerie von 2-Undecanon, nach [12]

Bevor die Einflüsse der einzelnen Faktoren auf die Qualitätsmerkmale diskutiert werden können, soll zunächst die Reproduzierbarkeit der Versuche genauer betrachtet werden. Unterschiedliche Ergebnisse bei gleicher Parametereinstellung wurden in Abbildung 4.23 und den nachfolgenden Abbildungen bereits dargestellt. Unter Berücksichtigung der ebenfalls berechneten Pearson-Korrelation ist ein deutlicher Trend erkennbar, wonach die Ausbeute an Undecan mit steigender Katalysatorlaufzeit zunimmt und gleichzeitig die Ausbeute an Undecanol abnimmt. Dies entspricht einer höheren Ausbeute bei der eigentlichen HDO-Reaktion, für die der Katalysator ausgelegt ist. Es ist daher davon auszugehen, dass keine Deaktivierung des Katalysators stattfindet, wie anfangs vermutet, sondern vielmehr eine Aktivierung. Der Katalysator wurde bereits voraktiviert geliefert und daher vor Durchführung der Versuche nicht erneut aktiviert. Nickelkatalysatoren werden zur Aktivierung üblicherweise auf bis zu 400 °C erhitzt und das enthaltene Nickeloxid währenddessen mit Wasserstoff reduziert [1]. Dies ähnelt den Bedingungen der Versuche, auch wenn die Temperatur etwas niedriger ist. Es wird daher angenommen, dass diese Reduktion während der Reaktionen stattgefunden hat. Dies stimmt auch mit dem stärkeren Anstieg der Aktivität bei höheren Temperaturen überein, wie er in der Versuchsanordnung beobachtet wurde. Um den Einfluss einer Änderung der Katalysatoraktivität zu verringern, sollte bei Wiederholungsversuchen mit dem gleichen Katalysator trotz Voraktivierung eine erneute Aktivierung durchgeführt werden. Die Einflüsse auf den Umsatz und die Ausbeute an Nonan waren nicht vollständig eindeutig, wobei die Ursache an dieser Stelle nicht klar festgemacht werden kann. Möglicherweise besteht kein Zusammenhang mit der Katalysatorlaufzeit und -aktivität, da der Umsatz ohnehin hoch ist und die Reaktion zu Nonan nur eine Nebenreaktion darstellt.

Als letzter Punkt wird der Einfluss der Faktoren Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Wasserstoffüberschuss auf die Qualitätsmerkmale diskutiert. Aufgrund der geringen Modellgüte für die Ausbeute an Decan wird sie hier nicht in die Diskussion einbezogen. Da es sich wie bei Nonan um ein Nebenprodukt handelt und auch gleiche Effekte von Druck und Temperatur festgestellt wurden, wird davon ausgegangen, dass beide Ausbeuten durch ähnliche Faktoren bestimmt werden. Die geringe Güte der Modelle kann dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die geringeren Ausbeuten und damit verbundenen größeren relativen Fehler zurückgeführt werden. Eine Übersicht, über die im Versuchsplan aufgetretenen positiven und negativen Effekte ist in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

**Tabelle 4.8:** Zusammenfassung der Einflüsse der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale beim Versuchsplan

| | p | T | WHSV | H2 |
|---|---|---|---|---|
| U | + | 0 | - | + |
| $A_{Undecanol}$ | + | - | + | 0 |
| $A_{Undecan}$ | 0 | + | - | 0 |
| $A_{Nonan}$ | - | + | 0 | 0 |

Besonders kritisch zu bewerten sind die Einflüsse des Wasserstoffüberschusses. Bei einigen Versuchen wurde Methan im Kreislauf angereichert, wodurch der Wasserstoffüberschuss reduziert wurde. Dieser Einfluss wurde jedoch im letzten Kapitel bereits berechnet, wobei eine maximale Abweichung von 13,1 % festgestellt wurde. Auch wenn diese Größenordnung nicht völlig vernachlässigt werden kann, ändert die Berücksichtigung dieser korrigierten Wasserstoffüberschüsse die statistische Auswertung nicht. Es ist jedoch anzumerken, dass die bereits diskutierte Erhöhung der Katalysatoraktivität mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls einen Teil des Wasserstoffs verbraucht. Zudem erzeugt die Zunahme der Katalysatoraktivität mit der Laufzeit durch das Design des Versuchsplans einen gegenläufigen Effekt zum erwarteten positiven Einfluss des Wasserstoffüberschusses auf Umsatz und Ausbeuten. Dieser Effekt entstand durch die Durchführung aller Versuche zunächst mit hohem und anschließend mit niedrigem Wasserstoffüberschuss. Bei einer Bereinigung des Systems um diesen zusätzlichen Effekt ist der Einfluss des Wasserstoffüberschusses auch auf die Ausbeuten sehr wahrscheinlich, da beim Langzeitversuch in Abbildung 4.11 zumindest ein deutlicher Zusammenhang für die Ausbeute an Undecanol erkennbar ist. Dies müsste jedoch durch weitere Versuche überprüft werden, da anhand eines einzelnen Versuches keine Aussage über die statistische Signifikanz eines ganzen Versuchsplans gemacht werden kann.

Obwohl es möglich ist, dass sich durch die Einbeziehung des realen Einflusses des Wasserstoffüberschusses auch andere Effekte verändern, wird die Auswertung des Versuchsplans aufgrund der mit 55 Versuchen bereits hohen Versuchszahl zunächst als realistisch angenommen. Durch die zweistufige Reaktion, die entsprechend Kapitel 2.1.1 zunächst zu Undecanol und dann zu Undecan führt, sind gegenläufige Effekte in der Ausbeute an Undecanol und Undecan sowie Nonan zu erwarten, wie in der Tabelle dargestellt, sofern ein Effekt vorhanden ist. So werden z. B. die eigentliche HDO und auch das Hydrocracken durch hohe Temperaturen begünstigt, was jedoch den Verbrauch von Undecanol erhöht und sich somit negativ auf dessen Ausbeute auswirkt. Ein hoher Druck hat keinen Einfluss auf die HDO selbst begünstigt jedoch den Umsatz an Undecanon und die Ausbeute an Undecanol, während das Hydrocracken reduziert wird. Aufgrund der statistischen Auswertung des Versuchsplans kann daher davon ausgegangen werden, dass die HDO von Undecanon am besten bei hohen Drücken und Temperaturen, hohem Wasserstoffüberschuss und niedriger Raumgeschwindigkeit durchgeführt werden kann. Da jedoch, wie bereits erläutert, insbesondere bei den Auswirkungen des Wasserstoffüberschusses davon auszugehen ist, dass die Realität nicht vollständig abgebildet wird, sollte die Abhängigkeit bei einer Wiederholung der Versuche genauer untersucht werden. Durch die Änderung der Katalysatoraktivität wird dies im Rahmen dieser Masterarbeit jedoch nicht mehr untersucht und die Versuche im nächsten Kapitel werden bei einem konstanten vierfachen Wasserstoffüberschuss durchgeführt. Die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf zyklische Moleküle wird lediglich anhand der Variation von Temperatur und Raumgeschwindigkeit untersucht.

## 4.3 Hydrodeoxygenierung zyklischer Moleküle

### 4.3.1 Ergebnisse

Entsprechend Kapitel 3.4 wurden die aus der Selbstkondensation von Cyclopentanon gewonnen Produkte vermischt und im Rotationsverdampfer von Octan und dem Edukt Cyclopentanon abgetrennt. Das verbliebene Sumpfprodukt war eine tiefschwarze, undurchsichtige, jedoch partikelfreie Mischung, die in Abbildung 4.27 dargestellt ist. Nach einer 50 %igen Mischung mit Octan wurde die Farbe wieder etwas heller, was rechts in der Abbildung zu sehen ist. Die Mischung mit Octan entspricht dem Edukt der HDO.

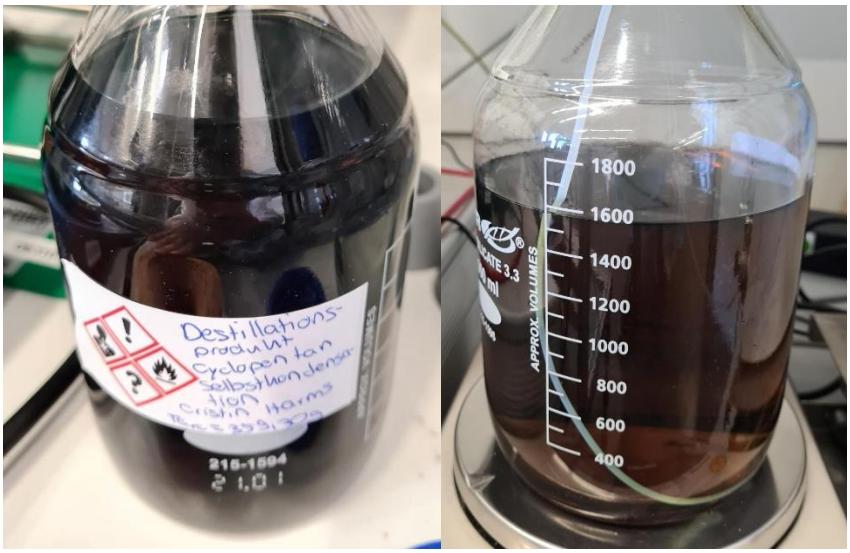


**Abbildung 4.27:** Destillationsprodukt links ohne Octan, rechts mit Octan

Während der HDO wurden ein Druck von 50 bar und ein 4-facher Wasserstoffüberschuss über alle Versuche konstant gehalten. Variiert wurden lediglich die Temperatur und die Raumgeschwindigkeit. Da die Eduktzusammensetzung erst am Ende der Versuche mit den anderen Proben analysiert wurde, waren die Zusammensetzung und der zu erwartende Wasserstoffverbrauch zu Versuchsbeginn unbekannt. Für die Berechnung des Wasserstoffüberschusses wurde daher eine molare Zusammensetzung von 2/3 2-Cyclopentylidencyclopentanon und 1/3 2,5-Dicyclopentyliden-1-cyclopentanon angenommen, was den Molekülen 4 und 5 in Abbildung 2.11 entspricht. Bei der Analyse des Edukts wurde jedoch festgestellt, dass das Edukt neben dem zugesetzten Octan zu 24,4 % aus Cyclopentanon, zu 2,9 % aus 2-Cyclopentylcyclopentanon und zu 20,3 % aus 2-Cyclopentylidencyclopentanon bestand, wobei anzumerken ist, dass trizyklische Moleküle aufgrund fehlender Standards nicht quantifiziert werden konnten. Da Cyclopentanon ein deutlich kleineres und leichteres Molekül als 2,5-Dicyclopentyliden-1-cyclopentanon ist, sind in der gleichen Masse deutlich mehr Moleküle enthalten und der Wasserstoffverbrauch in der HDO ist höher. Tatsächlich wurde in der Reaktion so nur ein etwa 3,8-facher Wasserstoffüberschuss eingestellt.

Zu Beginn des Kapitels wird eine Massenbilanz durchgeführt, die in Abbildung 4.28 dargestellt ist. In dieser und einigen folgenden Abbildungen sind die Versuche nur mit den eingestellten Raumgeschwindigkeiten beschriftet. Die ersten drei Versuche wurden jeweils bei 250 °C, die mittleren bei 260 °C und die letzten drei bei 270 °C durchgeführt.
Lediglich bei zwei Versuchen kam es zu einer geringen Masseabnahme von maximal 0,8 %. Die anderen Versuche zeigten eine Massenzunahme, wobei die stärkste mit 4,8 % bei 270 °C und 10 $h^{-1}$ Raumgeschwindigkeit auftrat. Bei einer vollständigen Hydrierung zu Alkoholen ohne Doppelbindung ist eine Massenzunahme von 1,2 %, bei einer HDO zu Alkanen von 2,1 % möglich. Wie bereits beim Versuchsplan von Undecanon wurde die Massenaufnahme nicht kontinuierlich, sondern mit 30-minütigen Pausen zwischen den Proben durchgeführt, sodass Abweichungen auftreten können.

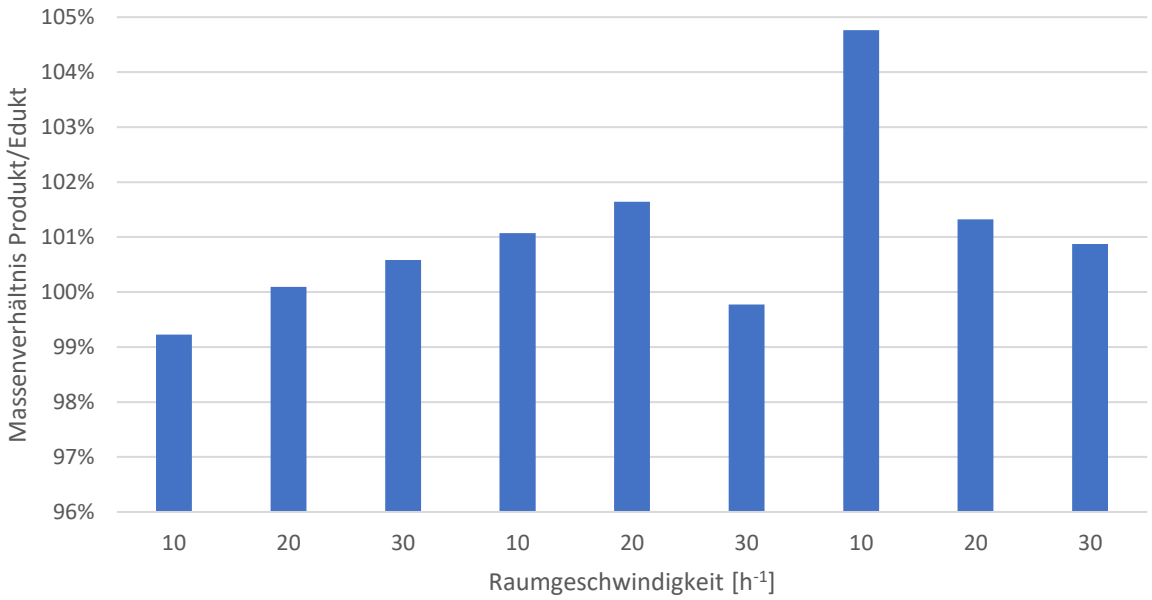


**Abbildung 4.28:** Massenbilanz HDO zyklische Moleküle

Aufgrund des farbigen Eduktes konnte auch eine Abhängigkeit der Farbe des Produktes von den Versuchsbedingungen festgestellt werden. Dies ist in Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30 dargestellt. Bei ansonsten konstanten Bedingungen ist durch eine Erhöhung der Temperatur eine Verringerung der Trübung beider Phasen festzustellen, wobei zuerst die wässrige Phase klar wird. Wird dagegen die Raumgeschwindigkeit variiert, so ist das Produkt bei höherer Raumgeschwindigkeit deutlich gelber, während es bei niedriger Raumgeschwindigkeit fast farblos wird. Im letzteren Fall ist zu beachten, dass bei einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$ natürlich deutlich weniger Produkt anfällt als bei 30 $h^{-1}$, weshalb sich dieses in der Abbildung in einem größeren Scheidetrichter befindet. Daher wird die intensivere Farbe auch durch die größere Schichtdicke und nicht nur durch eine größere Farbintensität der Flüssigkeit beeinflusst.

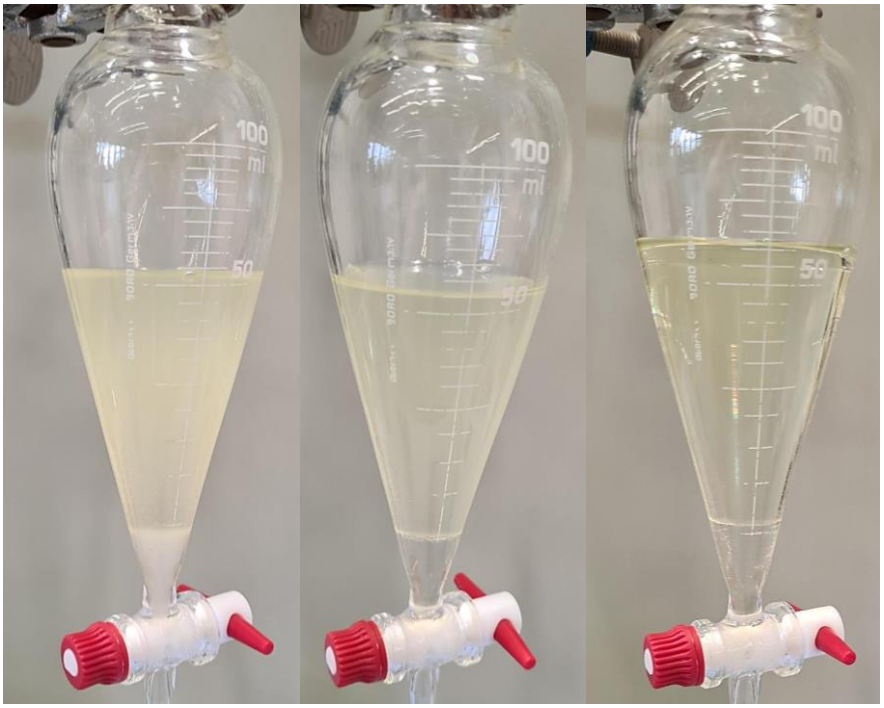

**Abbildung 4.29:** Produkte der HDO zyklischer Moleküle bei 50 bar, 4-fachem Wasserstoffüberschuss, einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$ und von links nach rechts 250, 260 und 270 °C

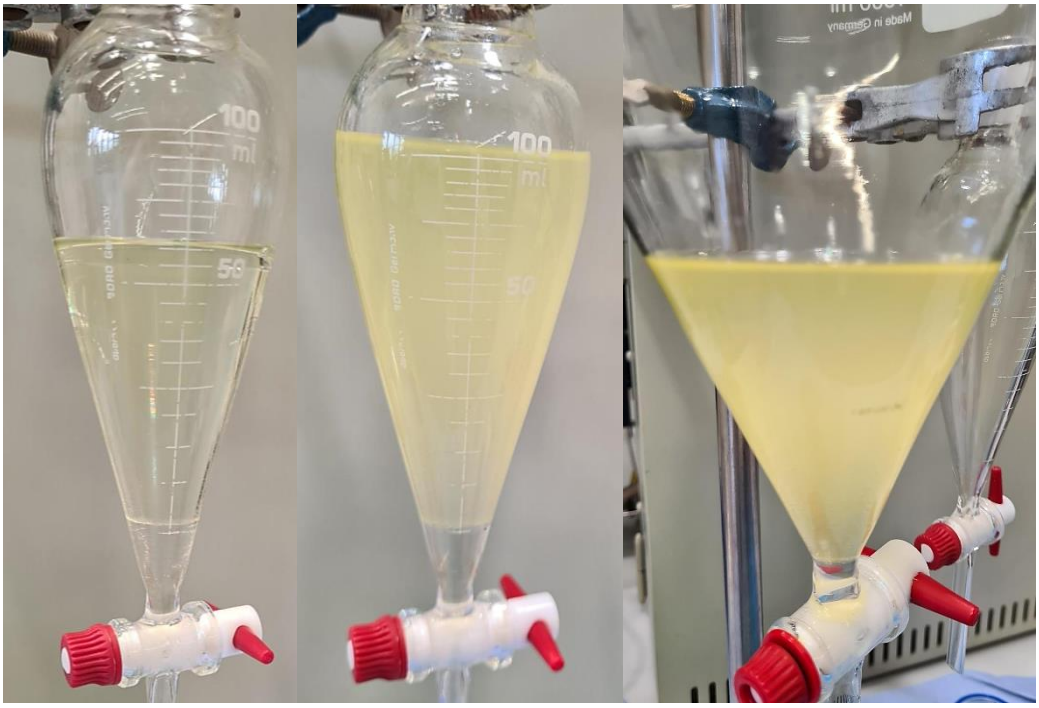

**Abbildung 4.30:** Produkte der HDO zyklischer Moleküle bei 50 bar, 270 °C, 4-fachem Wasserstoffüberschuss und einer Raumgeschwindigkeit von (von links nach rechts) 10, 20 und 30 $h^{-1}$

In Abbildung 4.31 sind zunächst die Umsätze aller Versuche aufgeführt. Umsatz oder auch Ausbeute an 2-Cyclopentylcyclopentanon wurden nicht berechnet, da das Molekül bereits zu Beginn des Versuchs vorlag und weiterreagiert, aber auch bei Reaktionen entsteht, sodass beide Größen kaum eine Aussagekraft haben. Bei jeder der Reaktionen wurde 2-Cyclopentylidencyclopentanon vollständig umgesetzt. Beim Umsatz an Cyclopentanon ist eine deutliche Abnahme mit ansteigender Raumgeschwindigkeit und eine leichte Abnahme mit steigender Temperatur zu beobachten.

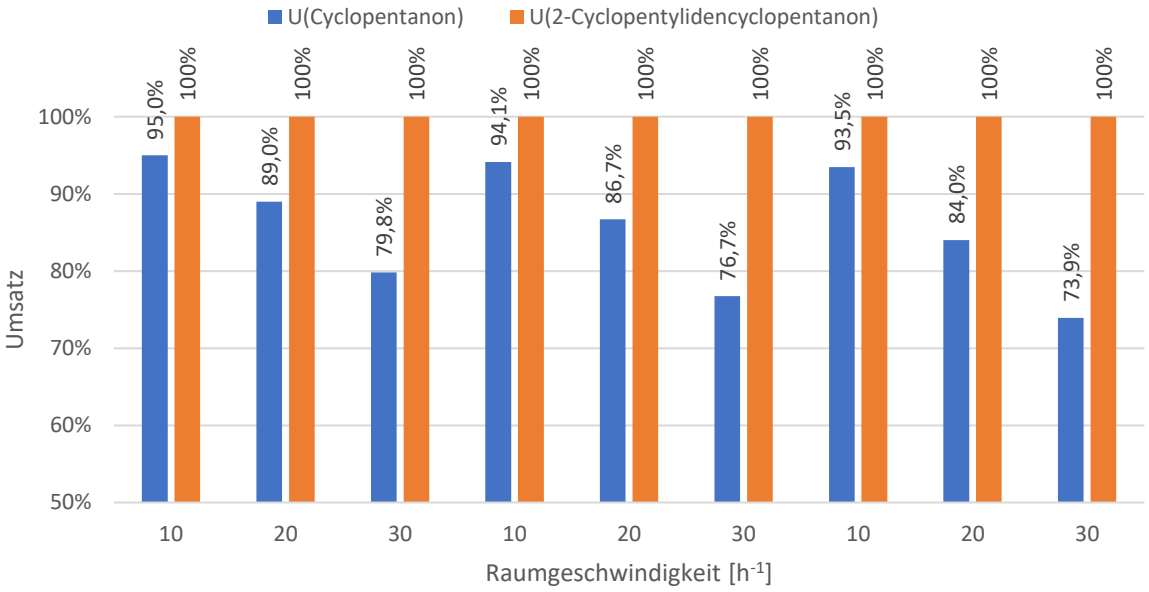


**Abbildung 4.31:** Umsätze HDO zyklische Moleküle

Die erzielten Ausbeuten sind in Abbildung 4.32, Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34 dargestellt. Da aufgrund der zeitlichen Limitierung der Masterarbeit und einiger Lieferschwierigkeiten nicht alle internen Standards rechtzeitig geliefert wurden, wurden die Bicyclopentylkonzentration über den Standard von 2-Cyclopentylcyclopentanon und die Konzentration von 2-Cyclopentylidencyclopentanon über einen alten Standard ausgewertet. 2-Cyclopentylcyclopentanol und Cyclopentan wurden gar nicht analysiert. Beide Produkte wurden aus der Differenz der anderen Moleküle der Reaktion berechnet. Da aber nicht vollständig klar ist, welche Nebenreaktionen zusätzlich stattfinden, muss diskutiert werden, inwiefern diese Annahme zutrifft. Durch die erläuterten Annahmen bei Analyse und Auswertung der Ergebnisse sind Abweichungen von der Realität möglich. In den Abbildungen ist mit zunehmender Raumgeschwindigkeit eine Abnahme der Ausbeuten an Bicyclopentyl und Cyclopentan zu beobachten. Andererseits nehmen die Ausbeute an Cyclopentanol und 2-Cyclopentylcyclopentanol zu.

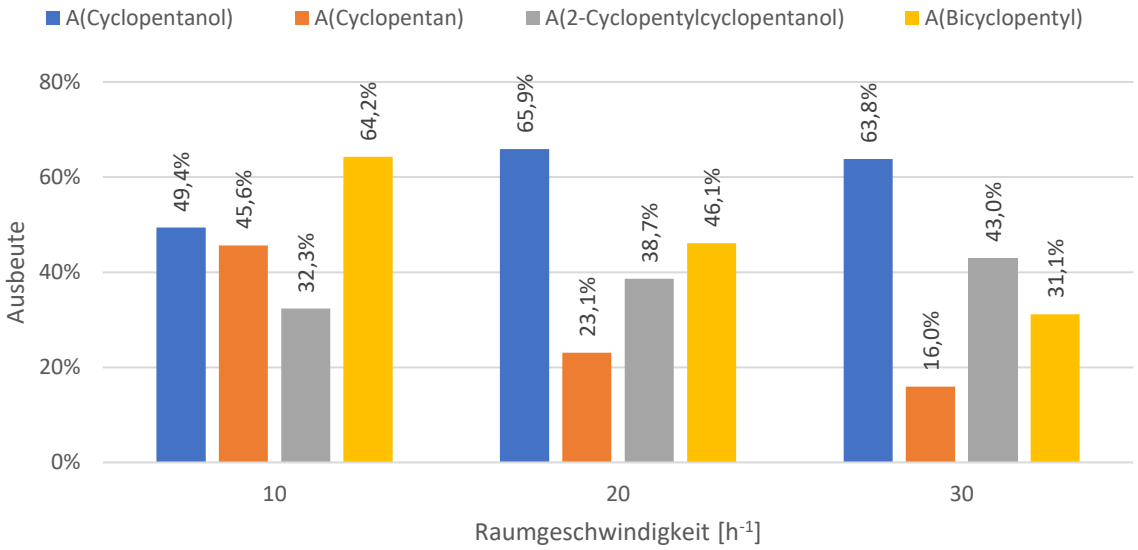


**Abbildung 4.32:** Ausbeuten HDO zyklische Moleküle bei 250 °C

Beim Vergleich der Diagramme für unterschiedliche Temperaturen sind die Unterschiede deutlich geringer als beim Vergleich der Raumgeschwindigkeiten. Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an 2-Cyclopentylcyclopentanol leicht und die Ausbeute an Cyclopentanol stärker ab. Gleichzeitig steigen die Ausbeuten an Cyclopentan und Bicyclopentyl. Die höchste Ausbeute des Zielproduktes Bicyclopentyl findet sich mit 72,6 % bei einer Raumgeschwindigkeit von $10^{-1}$ und 270 °C. Beim Vergleich der Ergebnisse mit der bereits dargestellten Färbung der Produkte wird deutlich, dass das Produkt entfärbt und klarer wird, je mehr HDO stattfindet. Die klare und nahezu farblose Probe bei 270 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 10 $h^{-1}$ ist auch die Probe mit der höchsten Ausbeute an Bicyclopentyl und Cyclopentan.

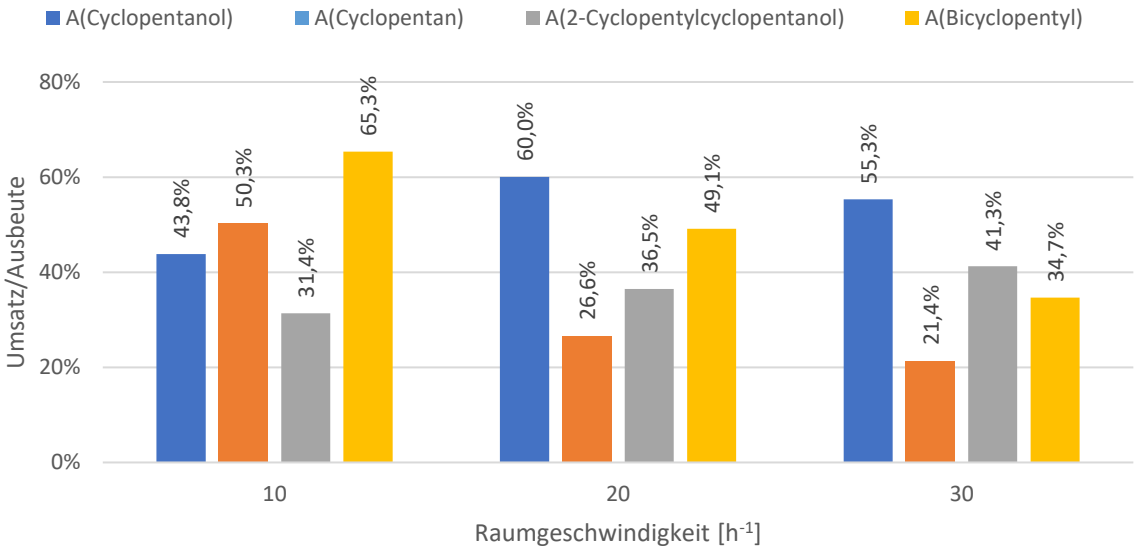


**Abbildung 4.33:** Ausbeuten HDO zyklische Moleküle bei 260 °C

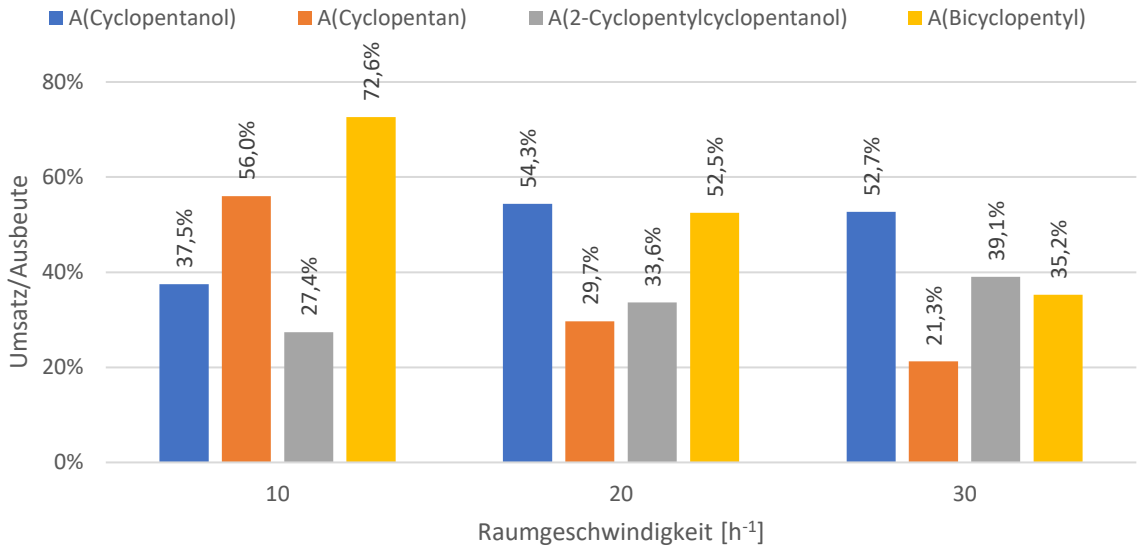


**Abbildung 4.34:** Ausbeuten HDO zyklische Moleküle bei 270 °C

Um einen direkten Vergleich aller Proben untereinander und mit dem Edukt zu ermöglichen, sind in Abbildung 4.35 die Massenanteile der einzelnen Komponenten in den Produkten und im Edukt dargestellt. Auf die Darstellung des Octananteils wurde aufgrund der Massenkonstanz verzichtet. Der Cyclopentanonanteil im Edukt entspricht in etwa dem Massenanteil, der sich in den Produkten aus der Summe von Cyclopentanon, Cyclopentanol und Cyclopentan ergibt. Bei Produkten mit hohem Cyclopentananteil ist der Massenanteil etwas geringer, da ein Teil der Masse über das Sauerstoffatom auf den Wasseranteil übergeht. Gleiches gilt für die Summe aus 2-Cyclopentylcyclopentanon und 2-Cyclopentylidencyclopentanon im Edukt und 2-Cyclopentylcyclopentanon, 2-Cyclopentylcyclopentanol und Bicyclopentyl im Produkt. Es ist ein Anstieg des Gesamtmassenanteils der Produktmoleküle im Vergleich zu den Eduktmolekülen zu beobachten, der jedoch durch die Aufnahme von Wasserstoff erklärt werden kann.

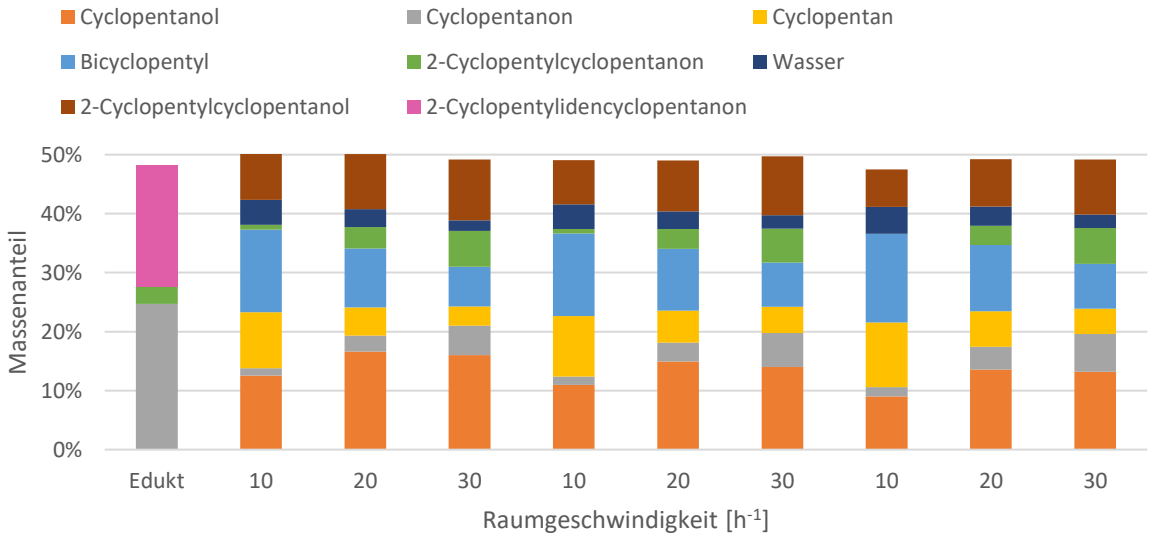


**Abbildung 4.35:** Massenanteile der Produkte HDO zyklische Moleküle

Wie auch in Kapitel 4.2.3 wurde der Recyclingstrom zu Beginn und zum Ende der Versuche ausgesetzt, um ein möglichst schnelles Einstellen des Purge-Stroms und so eine realistische Messung der Methankonzentration gewährleisten zu können. Die Mittelwerte für den Purge- und Recyclingstrom - innerhalb des zentralen Zeitraums mit konstanten Strömen - sowie die maximale Methankonzentration während der Versuche sind in Tabelle 4.9 dargestellt. Aufgrund des bereits erwähnten, zu Beginn des Versuches nur geschätzten Wasserstoffverbrauchs wurden zunächst 70 % des in den Reaktor eintretenden Wasserstoffs recycelt. Nach zwei Versuchen wurde dies aufgrund des konstanten und ausreichenden Purge-Stroms auf 75 % erhöht. Es wurde sich vorbehalten, den Recyclinganteil bei Erhöhung der Temperatur wieder zu reduzieren, was jedoch nicht erforderlich war. Bei allen Versuchen wurde ein konstanter Purge-Strom von mindestens 22 mln/min beobachtet und der Recyclingstrom entsprach immer dem Sollwert. Die Methankonzentration liegt bei allen Versuchen unterhalb von 1 Vol.%.

**Tabelle 4.9:** Purge- und Recyclingströme der HDO an zyklischen Komponenten

| Temperatur [°C] | Raumgeschwindigkeit [$h^{-1}$] | Wasserstoffstrom gesamt [mln/min] | Mittlerer Purge [mln/min] | Mittlerer Recycle [mln/min] | Recycle Sollwert [mln/min] | Max. Methan Konz. [Vol. %] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 250 | 10 | 249 | 38 | 174 | 174 | 0,88 |
| 250 | 20 | 499 | 86 | 349 | 349 | 0,47 |
| 250 | 30 | 748 | 80 | 561 | 561 | 0,23 |
| 260 | 10 | 249 | 23 | 187 | 187 | 0,18 |
| 260 | 20 | 499 | 72 | 374 | 374 | 0,23 |
| 260 | 30 | 748 | 80 | 561 | 561 | 0,45 |
| 270 | 10 | 249 | 22 | 187 | 187 | 0,32 |
| 270 | 20 | 499 | 50 | 374 | 374 | 0,38 |
| 270 | 30 | 748 | 82 | 561 | 561 | 0,54 |

### 4.3.2 Diskussion

Wie bereits bei der HDO von Undecanon zeigte sich auch bei dieser Reaktion, dass eine niedrige Raumgeschwindigkeit und hohe Temperaturen eine hohe Alkanausbeute begünstigen. Dabei war der Einfluss der Raumgeschwindigkeit der stärkere. Die maximale Ausbeute der HDO war mit 72,6 % ähnlich hoch wie bei Undecanon, bei der sie maximal 76,6 % betrug. Es wurde zudem festgestellt, dass anhand der Farbe des Produktes beurteilt werden kann, wie viel HDO stattgefunden hat. Eine farblose, klare Lösung deutet auf eine hohe Ausbeute an HDO-Produkten hin, eine gelbe, trübe Farbe auf eine geringe Ausbeute.

Bei der Bilanzierung der Gesamtmassen zeigte sich, dass die Probe mit der größten Massenzunahme auch der Probe mit der höchsten Ausbeute bei den Reaktionen der HDO entsprach. Die Massenzunahme von 4,8 % liegt jedoch rechnerisch 2,1 % über der maximal möglichen Massenzunahme für die HDO-Reaktion und ist somit auch bei möglicherweise nicht berücksichtigten Nebenprodukten sehr unwahrscheinlich. Es ist möglich, dass dieser Effekt durch sich addierende Messungenauigkeiten entsteht oder dass der Effekt durch einen Restanteil verstärkt wird, der beim vorherigen 30-minütigen Spülen des Reaktors mit Produkt der neuen Einstellung im Reaktor verblieben ist. Die Ursache kann an dieser Stelle jedoch nicht eindeutig festgemacht werden.

Wesentlich aussagekräftiger ist daher die Massenbilanz mit den Massenanteilen der einzelnen Komponenten. Aufgrund der nahezu übereinstimmenden Massenanteile von Edukt und Produkt kann davon ausgegangen werden, dass die Berechnung von Cyclopentan und 2-Cyclopentylcyclopentanol aus der Differenz der Moleküle von Edukt und Produkt eine gute Näherung darstellt. Da weder im Edukt noch im Produkt unerklärbare Massenanteile verbleiben, ist nicht davon auszugehen, dass bei der Selbstkondensation über einen analysierbaren Anteil hinaus trizyklische Moleküle gebildet wurden. Für die Herstellung von Tricyclopentyl muss daher die Selbstkondensation weiter optimiert werden. Auch bei der Destillation mit dem Rotationsverdampfer muss die Temperatur weiter erhöht oder der Druck gesenkt werden, um das Cyclopentanon nahezu quantitativ abzudestillieren und möglichst reine Produkte zu erhalten. Beides ist nicht Bestandteil dieser Masterarbeit, sollte aber in zukünftigen Versuchen untersucht werden, um die Herstellung von Cyclopentanprodukten für den Einsatz in Flugkraftstoffen zu optimieren.

Der in den Versuchen mit Undecanon ermittelte Recyclinganteil für einen stabilen Betrieb der Anlage konnte in diesem Versuch erprobt und bestätigt werden. In allen Versuchen konnten stabile und kontinuierliche Purge- und Recyclingströme aufrechterhalten werden. Auch die Methankonzentration war in diesen Versuchen grundsätzlich sehr gering. Dies ist dadurch zu erklären, dass durch die Spaltung der Doppelbindung bei der Keto-Enol-Tautomerie entsprechend Kapitel 4.2.4 zwar eine Ringöffnung stattfindet, jedoch kein Gasmolekül entsteht. Zur Bildung von Methan oder anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen müsste eine weitere Bindung gespalten werden. Da die Methankonzentrationen jedoch zumindest teilweise oberhalb der maximal möglichen Schwankung von 0,5 Vol.% liegen, muss die Spaltung bei einigen Molekülen dennoch stattgefunden haben. Dies bedeutet, dass die Berechnung von Cyclopentan und 2-Cyclopentylcyclopentanol durch die Differenzbildung aus Edukt- und Produktmolekülen nicht vollständig korrekt ist. Es ist davon auszugehen, dass durch die Ringöffnung sowohl Pentylcyclopentan als auch Moleküle mit einem kürzeren linearen Anteil durch Abspaltung von Methan entstanden sind. Es ist jedoch fraglich, ob der Anteil der Nebenprodukte oberhalb der Nachweisgrenze liegt.

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, in dem verfügbaren Labormaßstab ein möglichst reelles Abbild einer industriellen Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung (HDO) zu schaffen, diese mit einer Modellsubstanz zu testen und letztendlich erste zyklische Moleküle herzustellen, die tatsächlich in Flugzeugtreibstoffen eingesetzt werden können. Nach dem Aufführen von Theorie, der Beschreibung der Anlage und zahlreichen Versuchen zu Recyclingstrom und HDO, soll nun abschließend beurteilt werden, ob dieses Ziel erreicht wurde.

Die aufgebaute Anlage wurde in Kapitel 3.1 anhand von Fließbildern und Bildern der Anlage ausführlich dargestellt. Wesentliche Anlagenteile sind der 40 ml Festbettreaktor inklusive Druck- und Temperaturregelung, der Verdichter und die HPLC-Pumpe. Darüber hinaus basiert das Regelungskonzept der Anlage auf Massendurchflussreglern und -messern, die für eine entsprechende Aufteilung des Gasstroms sorgen. Von großer Bedeutung für diese Arbeit ist der Recyclingstrom, der die wesentliche Neuerung gegenüber der Altanlage darstellt. Daher wurden dieser Strom und die damit verbundene mögliche Anreicherung von Verunreinigungen eingehend untersucht. Bereits hier mussten einige Optimierungen vorgenommen werden. Dazu wurde zunächst eine Kapillare in den Purge-Strom eingebaut, um die diskontinuierliche Druckregelung des Reaktors abfangen zu können und zu starke Spitzen im Volumenstrom zu vermeiden. Außerdem wurde der MFM in der Regelung des Recyclingstroms durch einen MFC ersetzt, um den Strom exakt einstellen zu können. Während der Recyclingversuche wurden außerdem alle wasserstoffführenden Leitungen des Verdichters abgedichtet, da diese immer wieder Leckagen aufwiesen. Dadurch konnte in den nachfolgenden Versuchen eine Dichtheit erzielt werden. Die Anlage wurde in einem Langzeitversuch über 76 Stunden getestet, wobei sie durch weitere Änderungen, die diesmal vor allem die Versuchseinstellungen betrafen, für die eigentliche HDO angepasst und optimiert wurde.

Durch die Recyclingversuche konnte der Recyclinganteil auf etwa 80 % festgelegt werden. Mit Hilfe der Versuche zur HDO der Modellsubstanz 2-Undecanon konnte dies spezifiziert und in Beziehung zum Wasserstoffüberschuss und -verbrauch gesetzt werden. Zur Berechnung des Reyclingstroms wurde der maximal mögliche Wasserstoffverbrauch anhand der vorliegenden Moleküle berechnet und mit einem Zuschlag von 6 % vom Gesamtwasserstoffstrom abgezogen. Bei höheren Umsätzen und Ausbeuten, als sie in dieser Arbeit erreicht wurden, oder geringeren Wasserstoffströmen unterhalb 100 mln/min muss der Zuschlag ggf. erhöht werden. Die tatsächlichen Recyclinganteile variierten im Rahmen dieser Arbeit zwischen 40 und 75 % und konnten auch in den Versuchen zur HDO von zyklischen Molekülen bestätigt werden.

Während der HDO von 2-Undecanon konnten zudem die Einflüsse der Faktoren Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Wasserstoffüberschuss auf die HDO untersucht werden, die in Tabelle 5.1 nochmals zusammengefasst sind. Die Untersuchung basierte auf 55 Versuchen mit unterschiedlichen Einstellungen, die im Rahmen eines Versuchsplans durchgeführt wurden. Nebenprodukte entstanden bei dieser Reaktion durch Spaltung der Doppelbindung bei der Keto-Enol-Tautomerie, sodass der Einfluss auf Nebenprodukte durch andere Reaktionen variieren kann. Während die Einflüsse der Raumgeschwindigkeit und der Temperatur durch die Versuche an zyklischen Komponenten bestätigt werden konnten, erwies es sich als schwierig, den tatsächlichen Einfluss eines hohen Wasserstoffüberschusses zu untersuchen. Zum einen wurde der Überschuss durch eine Anreicherung von Methan reduziert, was jedoch bei der statistischen Auswertung berücksichtigt wurde und den Einfluss nicht veränderte. Zum anderen wurde durch die Untersuchung der Reproduzierbarkeit anhand der dreifach durchgeführten Mittelpunktversuche eine Aktivierung des verwendeten Nickelkatalysators festgestellt. Diese verbrauchte ebenfalls Wasserstoff und erzeugte zudem durch das Design des Versuchsplans einen gegenläufigen Effekt zum erwarteten positiven Einfluss des Wasserstoffüberschusses auf Umsatz und Ausbeuten. Von einer Ungenauigkeit bei der Untersuchung der anderen Parameter ist jedoch nicht auszugehen. Es kann daher festgehalten werden, dass eine hohe Ausbeute an Alkanen bei der HDO durch hohe Temperaturen und eine geringe Raumgeschwindigkeit begünstigt wird. Hohe Drücke sind ebenfalls sinnvoll, um die Bildung von Nebenprodukten einzuschränken.

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der Einflüsse der Faktoren auf die Qualitätsmerkmale

| | p | T | WHSV | H2 |
|---|---|---|---|---|
| U | + | 0 | - | + |
| $A_{Alkohol}$ | + | - | + | 0 |
| $A_{Alkan}$ | 0 | + | - | 0 |
| $A_{Nebenprodukt}$ | - | + | 0 | 0 |

Durch die Optimierungen in den vorangegangen Versuchen konnte im letzten Kapitel erfolgreich Bicyclopentyl hergestellt werden. Dieses zyklische Molekül auf Basis von Biomasse hat das Potential, die Dichte und den volumetrischen Heizwert anderer nachhaltiger Kohlenwasserstoffe so anzupassen, dass ihre Beimischungsquote zu konventionellem Kerosin signifikant erhöht werden kann [36]. Das ebenfalls angestrebte Tricyclopentyl konnte nicht hergestellt werden, was jedoch nicht an der HDO, sondern an der vorher erfolgten Selbstkondensation von Cyclopentanon lag. Die maximale Ausbeute an Bicyclopentyl war mit 72,6 % ähnlich hoch wie von Undecan, bei der sie maximal 76,6 % betrug. Allerdings befand sich trotz Destillation weiterhin ein hoher Anteil an Cyclopentanon im Edukt, der zu Cyclopentan hydrodeoxygenierte und so ebenfalls Wasserstoff verbrauchte.

Um die Herstellung von Bi- und Tricyclopentyl für Flugzeugtreibstoffe zu optimieren, muss an allen Schritten der Herstellung gearbeitet werden. Zunächst muss die Selbstkondensation optimiert werden, um auch trizyklische Komponenten und eine höhere Ausbeute an bizyklischen Molekülen zu erhalten. Bei der Destillation mit dem Rotationsverdampfer müssen anschließend möglichst alle verbliebenen Edukte abdestilliert werden, sodass die HDO nur mit den relevanten Komponenten durchgeführt werden kann. Auch bei der HDO selbst muss die Ausbeute durch eine weitere Variation der Versuchsbedingungen außerhalb des in dieser Masterarbeit durchgeführten Versuchsplans oder auch durch die Wahl anderer Katalysatoren erhöht werden. Bei Verwendung des bisher eingesetzten Nickelkatalysators sollte eine erneute Aktivierung durchgeführt werden. So kann und sollte der tatsächliche Einfluss des Wasserstoffüberschusses auf die HDO untersucht werden, um auch hier die optimale Einstellung zu finden.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, wurde das Ziel dieser Masterarbeit erreicht. Es wurde erfolgreich eine Anlage zur kontinuierliche HDO aufgebaut und in Betrieb genommen und es konnte Bicyclopentyl hergestellt werden, das direkte Anwendung in nachhaltigen Flugzeugtreibstoffen findet. Die Anlage konnte in einem Langzeitversuch über 76 Stunden betrieben werden, wobei sie mehrmals über längere Zeiträume über Nacht und damit ohne Beobachtung und Änderung der Parameter in Betrieb war. In Versuchen zur HDO konnten mit zwei unterschiedlichen Edukten Ausbeuten von über 70 % erzielt werden. Allein während der Versuche dieser Masterarbeit konnten ca. 4,2 $Nm^3$ Wasserstoff eingespart werden, was bei den Preisen für Gasflaschen einem Preisersparnis von etwa 54 € [28] und bei Herstellungspreisen einer je nach Verfahren variierenden einstelligen Einsparung entspricht [21]. Da Industrieanlagen in der Regel um den Faktor $10^5$ größer sind als diese Anlage [31], vervielfacht sich die Einsparung in Hinblick auf ein zukünftiges Scale up ebenfalls dementsprechend. Auch wenn weitere Optimierungen zur Erhöhung der Ausbeuten möglich sind, wurde die Anlage im Rahmen dieser Masterarbeit ausreichend getestet, sodass sie auch ohne weitere Optimierungen für eine kontinuierliche Hydrodeoxygenierung mit Gasrecycle geeignet ist.

# 6 Literaturverzeichnis

[1] Amann, C.: „Hydrodeoxygenierung von biobasierten Intermediaten“, Masterarbeit, Montan Universität, Loeben, 2020

[2] Ancheyta, J., et al.: „Hydrotreating of oil fractions“ in "Multiphase Catalytic Reactors“, Önsan, Z.; Avci, A. (Hrsg.), 11th ed., Wiley, New Jersey (2016), 295–329

[3] ASTM International: „ASTM D7566-16b: Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons“, 2017

[4] ASTM International: „ASTM D7566 − 22a: Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons“, 2022

[5] Axel, K., et al.: „Verfahren zur katalytischen Kondensation oder Kopplung“, (DE 102011121087A1), Fraunhofer-Gesellschaft, 2013

[6] Böcker, J.: „Spektroskopie“, 1st ed., Vogel, Würzburg, 1997

[7] Brandão, R., et al.: „The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel", Biomass Conversion and Biorefinery, 11 (2021), 837–847

[8] Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt“, Springer, Berlin, Heidelberg, 2015

[9] Brockhagen, D., et al.: „Flugverkehr - Wachstum auf Kosten der Umwelt“, Verkehrsclub Österreich, 5 (1997)

[10] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz: „SDG 12: Nachhaltig Produzieren und Konsumieren", https://www.bmuv.de/themen/nachhaltigkeit-digitalisierung/nachhaltigkeit/17-nachhaltigkeitsziele-sdgs/sdg-12-nachhaltig-produzieren-und-konsumieren, (zuletzt abgerufen am: 03.07.2023)

[11] Choudhary, T.; Phillips, C.: „Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation", Applied Catalysis, 397 (2011), 1–12

[12] Davis, C.: „A Simple Code for Improving the Retrieval of Information Associated with Keto-Enol Tautomers", Journal of Chemical Documentation, 6 (1966), 199–205

[13] De, S., et al.: „Hydrodeoxygenation processes: advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels", Bioresource Technology, 178 (2015), 108–118

[14] Dutta, A., et al.: „Conceptual Process Design and Techno-Economic Assessment of Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: A Fixed Bed Reactor Implementation Scenario for Future Feasibility", Topics in Catalysis, 59 (2016), 2–18

[15] Egeberg, R., et al.: „Novel hydrotreating technology for production of green diesel", Research | Technology | Catalysts, 1 (2011)

[16] Elkasabi, Y., et al.: „Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts", Fuel Processing Technology, 123 (2014), 11–18

[17] Eller, Z., et al.: „Renewable Jet Fuel from Kerosene/Coconut Oil Mixtures with Catalytic Hydrogenation", Energy Fuels, 33 (2019), 6444–6453

[18] Emig, G., et al.: „Chemische Reaktionstechnik“, 6th ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2017

[19] Furimsky, E.: „Catalytic hydrodeoxygenation", Applied Catalysis, 199 (2000), 147–190

[20] Galebach, P., et al.: „Supercritical Methanol Depolymerization and Hydrodeoxygenation of Maple Wood and Biomass-Derived Oxygenates into Renewable Alcohols in a Continuous Flow Reactor", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7 (2019), 1–26

[21] Göbelbecker, J.: „Was kostet Wasserstoff jetzt und in Zukunft?", Chem. Tec., 5 (2022)

[22] Hagen, J.: „Chemiereaktoren“, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2017

[23] HIGFLY: „Sustainable Aviation Fuel from biomass feedstocks", https://www.higfly.eu/project, (zuletzt abgerufen am: 14.12.2022)

[24] Kalnes, T., et al.: „Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks", Biofuels Technology (2008), 7–11

[25] Kern, C.; Jess, A.: „Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren", Chemie Ingenieur Technik, 78 (2006), 1033–1048

[26] Klerk, A. de: „Fischer-Tropsch refining“, Wiley-VCH, Weinheim, 2011

[27] Kolb, B.: „Gaschromatographie in Bildern“, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2012

[28] Linde: „Wasserstoff 5.0", https://www.linde-gas.de/shop/de/de-ig/gase-kaufen/reingase/wasserstoff-50-wasserstoff-50#product1, (zuletzt abgerufen am: 26.07.2023)

[29] Mortensen, P., et al.: „A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels", Applied Catalysis, 407 (2011), 1–19

[30] Mortimer, C.; Müller, U.: „Chemie“, 9th ed., Thieme, Stuttgart, 2007

[31] Rieser, K.: „BASF erhöht Kapazität für Hexandiol am Standort Ludwigshafen", https://www.basf.com/global/de/media/news-releases/2018/09/p-18-308.html, (zuletzt abgerufen am: 07.08.2023)

[32] Rogers, K.; Zheng, Y.: „Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights", ChemSusChem, 9 (2016), 1750–1772

[33] Schadler, M.: „Aufbau und Inbetriebnahme einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrodeoxygenierung von Flüssigphasenpyrolyseöl“, Masterarbeit, Technische Universität Graz, Graz, 2016

[34] Schöffski, K.: „Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration", Chemie in unserer Zeit, 34 (2000), 170–175

[35] Schreiber, S.: „Hoffnungsträger grüner Wasserstoff – technologische Herausforderungen gemeinsam meistern“ in "Klimaneutralität in der Industrie“, Böhm, U.; Hildebrandt, A.; Kästle, S. (Hrsg.), Springer Gabler, Berlin, Heidelberg (2023), 173–179

[36] Sheng, X., et al.: „Synthesis of high density aviation fuel with cyclopentanol derived from lignocellulose", Scientific reports, 5 (2015), 9565

[37] Siebertz, K., et al.: „Statistische Versuchsplanung“, 2nd ed., Springer Vieweg, Berlin, 2017

[38] Stephan, S.: „Entwicklung einer vierdimensionalen Trennmethode für die Analyse komplexer Proben“, Universität Duisburg Essen, Essen, 2016

[39] Wang, W.-C.; Tao, L.: „Bio-jet fuel conversion technologies", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 53 (2016), 801–822

# 7 Anhang

## 7.1 Recyclingversuche

Im nachfolgenden Kapitel sind die Diagramme zur Darstellung des Verlaufes des Wasserstoffanteils bei den Recyclingversuchen für 800 und 600 mln/min dargestellt. Um Platz zu sparen, wurde auf eine Darstellung im Hauptkapitel verzichtet, da die Diagramme sich für den gleichen Recyclinganteil und unterschiedliche Stoffströme ähneln und sich primär in der benötigten Zeitspanne bis zum Einstellen eines konstanten Wertes unterscheiden.

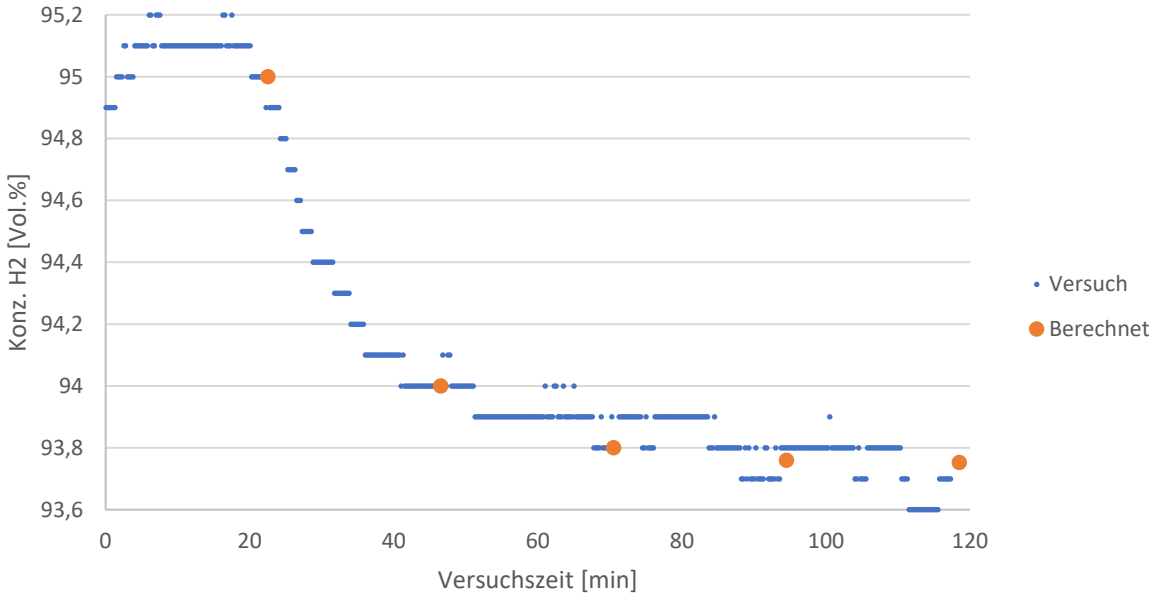


**Abbildung 7.1:** Recyclingversuch mit 800 mln/min und 20 % Recycle

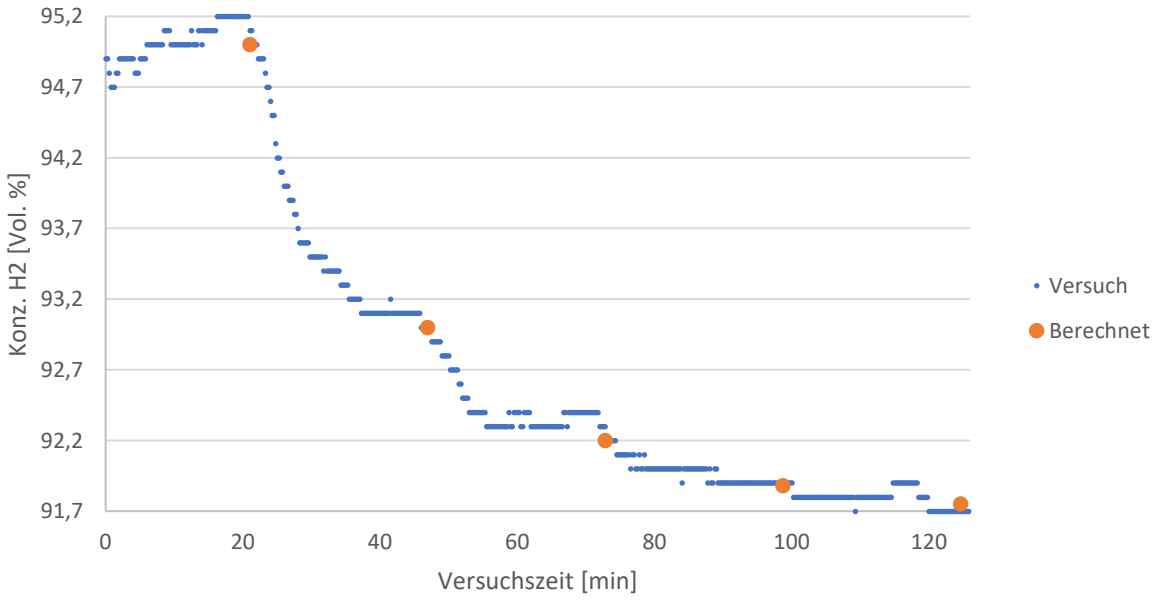


**Abbildung 7.2:** Recyclingversuch mit 800 mln/min und 40 % Recycle

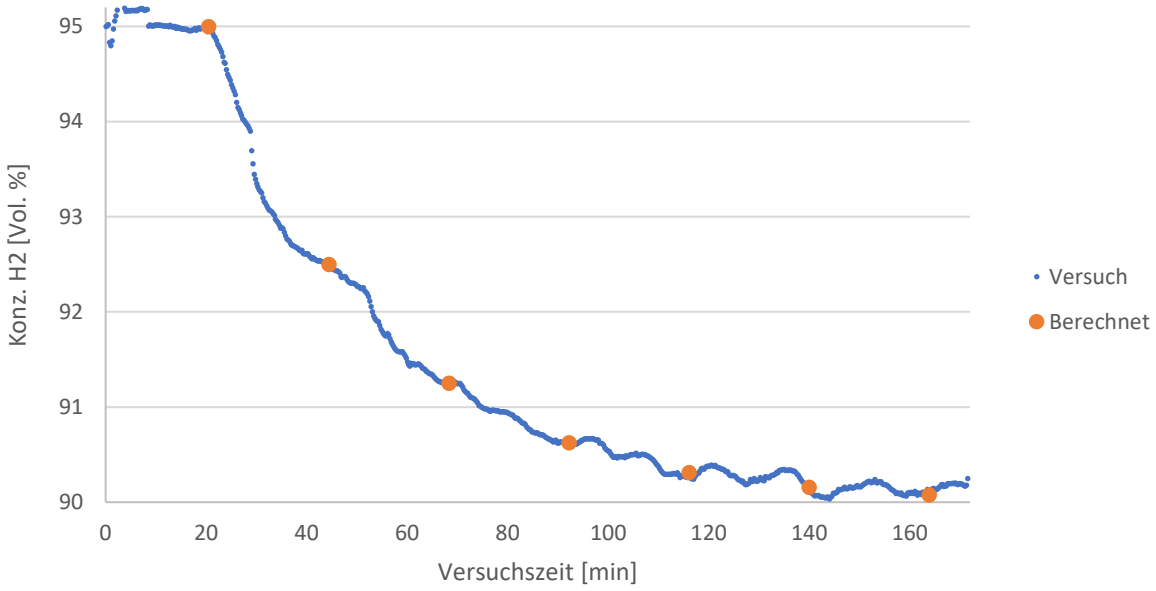


**Abbildung 7.3:** Recyclingversuch mit 800 mln/min und 50 % Recycle

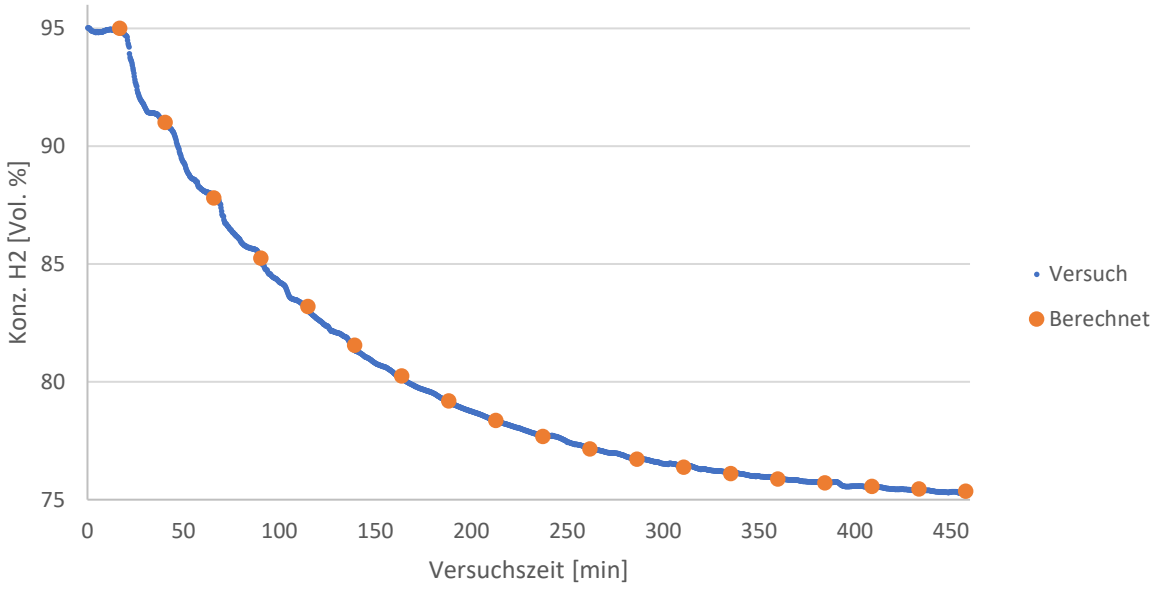


**Abbildung 7.4:** Recyclingversuch mit 800 mln/min und 80 % Recycle

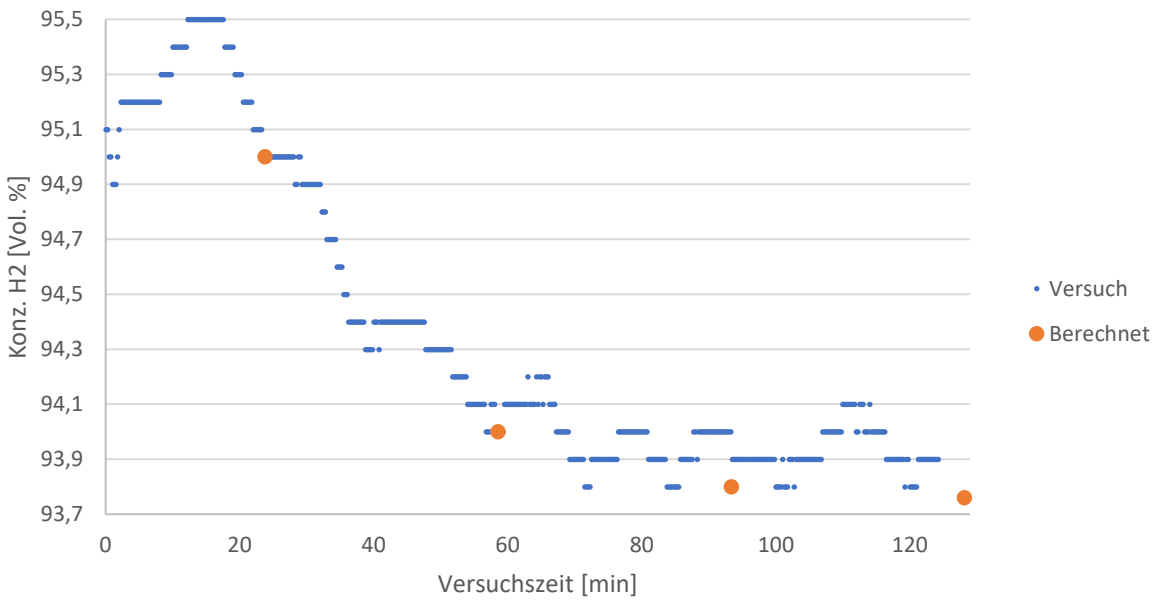


**Abbildung 7.5:** Recyclingversuch mit 600 mln/min und 20 % Recycle

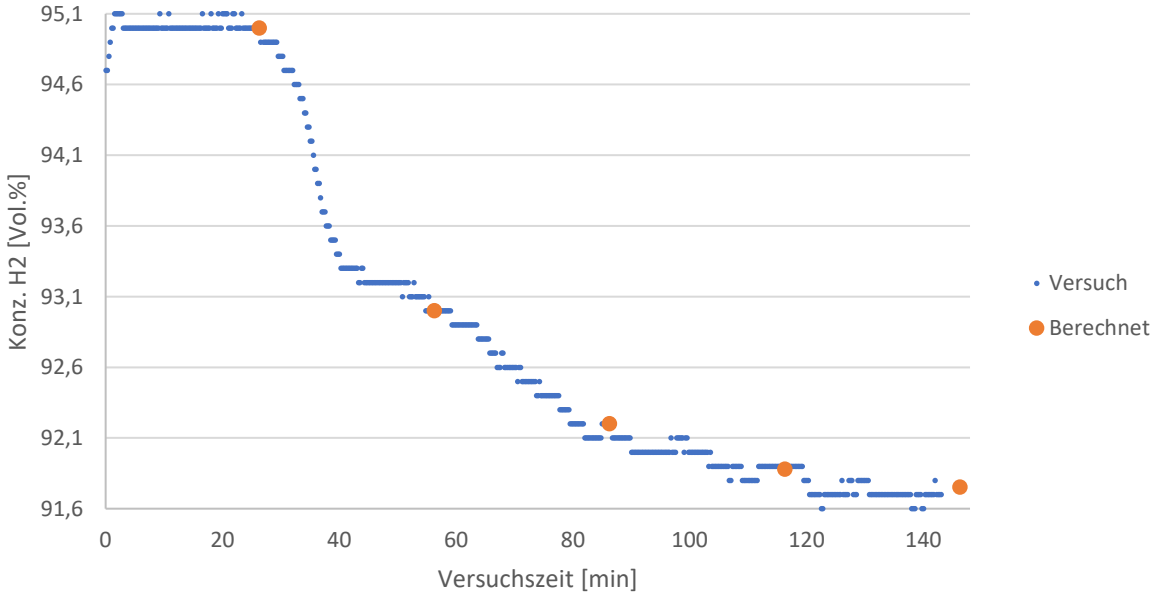


**Abbildung 7.6:** Recyclingversuch mit 600 mln/min und 40 % Recycle

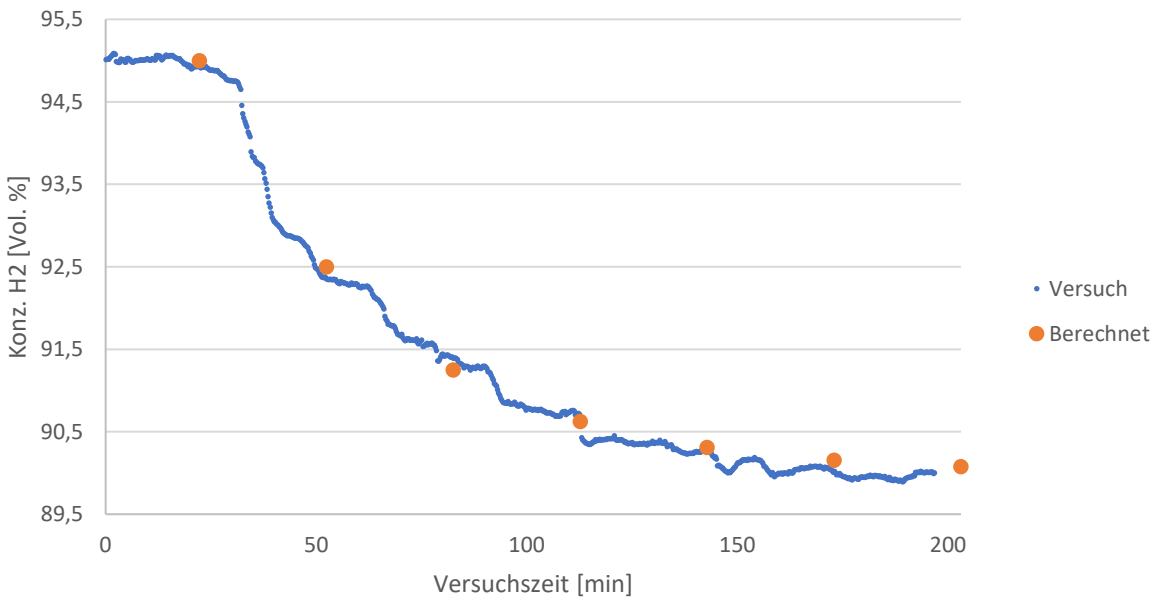


**Abbildung 7.7:** Recyclingversuch mit 600 mln/min und 50 % Recycle

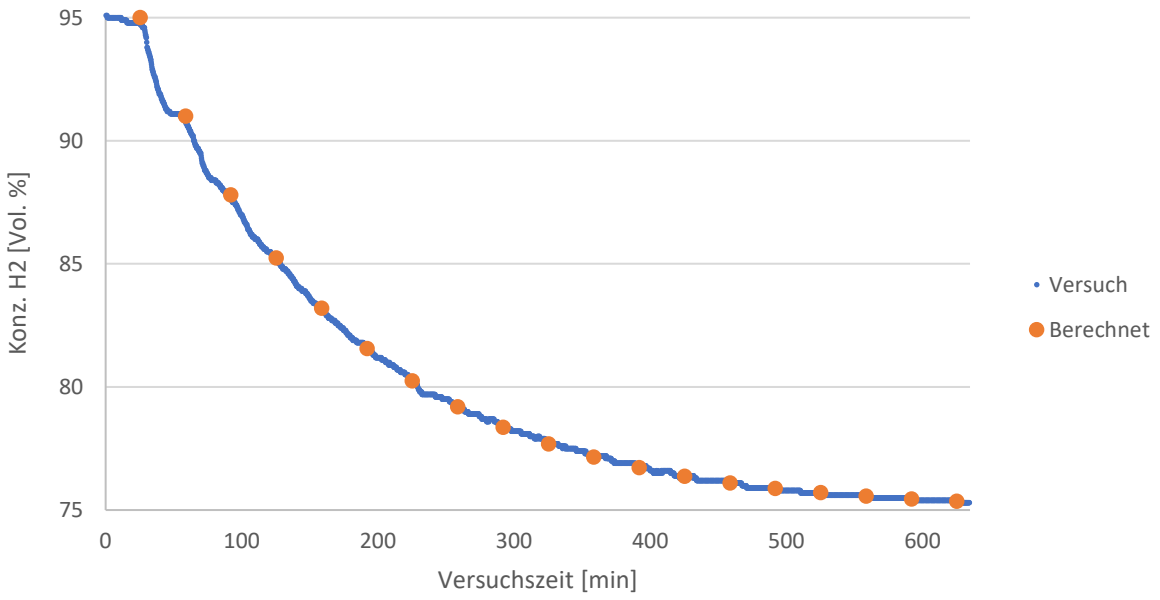


**Abbildung 7.8:** Recyclingversuch mit 600 mln/min und 80 % Recycle

## 7.2 Hydrodeoxygenierung der Modellsubstanz 2-Undecanon

### 7.2.1 Berechnung von Umsatz und Ausbeute

Im Folgenden wird anhand der Orientierungsversuche zur Bestimmung des Temperaturbereiches die Berechnung von Umsatz und Ausbeute aus den von der Analytik des Fraunhofer UMSICHT bestimmten Konzentrationen und Wassergehalten aufgeführt. Dazu sind die Analysenergebnisse des Orientierungsversuches in der untenstehenden Tabelle dargestellt. Die Dichte wurde mit dem Messgerät Mettler Densito bestimmt, die Massen von Edukt, Produkt und Isopropanol wurden während des Versuches ausgewogen. Dazu ist anzumerken, dass die korrekte Auswaage des Eduktes bei den Orientierungsversuchen noch nicht stattgefunden hat, weshalb diese mit der Produktmasse gleichgesetzt wurde. Da die Versuche ohnehin nur zur ersten Orientierung dienen und die Ergebnisse sehr eindeutig sind, kann die Abweichung vernachlässigt werden. Bei den anderen Versuchen hat die Auswaage korrekt stattgefunden. Es wird darauf verzichtet die Analysenergebnisse der anderen Versuche anzugeben, da die Rechnung analog erfolgt und die Angabe von Ausbeute und Umsatz eine höhere Aussagekraft zur Bewertung der Versuche hat.

**Tabelle 7.1:** Analysenergebnisse Orientierungsversuche

| Versuch | Masse Edukt [g] | Masse Produkt [g] | Masse 2-Propanol [g] | Dichte [g/ml] | Wassergehalt [Gew.-%] | Konz. Undecanon [g/L] | Konz. Undecanol [g/L] | Konz. Undecan [g/L] | Konz. Nonan [g/L] | Konz. Decan [g/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.1 | 24,54 | 24,54 | 0,00 | 0,793 | 0,5 | 96 | 550 | 10 | 0 | 0,0 |
| 1.2 | 28,99 | 28,99 | 0,00 | 0,795 | 0,5 | 93 | 550 | 34 | 8 | 0,0 |
| 1.3 | 22,60 | 22,60 | 7,69 | 0,768 | 3,2 | 50 | 120 | 230 | 28 | 0,0 |

Aus den in der Tabelle dargestellten Werten wurden die in Kapitel 4.2.1 dargestellten Ausbeuten und der Umsatz berechnet. Nachfolgend ist anhand des letzten Orientierungsversuchs eine Beispielrechnung aufgeführt. Dabei wird zunächst aus der Dichte ρ und den Massen m von 2-Propanol und dem Produkt das Volumen V der Probe mit 2-Propanol berechnet.

$$V_{Probe} = \frac{m_{P,ges} + m_{2-Propanol}}{\rho} = \frac{22{,}60\ g + 7{,}69\ g}{0{,}768 \frac{g}{ml}} = 39{,}47\ ml \qquad (12)$$

Daraus kann mit Hilfe der bestimmten Konzentrationen c und der molaren Masse M die Stoffmenge n der jeweiligen Komponenten berechnet werden. Der Index P zeigt dabei an, dass sich die Angaben auf das Produkt beziehen. Dargestellt ist hier die Berechnung der Stoffmenge von 2-Undecanon und 2-Undecanol. Die anderen Komponenten werden analog berechnet. Alle verwendeten molaren Massen wurden der GESTIS-Stoffdatenbank entnommen.

$$n_{P,Undecanon} = \frac{c_{P,Undecanon} \cdot V_{Probe}}{M_{Undecanon}} = \frac{50\,\frac{g}{L} \cdot 39{,}47\text{ml}}{1000\,\frac{ml}{L} \cdot 0{,}17029\ g/mmol} = 11{,}52\ mmol \quad (13)$$

$$n_{P,Undecanol} = \frac{c_{P,Undecanol} \cdot V_{Probe}}{M_{Undecanol}} = \frac{120\,\frac{g}{L} \cdot 39{,}47\text{ml}}{1000\,\frac{ml}{L} \cdot 0{,}17231\ g/mmol} = 27{,}48\ mmol \quad (14)$$

Um den Umsatz U zu bestimmen, wird zudem die Stoffmenge von 2-Undecanon im Edukt $n_{E,Undecanon}$ benötigt. Dazu wird der Massenanteil w mit der Gesamtmasse m des Eduktes multipliziert und durch die molaren Masse von 2-Undecanon geteilt. Der Massenanteil ist dabei die Masse an 2-Undecanon als Quotient der Gesamtmasse, wobei beachtet werden muss, dass das verwendete Undecanon nur 98%-ig ist. Für eine beliebige Gesamtmasse kann die Einzelmasse aus dem Produkt der gesamten Stoffmenge im Edukt $n_{E,ges}$, dem Stoffmengenanteil und der molaren Masse der Komponente berechnet werden. Dabei kürzt sich $n_{E,gest}$ aus der Gleichung heraus.

$$w = \frac{m_{E,Undecanon}}{m_{E,ges}} = \frac{n_{E,Undecanon} \cdot M_{Undecanon}}{\frac{n_{E,Undecanon} \cdot M_{Undecanon}}{0{,}98} + n_{E,Octan} \cdot M_{Octan}} \quad (15)$$

$$= \frac{0{,}75 \cdot n_{E,ges} \cdot 170{,}29\,\frac{g}{mol}}{\frac{0{,}75}{0{,}98} \cdot n_{E,ges} \cdot 170{,}29\,\frac{g}{mol} + 0{,}25 \cdot n_{E,ges} \cdot 114{,}23\,\frac{g}{mol}} = 0{,}8039$$

$$n_{E,Undecanon} = \frac{m_{E,ges} \cdot w}{M_{Undecanon}} = \frac{22{,}60\ g \cdot 0{,}8039}{0{,}17029\ g/mmol} = 106{,}86\ mmol \quad (16)$$

Daraus kann nun entsprechend Gleichung ( 2 ) der Umsatz berechnet werden.

$$U_{Udecanon} = \frac{n_{E,Undecanon} - n_{P,Undecanon}}{n_{E,Undecanon}} = \frac{106{,}86 - 11{,}52}{106{,}86} = 0{,}8922 = 89{,}22\ \%$$

Aufgrund von einzelnen starken Abweichungen zwischen dem Umsatz und der Summe der Ausbeuten auf Grundlage der Stoffmenge im Edukt wurde sich dazu entschieden die Ausbeute entgegen Gleichung ( 3 ) nicht auf Grundlage der Stoffmenge des Edukts, sondern der Summe der Stoffmengen von Undecanon, Undecanol Undecan, Nonan und Decan im Produkt zu berechnen. Dies ist möglich, da aus einem mol Undecanon hier auch ein mol der aufgeführten Produkte entsteht und keine Zu- oder Abnahme der Stoffmenge stattfindet. So können auch Abweichungen, die beispielsweise durch Produktverluste im Scheidetrichter oder durch das Verspritzen des Produktes entstehen, vermieden werden. Die einzelnen Stoffmengen werden dabei entsprechend Gleichung ( 13 ) und ( 14 ) berechnet und addiert, was an dieser Stelle jedoch nicht dargestellt wird. Die Berechnung erfolgt am Beispiel der Ausbeute an Undecanol.

$$A_{Undecanol} = \frac{(n_{P,Undecanol} - n_{E,Undecanol})}{n_{P,ges}} = \frac{27{,}48 - 0}{105{,}74} = 0{,}2599 = 25{,}99\ \% \quad (17)$$

### 7.2.2 Langzeitversuch

Um die Übersicht im Hauptkapitel zu wahren, werden die über die Zeiträume der Probennahme gemittelten Werte für den Purge- und Recyclingstrom, sowie die Methankonzentration, die beim Langezeitversuch aufgenommen wurden in der nachstehenden Tabelle dargestellt.

**Tabelle 7.2:** Purge- und Recyclingströme Langzeitversuch

| Nach [h:min] | Wasserstoff-strom gesamt [mln/min] | Mittlerer Purge [mln/min] | Mittlerer Recycle [mln/min] | Mittlerer Re-cycle Sollwert [mln/min] | Max. Methan Konz. [Vol. %] |
|---|---|---|---|---|---|
| 2:08 | 254 | 11 | 159 | 203 | 3,57 |
| 4:20 | 254 | 0 | 203 | 203 | 5,88 |
| 6:37 | 254 | 18 | 186 | 187 | 7,81 |
| 21:20 | 254 | 26 | 152 | 153 | 13,20 |
| 24:33 | 254 | 203 | 4 | 6 | 13,20 |
| 26:33 | 254 | 47 | 165 | 165 | 2,11 |
| 29:10 | 254 | 16 | 184 | 186 | 9,87 |
| 31:10 | 254 | 51 | 153 | 164 | 13,20 |
| 45:58 | 254 | 8 | 186 | 187 | 13,20 |
| 48:04 | 254 | 47 | 138 | 156 | 13,20 |
| 50:10 | 254 | 53 | 152 | 152 | 13,20 |
| 52:15 | 254 | 50 | 152 | 152 | 13,20 |
| 54:17 | 254 | 53 | 152 | 152 | 13,20 |
| 69:57 | 254 | 62 | 152 | 152 | 13,20 |
| 72:02 | 254 | 42 | 152 | 152 | 8,57 |
| 74:05 | 254 | 44 | 152 | 152 | 8,53 |
| 75:49 | 254 | 46 | 152 | 152 | 8,51 |

### 7.2.3 Versuchsplan

Da im Rahmen des Versuchsplans 55 Versuche durchgeführt wurden, wurde sich dazu entschieden im Hauptkapitel nur einzelne Versuchsergebnisse darzustellen. Die Ergebnisse aller Versuche, die alle entsprechend Kapitel 3.3.4 durchgeführt wurden, sind daher in diesem Kapitel aufgeführt. Die nach dem Punkt folgenden Nummern grenzen dabei die Temperaturen ab, wobei 1 der niedrigsten Temperatur von 240 °C und 5 280 °C entspricht. Auf die Versuchsergebnisse folgt zudem eine weitere Tabelle, in der die mittleren Purge- und Recyclingströme und die mittlere Methankonzentration der Versuche aufgeführt sind. Auch von dieser Tabelle wurden im Hauptkapitel nur die Besonderheiten dargestellt.

**Tabelle 7.3:** Versuchsergebnisse Versuchsplan

| Versuch | Umsatz Undecanon [%] | Ausbeute Undecanol [%] | Ausbeute Undecan [%] | Ausbeute Nonan [%] | Ausbeute Decan [%] | Ausbeute Wasser [%] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.1 | 86,86 | 78,05 | 7,73 | 0,84 | 0,00 | 11,22 |
| 1.2 | 83,90 | 72,28 | 10,16 | 1,79 | 0,00 | 14,10 |
| 1.3 | 82,97 | 62,52 | 18,76 | 1,14 | 0,00 | 19,71 |
| 1.4 | 85,11 | 43,93 | 36,32 | 4,43 | 0,37 | 37,36 |
| 1.5 | 88,74 | 24,95 | 50,01 | 12,19 | 1,04 | 71,56 |
| 2.1 | 76,25 | 69,84 | 6,60 | 0,00 | 0,00 | 11,33 |
| 2.2 | 81,71 | 68,31 | 9,97 | 1,17 | 0,00 | 12,44 |
| 2.3 | 82,13 | 60,45 | 16,08 | 3,64 | 0,00 | 20,01 |
| 2.4 | 75,94 | 43,69 | 28,46 | 3,74 | 0,34 | 32,48 |
| 2.5 | 81,11 | 23,32 | 51,41 | 6,83 | 0,69 | 57,50 |
| 3.1 | 92,39 | 72,76 | 17,89 | 0,00 | 0,00 | 20,63 |
| 3.2 | 91,82 | 59,25 | 28,11 | 2,21 | 0,00 | 24,48 |
| 3.3 | 92,58 | 41,23 | 42,21 | 6,73 | 0,00 | 38,49 |
| 3.4 | 89,34 | 26,54 | 60,94 | 1,78 | 0,00 | 64,90 |
| 3.5 | 91,95 | 17,51 | 69,71 | 4,90 | 0,41 | 74,53 |
| 4.1 | 79,29 | 72,80 | 6,83 | 0,00 | 0,00 | 8,18 |
| 4.2 | 81,54 | 70,79 | 10,89 | 0,00 | 0,00 | 12,36 |
| 4.3 | 81,78 | 61,11 | 18,37 | 1,97 | 0,00 | 20,73 |
| 4.4 | 79,90 | 47,14 | 32,48 | 0,50 | 0,00 | 30,67 |
| 4.5 | 82,64 | 34,23 | 47,17 | 1,49 | 0,00 | 48,92 |
| 5.1 | 92,24 | 76,60 | 15,65 | 0,00 | 0,00 | 18,19 |
| 5.2 | 92,45 | 68,94 | 23,03 | 0,00 | 0,00 | 26,49 |
| 5.3 | 92,54 | 55,25 | 35,14 | 1,66 | 0,00 | 34,59 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.4 | 91,93 | 31,18 | 60,81 | 0,00 | 0,00 | 63,38 |
| 5.5 | 94,99 | 17,37 | 76,58 | 1,03 | 0,00 | 79,57 |
| 6.1 | 87,04 | 78,49 | 8,84 | 0,00 | 0,00 | 11,31 |
| 6.2 | 87,07 | 72,15 | 13,92 | 0,75 | 0,00 | 16,50 |
| 6.3 | 86,92 | 62,37 | 21,54 | 2,63 | 0,00 | 26,31 |
| 6.4 | 83,13 | 42,41 | 39,37 | 1,29 | 0,00 | 47,97 |
| 6.5 | 85,49 | 29,77 | 53,02 | 3,08 | 0,36 | 57,24 |
| 7.1 | 68,88 | 63,32 | 6,81 | 1,04 | 0,00 | 10,80 |
| 7.2 | 67,60 | 58,38 | 9,47 | 2,61 | 0,00 | 13,47 |
| 7.3 | 65,40 | 46,57 | 13,82 | 6,98 | 0,65 | 22,84 |
| 7.4 | 62,85 | 36,50 | 25,41 | 3,10 | 0,30 | 27,16 |
| 7.5 | 65,18 | 26,78 | 34,06 | 5,81 | 0,65 | 41,12 |
| 8.1 | 87,03 | 74,05 | 13,34 | 0,00 | 0,00 | 14,99 |
| 8.2 | 86,33 | 65,34 | 19,70 | 1,73 | 0,00 | 23,07 |
| 8.3 | 83,47 | 47,38 | 29,52 | 7,47 | 0,00 | 38,26 |
| 8.4 | 85,02 | 29,14 | 54,37 | 1,75 | 0,00 | 47,72 |
| 8.5 | 84,82 | 17,49 | 62,52 | 4,44 | 0,00 | 62,11 |
| 9.1 | 74,08 | 67,75 | 8,34 | 0,00 | 0,00 | 10,72 |
| 9.2 | 77,47 | 67,28 | 11,65 | 0,00 | 0,00 | 13,29 |
| 9.3 | 77,33 | 57,30 | 18,55 | 2,41 | 0,00 | 21,44 |
| 9.4 | 72,53 | 36,66 | 35,92 | 0,63 | 0,00 | 37,78 |
| 9.5 | 77,25 | 27,49 | 47,98 | 1,35 | 0,00 | 52,36 |
| 10.1 | 88,99 | 73,68 | 15,62 | 0,00 | 0,00 | 19,85 |
| 10.2 | 88,98 | 66,30 | 22,97 | 0,00 | 0,00 | 24,05 |
| 10.3 | 89,69 | 53,62 | 34,48 | 1,50 | 0,00 | 34,78 |
| 10.4 | 84,64 | 27,38 | 57,85 | 0,00 | 0,00 | 50,19 |
| 10.5 | 91,40 | 19,67 | 70,39 | 0,89 | 0,00 | 76,45 |
| 11.1 | 81,93 | 70,62 | 11,87 | 0,00 | 0,00 | 14,60 |
| 11.2 | 83,39 | 67,66 | 16,29 | 0,74 | 0,00 | 17,34 |
| 11.3 | 89,96 | 55,87 | 25,00 | 3,18 | 0,00 | 44,03 |
| 11.4 | 82,97 | 28,85 | 53,01 | 0,87 | 0,00 | 61,96 |
| 11.5 | 86,91 | 19,64 | 65,20 | 2,00 | 0,00 | 69,18 |

Da der Druck im und hinter dem Reaktor nach dem Ablassen von Proben abfällt wurde bei der Bestimmung der mittleren Purge- und Recyclingströme versuchsabhängig eine Zeitspanne zu Beginn und Ende weggelassen und nur der stabile mittlere Zeitraum betrachtet. Bei den Versuchen 7.2, 7.5, 10.4 und 11.2 weicht der tatsächliche Recyclingstrom vom Sollwert ab, da der Recyclingstrom zu spät oder überhaupt nicht eingestellt wurde. Bei Versuch 11.3 hingegen wurde ein leicht zu hoher Recyclingstrom eingestellt.

**Tabelle 7.4:** Purge- und Recyclingströme Versuchsplan

| Versuch | Wasserstoff-strom gesamt [mln/min] | Mittlerer Purge [mln/min] | Mittlerer Recycle [mln/min] | Recycle Sollwert [mln/min] | Max. Methan Konz. [Vol. %] |
|---|---|---|---|---|---|
| 1.1 | 349 | 88 | 201 | 201 | 2,41 |
| 1.2 | 349 | 66 | 201 | 201 | 5,08 |
| 1.3 | 349 | 93 | 201 | 201 | 13,20 |
| 1.4 | 349 | 60 | 201 | 201 | 8,61 |
| 1.5 | 349 | 50 | 201 | 201 | 13,20 |
| 2.1 | 748 | 117 | 543 | 561 | 1,13 |
| 2.2 | 748 | 92 | 557 | 561 | 2,50 |
| 2.3 | 748 | 120 | 561 | 561 | 5,35 |
| 2.4 | 748 | 71 | 561 | 561 | 6,45 |
| 2.5 | 748 | 35 | 561 | 561 | 9,04 |
| 3.1 | 249 | 22 | 187 | 187 | 0,73 |
| 3.2 | 249 | 43 | 187 | 187 | 1,70 |
| 3.3 | 249 | 34 | 187 | 187 | 4,85 |
| 3.4 | 249 | 13 | 187 | 187 | 1,77 |
| 3.5 | 249 | 8 | 187 | 187 | 4,52 |
| 4.1 | 748 | 114 | 561 | 561 | 0,57 |
| 4.2 | 748 | 128 | 561 | 561 | 1,11 |
| 4.3 | 748 | 96 | 561 | 561 | 3,36 |
| 4.4 | 748 | 77 | 561 | 561 | 1,16 |
| 4.5 | 748 | 49 | 561 | 561 | 3,52 |
| 5.1 | 249 | 50 | 187 | 187 | 0,78 |
| 5.2 | 249 | 47 | 187 | 187 | 0,65 |
| 5.3 | 249 | 37 | 187 | 187 | 1,39 |
| 5.4 | 249 | 19 | 187 | 187 | 3,78 |
| 5.5 | 249 | 14 | 187 | 187 | 3,52 |
| 6.1 | 349 | 116 | 201 | 201 | 1,63 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 6.2 | 349 | 108 | 201 | 201 | 1,07 |
| 6.3 | 349 | 92 | 201 | 201 | 3,00 |
| 6.4 | 349 | 73 | 201 | 201 | 2,92 |
| 6.5 | 349 | 62 | 201 | 201 | 4,72 |
| 7.1 | 299 | 103 | 120 | 120 | 2,81 |
| 7.2 | 299 | 102 | 27 | 120 | 7,07 |
| 7.3 | 299 | 79 | 120 | 120 | 13,20 |
| 7.4 | 299 | 71 | 120 | 120 | 7,80 |
| 7.5 | 299 | 153 | 0 | 120 | 18,3 |
| 8.1 | 100 | 35 | 40 | 40 | 1,73 |
| 8.2 | 100 | 33 | 40 | 40 | 2,79 |
| 8.3 | 100 | 23 | 40 | 40 | 9,00 |
| 8.4 | 100 | 19 | 40 | 40 | 3,32 |
| 8.5 | 100 | 11 | 40 | 40 | 4,28 |
| 9.1 | 299 | 95 | 120 | 120 | 0,87 |
| 9.2 | 299 | 87 | 120 | 120 | 1,54 |
| 9.3 | 299 | 68 | 120 | 120 | 4,49 |
| 9.4 | 299 | 53 | 120 | 120 | 6,87 |
| 9.5 | 299 | 29 | 120 | 120 | 7,79 |
| 10.1 | 100 | 41 | 40 | 40 | 0,73 |
| 10.2 | 100 | 38 | 40 | 40 | 0,81 |
| 10.3 | 100 | 28 | 40 | 40 | 1,62 |
| 10.4 | 100 | 29 | 0 | 40 | 2,42 |
| 10.5 | 100 | 16 | 40 | 40 | 1,56 |
| 11.1 | 349 | 88 | 201 | 201 | 0,56 |
| 11.2 | 349 | 268 | 1 | 201 | 1,17 |
| 11.3 | 349 | 81 | 210 | 201 | 3,48 |
| 11.4 | 349 | 58 | 201 | 201 | 1,89 |
| 11.5 | 349 | 45 | 201 | 201 | 3,31 |