

Herstellung von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Matthias Betz
aus Bad Rappenau

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2025

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Zweitgutachter: Prof. Dr. tech. Reinhard Rauch

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von benzinar-tigen Paraffinen mit hohem Verzweigungsgrad durch die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung zu evaluieren und die dabei ablaufenden Reaktions-pfade näher zu eruieren.

Zur Findung eines geeigneten Katalysatorsystems wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, dabei konnte Nickel auf amorphen Silicium-Aluminium-Mischoxid Trägermaterialien (Silica-Aluminas) als vielverspre-chend identifiziert werden. Um den optimalen Nickelgehalt zu eruieren wurden drei kommerziell erhältliche Silica-Aluminas jeweils mit unterschiedlichen Mengen an Nickel beladen, anschließend charakterisiert und einem Scree-ning unterzogen. Aufgrund der hohen Ausbeute im Benzinbereich und des hohen Verzweigungsgrads der erhaltenen Reaktionsprodukte wurden 2 Gew.% Nickel auf dem Siralox 40 HPV Trägermaterial als am besten geeignetes Katalysatorsystem ausgewählt.

Mit dem präferiertem Material wurden weitere Untersuchungen durchgeführt um den Einfluss von Temperatur, Druck und Verweilzeit auf das Produktspek-trum aufzuklären. Besonders Interesse galt dabei dem Verzweigungsgrad der C₈-Oligomere. Entgegen der Auffassung aus der Literatur führten niedrige Temperaturen zu einer höheren Anzahl an Seitenketten in dieser Produkt-fraktion. Dies war bedingt durch einen höheren Anteil des 2-Butens in der C₄-Fraktion, was Aufgrund der sauer katalysierten C₄-Dimerisierung zu mehr 2-fach verzweigten Octenen führt. Ein erhöhter Reaktionsdruck hatte eine Steigerung des Ethylen-Umsatzes, der Ausbeute im Benzin-Bereich und des Anteils verzweigter Oligomere zur Folge. Nicht eindeutig aufzuklären war hingegen der Einfluss der Verweilzeit auf den Ethylen-Umsatz. Anhand des Pro-duktspektrums wurde aber festgestellt, dass die für den Aufbau der langkettigen Oligomere verantwortlichen sauer katalysierten Reaktionen vergleichsweise langsam ablaufen.

Ein Langzeitversuch zeigte ein mit zunehmender Versuchszeit verändertes Produktspektrum, eine Auswirkung auf den konstant hohen Ethylen-Umsatz konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Analyse der erhaltenen und anschließend hydrierten Benzinfraktion wies eine sehr geringe Octanzahl < 50 sowie einen hohen Anteil an Schwersiedern auf. Aufgrund dessen wurde das gewonnene hydrierte Ethylen-Oligomerbenzin als nicht geeignet für die direkte Verwendung in Ottomotoren eingestuft, obwohl sonstige Kraftstoffrelevanten Eigenschaften gute Übereinstimmungen mit der DIN EN 228 zeigten.

Mit weiteren Versuchen wurde das zugrundeliegende Reaktionsnetzwerk der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung weiter aufgeklärt. Das entwickelte Reaktionsnetzwerk unterscheidet zwischen Reaktionspfaden die an sauren Zentren und solchen die an Nickel katalysiert werden. Weiterhin werden alle gasförmigen sowie flüssigen Hauptprodukte bis zur C_8 -Fraktion berücksichtigt, welche mehr als 0,5 Gew.% zum gesamten Produktspektrum der flüssigen Reaktionsprodukte beitragen. Besonders herausgearbeitet wurde die Bedeutung der Dimerisierung des 1- und 2-Butens auf den Verzweigungsgrad der gebildeten Octene. Über eine mechanistische Betrachtung verschiedener Typen von β -Spaltungsreaktionen konnte eine Vorhersage getroffen werden, welche Produktfraktionen für ablaufende Crackreaktionen herangezogen werden.

Eine durchgeführte Kostenschätzung kam zu dem Ergebnis, dass die Herstellungskosten von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen bei $0,948 \text{ € L}^{-1}$ liegen, bei Kosten für den Rohstoff Ethanol von $0,459 \text{ € L}^{-1}$. Der Rohmaterialpreis des Ethylens stellt dabei den größten Kostenfaktor dar.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Realisierung eines Verfahrens zu Herstellung benzinartiger Paraffine durch die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung möglich ist, wenn es gelingt die Octanzahl der erhaltenen Benzinfraktion zu steigern.

Abstract

The objective of this work was to evaluate a simple process for the production of gasoline-like paraffins with a high degree of branching by heterogeneously catalyzed ethylene oligomerization and to further elucidate the reaction pathways involved.

A comprehensive literature study was conducted to find a suitable catalyst system, nickel on silica-alumina support materials was identified as most promising. In order to determine the optimum nickel content, three commercially available silica-aluminas were each loaded with different amounts of nickel, then characterized and subjected to screening. Due to the high yield in the gasoline range and the high degree of branching of the reaction products, 2 wt% nickel on the Siralox 40 HPV support material was selected as the most promising catalyst system.

Further experiments were carried out with the preferred material to investigate the influence of temperature, pressure and residence time on the product spectrum. Of special interest was the degree of branching of the C₈-oligomers. Contrary to the literature, lower temperatures led to a higher number of side chains in this product fraction. This was due to a higher proportion of 2-butene in the C₄-fraction, resulting in more double branched octenes due to acid catalyzed C₄-dimerization. Increased reaction pressure resulted in an increase in ethylene conversion, gasoline yield and the proportion of branched oligomers. The influence of the residence time on the ethylene conversion could not be clearly resolved. However, on the basis of the product spectrum, it was found that the acid catalyzed reactions responsible for the formation of the long-chain oligomers proceed comparatively slowly.

A long-term experiment showed that the product spectrum changed with increasing time, but no effect on the constantly high ethylene conversion was observed. The analysis of the obtained and subsequently hydrogenated gasoline fraction showed a very low octane number < 50 and a high content of long

chain hydrocarbons. As a result, the hydrogenated ethylene oligomer gasoline obtained was not classified as suitable for direct use in spark ignition engines, although other fuel-relevant properties showed good compliance with the DIN EN 228.

With additional experiments, the reaction network of the heterogeneously catalyzed oligomerization of ethylene could be further enlightened. The developed reaction network distinguishes between acid and nickel catalyzed reaction pathways and considers all gaseous and liquid main products up to the C₈-fraction, which contribute more than 0.5 wt.% to the total product spectrum of the liquid reaction products. The relevance of the dimerization reaction of 1- and 2-butenes on the degree of branching of the formed octenes was particularly highlighted. A mechanistic consideration of different types of β -scissions allowed a prediction which product fractions will be used for cracking reactions.

A cost estimation concluded that the production cost of gasoline-like paraffins from ethylene is 0.948 € L⁻¹, based on ethanol feedstock costs of 0.459 € L⁻¹. In this case, the raw material price of ethylene represents hereby the largest cost factor.

The present work shows that the realization of a process for the production of gasoline-like paraffins by the heterogeneously catalyzed oligomerization of ethylene is possible if it is managed to increase the octane number of the obtained gasoline fraction.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer für die Möglichkeit dieses interessante Themengebiet bearbeiten zu dürfen, für die gute wissenschaftliche Betreuung und für das Vertrauen, selbstständig und mit großer Eigenverantwortung meine arbeiten durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. tech. Reinhard Rauch danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ganz besonders möchte ich Herrn Dr. Ulrich Arnold für die hervorragende Betreuung, große Freiheit und kritische Durchsicht meiner Schriftstücke danken. Die Vielzahl unserer fruchtbaren Diskussionen gaben oft den richtigen Denkanstoß.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinem Arbeitskreis am Institut. Allen voran möchte ich Frau Marion Lenzner danken, die immer ein offenes Ohr für mich hatte. Auch Frau Diana Deutsch möchte ganz besonders für die Unterstützung im Labor danken. Ein riesiger Dank geht an Frau Sigrid Silbernagel-Donath und Frau Sarah Peissig für die zahlreichen präparativen Labortätigkeiten. Herrn Gilbert Zwick möchte ich für die Hilfestellung bei praktischen Arbeiten an den Gaschromatographen danken.

Nicht vergessen möchte ich an dieser Stelle Herrn Ankur Ghosh Chowdhury, Herrn Marius Drexler, Herrn Fabian Eichner, Herrn Constantin Fuchs, Herrn Dr. Philipp Haltenort, Herrn Dr. Ludger Lautenschütz, Herrn Benjamin Niethammer, Herrn Kalim Sheikh und Herrn Dr. Dorian Östreich. Euch danke ich für die zahlreichen, gleichermaßen sachdienlichen und unterhaltsamen Diskussionen.

Ein großes Dankeschön geht an Herrn Dr. Johannes Abeln und Herrn Till Henrich für die vielen fruchtbaren Diskussionen zu meiner Arbeit und weiteren bedeutenden Themengebieten.

Herrn Dr. Thomas Zevaco und Herrn Ricki Drexler möchte ich für das aufbereiten der großen Benzinproben danken.

Herrn Egbert Kehrwecker und seiner Mannschaft aus der mechanischen Werkstatt möchte ich ganz besonders für die Anfertigung meiner vielen Sonderwünsche danken.

Für die mehr als angenehme Atmosphäre und gute Zusammenarbeit am Institut gebührt Frau Dr. Katharina Stoll, Frau Dr. Nirvana Delgado, Frau Dr. Nina Schmitt, Frau Sabrina Polierer, Herrn Dr. Simon Wodarz und Herrn Dr. David Steinbach ein riesiges Dankeschön.

Nicht vergessen möchte ich meine Mitbewohner aus „K95“ die mich immer unterstützt und aufgeheitert haben. Euch sei ein fröhliches „Holza“.

Zuletzt gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	ix
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	4
2 Stand von Wissenschaft und Technik	7
2.1 Ottokraftstoffe	7
2.1.1 Herstellung aus alternativen Rohstoffen	12
2.1.2 Einfluss der Stoffklassen auf die Abgasemissionen	16
2.2 Oligomerbenzine aus höheren Olefinen	20
2.2.1 Homogen katalysierte Verfahren	23
2.2.2 Heterogen katalysierte Verfahren	25
2.3 Heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung	30
2.3.1 Katalysatorsysteme	31
2.3.2 Reaktionsmechanismen	39
2.3.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen	46
2.3.4 Langzeitstudien	49
2.3.5 Industrielle Prozesse	51
3 Experimenteller Teil	53
3.1 Katalysatorsynthese und Charakterisierung	53
3.2 Oligomerisierungsversuche	56
3.2.1 Verwendete Laboranlage	56
3.2.2 Analytik	61
3.2.3 Durchführung und Auswertung	63

4	Ergebnisse	71
4.1	Katalysatorcharakterisierung	71
4.2	Katalysatorscreening	85
4.3	Einfluss der Reaktionsbedingungen	95
4.3.1	Temperatur	96
4.3.2	Druck	111
4.3.3	Verweilzeit	116
4.4	Langzeitversuch	123
4.4.1	Analyse der Benzinfraktion	128
4.5	Zusätzliche Untersuchungen zum Reaktionsnetzwerk	131
4.5.1	Oligomerisierung im Zweibett-Verfahren	131
4.5.2	Oligomerisierung höherer Olefine	136
4.5.3	Vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk	140
4.6	Kostenschätzung	146
5	Zusammenfassung und Ausblick	157
	Literaturverzeichnis	161
	Anhang	185
A.1	Stand von Wissenschaft und Technik	185
A.2	Experimentelles	188
A.2.1	Verwendete Laboranlage	188
A.2.2	Einsatz höherer Olefine als Edukte	195
A.2.3	Analytik	198
A.2.4	Versuchsdurchführung und Auswertung	205
A.3	Ergebnisse	205
A.3.1	Massenbilanzen	205
A.3.2	Katalysatorcharakterisierung und -screening	207
A.3.3	Einfluss der Reaktionsbedingungen	215
A.3.3.1	Druck	217
A.3.3.2	Verweilzeit	220
A.3.4	Langzeitversuch	223
A.3.5	Oligomerisierung im Zweibett-Verfahren	224
A.3.6	Vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk	226
A.3.7	Kostenschätzung	228

Abkürzungen und Symbole

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A_{GC}	Fläche im Chromatogramm	Verschieden
B	Parameter in Gleichung A.10	--
b	Volumenverhältnis SiC zu Katalysator	--
C	Parameter in Gleichung A.10	--
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
d	Durchmesser	Verschieden
d_p	Porendurchmesser	nm
D_{ax}	Axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
f	Möglicher Fehler des beobachteten Umsatzes X	%
l	Länge	m
l_C	Charakteristische Länge	m
M_i	Molmasse von i	g mol^{-1}
m	Masse	kg
n	Reaktionsordnung	--
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol s^{-1}
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck	bar
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
RF	Responsefaktor	Verschieden
$\bar{R}F$	Arithmetischer Mittelwert eines Responsefaktors	Verschieden
T	Temperatur	K oder °C

Symbol	Bedeutung	Einheit
t	Zeit	min
S_{BET}	Spezifische Oberfläche ermittelt nach BET-Methode	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$S_{i,Gas}$	Selektivität einer gasförmigen Spezies i	%
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
V_P	Porenvolumen	ml g^{-1}
$v_{2/1-C_4H_8}$	Verhältnis von 2- zu 1-Buten	--
$WHSV$	Weight Hourly Space Velocity	h^{-1}
w	Gewichtsanteil	Gew.%
$X_{C_2H_4}$	Ethylen-Umsatz	%
y_i	Volumenanteil von i	%

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
γ_i	Anzahl Kohlenstoffatome einer Spezies i	--
ΔT_{ad}	Adiabate Temperaturerhöhung	K
ε	SiC-Volumenanteil	--
η	Dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
2θ	Beugungswinkel	°
ξ	Anzahl von Seitenketten eines Kohlenwasserstoffmoleküls	--
ρ	Dichte	kg m^{-3}
$\phi_{1,2}$	Stoßdurchmesser	pm
Δv_i	Diffusionsvolumen von i	--
Ψ	Massenbilanz	%
Ω	Kollisionsintegral	--

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bedeutung	Definition
Bo	Bodenstein-Zahl	$Bo = \frac{u_0 \cdot l_{R,ein}}{D_{ax}}$
Pe_{ax}	Axiale Péclet-Zahl	$Pe_{ax} = \frac{u_0 \cdot d_{P,max}}{D_{ax}}$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{u_0 \cdot l_C \cdot \rho}{\eta}$
Sc	Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{i,j}}$

Abkürzungen

ACC	Annualized Capital Charge
ACCR	Annual Capital Charge Ratio
AtJ	Alcohol to Jet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BSZ	Brønstedt saure Zentren
BuOH	Butanol
CO	Kohlenstoffmonoxid
DVPE	Dry Vapour Pressure Equivalent
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ETBE	Ethyl-tertiär-butylether
EtOH	Ethanol
EU	Europäische Union
FCC	Fluid Catalyst Cracking
FCOP	Fixed Cost of Production
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
HD	Hochdruck

HDS	Hydrodesulfurierung
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HT	Hochtemperatur
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ISBL	Inside Battery Limits
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KW	Kohlenwasserstoffe
LF	Lang-Faktor
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity
LPG	Liquefied Petroleum Gas
LSZ	Lewis saure Zentren
MeOH	Methanol
MOGD	Mobil Olefin to Gasoline and Distillate
MOZ	Motor-Octanzahl
MRT	Magnetresonanztomographie
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
MtG	Methanol to Gasoline
MtO	Methanol to Olefins
NO_x	Stickstoffoxide
NT	Niedertemperatur
OSBL	Outside Battery Limits
OZ	Octanzahl
PKW	Personenkraftwagen
PM	Particulate Matter
PtL	Power to Liquid
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROZ	Research-Octanzahl
RT	Retentionszeit
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SiC	Siliciumcarbid
TCOP	Total Cost of Production
TFCC	Total Fixed Capital Cost
THG	Treibhausgase
ToS	Time on Stream
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TRL	Technology Readiness Level
VCOP	Variable Cost of Production

WHSV	Weight Hourly Space Velocity
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)

Indizes

Index	Bedeutung
<i>aus</i>	Aus
<i>ein</i>	Ein
<i>erf</i>	Erforderlich
<i>Fr</i>	Fraktion
<i>fl</i>	Flüssig
<i>GC</i>	Gaschromatograph
<i>gas</i>	Gasförmig
<i>ges</i>	Gesamt
<i>i</i>	Spezies i
<i>id</i>	Ideal
<i>iso</i>	Verzweigtes Strukturisomer
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>lin</i>	Lineares Strukturisomer
<i>max</i>	Maximalwert
<i>N</i>	Normbedingungen
<i>Ni</i>	Nickel
<i>n</i>	Anzahl Kohlenstoffatome
<i>P</i>	Pore
<i>Pa</i>	Partikel
<i>Prod</i>	Produkt
<i>R</i>	Reaktor
<i>s</i>	Schüttung
<i>Th</i>	Thermoelementführung

1 Einleitung

Im Jahr 2018 betrug der weltweite Bedarf von rohölbasierendem Benzin 3,9 Millionen $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$. Trotz der aktuellen Entwicklungen der Antriebssysteme hin zur Elektromobilität, gehen Studien davon aus, dass die weltweite Nachfrage nach Benzin mittelfristig nur geringfügig zurückgeht und Benzin als Energieträger für die Mobilität, weltweit betrachtet, mittel bis langfristig noch eine bedeutende Rolle spielen wird [1, 2]. Tabelle 1.1 zeigt die erwartete Entwicklung der Nachfrage konventioneller fossiler Kraftstoffe. Der hohe Verbrauch fossiler Energieträger führt jedoch zu großen Mengen emittierter Treibhausgase (THG) im Verkehrssektor. Bezogen auf die globalen THG-Emissionen lag dessen Anteil im Jahr 2019 bei 15 % [3]. Erneuerbare Energien decken nur einen geringen Teil des Energieverbrauchs im Verkehrssektor ab, in 2018 waren dies lediglich 3,7 % [4].

Tabelle 1.1: Verbrauch rohölbasierter Kraftstoffe im Jahr 2018 und vorhergesagte Entwicklung im Rahmen der aktuell bestehenden Energiepolitik (Stated Policies Szenario). Angaben in Millionen $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ [1].

Kraftstoff	2018	2025	2030	2035	2040
Benzin	3,9	4,0	4,0	3,9	3,7
Kerosin	1,2	1,3	1,4	1,6	1,7
Diesel	4,4	4,8	4,9	4,8	4,9

Um die Risiken und Folgen des Klimawandels zu reduzieren beschlossen 195 Staaten im Dezember 2015 das sogenannte Übereinkommen von Paris. Dieses hatte unter anderem das Ziel den Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur auf deutlich unter 2 °C, bevorzugt unter 1,5 °C, im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter zu beschränken [5]. Damit dies gelingt muss der Ausstoß von Treibhausgasen signifikant reduziert werden. Im Transportsektor

können verschiedene Maßnahmen dazu beitragen: Reduktion des Verkehrsaufkommens, Einsatz von effizienteren Fahrzeugen sowie die Bereitstellung der Energieträger aus nicht fossilen Rohstoffen.

Eine Reduktion des globalen Verkehrsaufkommens ist jedoch nicht zu erwarten, da die Weltbevölkerung, das weltweite Bruttoinlandsprodukt und die internationalen Handelsbeziehungen in den kommenden Jahren voraussichtlich weiter zunehmen werden [6].

Die Kraftstoffeffizienz von Personenkraftwagen, bezogen auf die jeweilige Fahrzeugkategorie, wurde in den letzten Jahren verbessert. Zuletzt fiel aber die jährlich erzielte Verbrauchsminderung, bei neu zugelassenen Fahrzeugen, geringer als in den Vorjahren aus. Der durchschnittliche Gesamtverbrauch der globalen Fahrzeugflotte stieg dennoch an, da größere und schwerere Fahrzeuge einen höheren Marktanteil einnahmen. Weitere Steigerungen der Kraftstoffeffizienz werden jedoch erwartet [7].

Gegenwärtig existieren zwei Möglichkeiten, den Transportsektor zu defossilisieren: Die Bereitstellung von Kraftstoffen aus nicht fossilen Rohstoffen sowie der Einsatz von Elektromobilität, sofern die elektrische Energie aus regenerativen Quellen stammt. Für eine signifikante Reduzierung der THG-Emissionen des Verkehrssektors sollten beide Ansätze verfolgt werden. Im Jahr 2030 könnten Elektrofahrzeuge nahezu 50 % der neu zugelassenen Fahrzeuge ausmachen, gegenüber Plug-in-Hybriden ist besonders bei rein batterieelektrisch betriebenen Fahrzeugen, ein deutlicher Anstieg der Verkaufszahlen zu erwarten [2]. Aufgrund ihrer höheren Energiedichte gegenüber den verfügbaren Stromspeichertechnologien [8], können flüssige Kraftstoffe, insbesondere für Nischenanwendungen, in Zukunft aber weiterhin relevant sein.

Für flüssige Kraftstoffe die aus nicht fossilen Rohstoffen hergestellt werden haben sich inzwischen mehrere Begriffe etabliert, welche jedoch nicht als direkte Synonyme zu verstehen sind. Die als E-Fuels, Synfuels, erneuerbare Kraftstoffe oder Biokraftstoffe bezeichneten Energieträger benötigen alle eine nicht fossile Kohlenstoffquelle für ihre Herstellung.

Dieser oft als „grüner“ Kohlenstoff bezeichnete Rohstoff kann in Form von CO₂ direkt aus der Luft oder in verschiedenen Formen aus Biomasse gewonnen werden. Auch die Nutzung von CO₂ aus Punktquellen, wie Stahl- oder Zementwerken wird diskutiert. Eventuell benötigter Wasserstoff kann aus der mit regenerativem Strom betriebenen Wasserelektrolyse bereitgestellt werden. Dessen Einsatz für die Synthese von Kraftstoffen kann auch als eine indirekte Elektrifizierung des Verkehrssektors interpretiert werden.

Die aktuell etablierte Alternative für fossiles Benzin ist fermentativ gewonnenes Ethanol (EtOH) [9]. Da die Herstellung gegenwärtig überwiegend aus Nahrungsmittelpflanzen erfolgt, wird der Einsatz von Ethanol seit einigen Jahren kontrovers diskutiert. Jedoch wurden im Bereich der EtOH-Herstellung aus pflanzlichen Reststoffen in letzter Zeit große Fortschritte erreicht. Weltweit sind mehrere Demonstrationsanlagen in Betrieb, welche jeweils über $40\,000\text{ m}^3\text{ a}^{-1}$ Cellulose-Ethanol produzieren [10]. In der Regel wird Ethanol dem fossilen Benzin in geringen Mengen zugemischt, die Verwendung als Reinkraftstoff ist weltweit betrachtet wenig verbreitet. Die Ethanol-Anteile im Benzin sind in vielen Regionen auf 5 - 10 Vol.% beschränkt [11], im angelsächsischen Sprachraum wird die dortige 10 Vol.% Obergrenze auch als „Blend-Wall“ bezeichnet. Für den Einsatz von Benzin mit einem höherem Ethanol-Gehalt sind oftmals Modifikationen am Motor erforderlich [12].

Um bei unmodifizierten Motoren, also der bestehenden Fahrzeugflotte, einen größeren Teil des fossilen Kraftstoffs durch Ethanol basierte Produkte zu ersetzen, stellt die Überführung des Ethanols in benzinartige Kohlenwasserstoffe (KW) eine vielversprechende Möglichkeit dar. Diese sind prinzipiell ohne Obergrenze mit herkömmlichen Benzin mischbar, weshalb ein höherer Anteil von fossilen Komponenten ersetzt werden kann. Dabei ist die Umwandlung in paraffinische KW zu bevorzugen, da diese Stoffklasse Vorteile bezüglich der Abgasemissionen aufweist. Mit dem in Abbildung 1.1 dargestellten Verfahren ist es möglich Ethanol in eine Vielzahl verschiedenster KW zu überführen. Im Rahmen dieser Arbeit soll jedoch die Herstellung von Kohlenwasserstoffen im Siedebereich von Benzin im Vordergrund stehen.

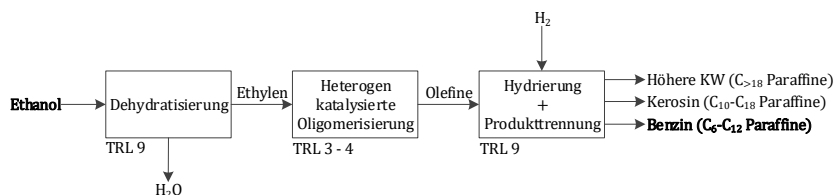


Abbildung 1.1: Verfahren zur Überführung von Ethanol in benzinartige Kohlenwasserstoffe, TRL= Technology Readiness Level.

Das Sauerstoffatom im EtOH-Molekül ist der prägnanteste Unterschied zu regulären Benzinkomponenten. Durch Wasserabspaltung (Dehydratisierung)

kann der Sauerstoff aus dem Molekül entfernt werden. Aktuell wird nach diesem Prozess bereits an mehreren Standorten kommerziell Ethylen aus fermentativ gewonnenem EtOH hergestellt [13, 14], weshalb dieser Teil des Verfahrens, mit einem TRL von 9 zu bewerten ist. Durch die Oligomerisierung kann das Ethylen in höhere Olefine überführt werden, welche im Siedebereich von Benzin liegen. Diese Oligomerisierungsreaktion führt jedoch nicht selektiv zu einer bestimmten Produktfraktion, weshalb auch KW mit mehr als 12 C-Atomen gebildet werden. Seit den 30er Jahren werden Benzinkomponenten aus Olefinen durch heterogen katalysierte Oligomerisierungsverfahren kommerziell hergestellt, jedoch wird dazu in der Regel ein Gemisch aus Propylen und Butylen verwendet [15]. Die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung zur gezielten Synthese von paraffinischen Benzinkomponenten ist aktuell noch Gegenstand der Forschung, darum kann dieser Teilschritt mit einem TRL von 3 - 4 bewertet werden. Durch die anschließende Hydrierung werden benzinartige Paraffine erhalten, die durch ein einfaches Trennverfahren von den KW außerhalb des Siedebereichs von Benzin separiert werden können. Dies sind etablierte Prozesse die seit geraumer Zeit im kommerziellen Maßstab durchgeführt werden (TRL 9). Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei dem vorgestellten Verfahren überwiegend Technologien mit einem hohem Reifegrad zum Einsatz kommen und lediglich bei der Ethylen-Oligomerisierung noch größerer Bedarf an Forschungsarbeit existiert.

1.1 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Verfahrenskonzept für die Herstellung von benzinartigen Paraffinen mit hohem Verzweigungsgrad durch die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung vorzuschlagen. Die Identifizierung eines geeigneten Katalysators stellt dabei den Ausgangspunkt der durchzuführenden Arbeiten dar. Dies erfolgt über ein Screening von selbst hergestellten Katalysatorsystemen, basierend auf kommerziellen Trägermaterialien. Anschließend soll untersucht werden, ob eine Steigerung der Selektivität hin zu verzweigteren Oligomeren durch die Änderung der Reaktionsparameter möglich ist. Im weiteren Verlauf werden unter den zu bevorzugenden Reaktionsbedingungen ausreichende Mengen des Oligomerbenzins produziert, um dessen physikochemische Eigenschaften zu charakterisieren. Ausgehend davon soll eine Abschätzung über die Eignung des erhaltenen Kraftstoffs für den Einsatz in Ottomotoren

durchgeführt werden. Weiterhin wird die Langzeitstabilität des eingesetzten Katalysatorsystems evaluiert. Anschließend soll durch zusätzliche Experimente das zugrunde liegende Reaktionsnetzwerk der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung aufgeklärt werden. Abschließend soll die Wirtschaftlichkeit des betrachteten Verfahrens bewertet werden.

Zu Beginn werden in Kapitel 2.1 die wichtigsten Eigenschaften von Ottokraftstoffen sowie die Herstellverfahren für Benzinkomponenten nach dem Stand der Technik beschrieben. Im Anschluss werden die aktuellen rechtlichen Rahmenbedingungen für den Einsatz von Kraftstoffen aus erneuerbaren Energien in Europa und der Bundesrepublik Deutschland skizziert sowie die gegenwärtige Marktsituation von flüssigen Kraftstoffen aus alternativen Rohstoffen diskutiert. Zum Abschluss des Kapitels wird der Einfluss der verschiedenen Stoffklassen (Paraffine, Olefine, Naphthene, Aromaten und Oxygenate) auf die Abgasemissionen beschrieben und herausgearbeitet, weshalb Paraffine vorteilhafte Eigenschaften als Benzinkomponenten aufweisen.

In Kapitel 2.2 werden etablierte Prozesse zur Herstellung von Benzinkomponenten durch die Oligomerisierung von höheren Olefinen beschrieben. Vorgestellt werden sowohl homogen als auch heterogen katalysierten Verfahren, letztere stehen jedoch im Fokus dieses Kapitels.

In Kapitel 2.3 soll der aktuelle Stand der Forschung zur heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung wiedergegeben werden. Nach einer Diskussion der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme und deren Eigenschaften, werden im Anschluss die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen herausgearbeitet. Weiterhin wird der bisher erforschte Einfluss von Temperatur, Druck und Verweilzeit auf den Ethylen-Umsatz und die erhaltene Produktselektivität zusammengefasst. Ein Überblick über vorhandene Langzeitstudien mit Katalysatorstandzeiten von mehr als 12 Stunden soll zeigen, ob bestimmte Katalysatorsysteme hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität zu bevorzugen sind. Zum Abschluss dieses Kapitels werden aktuelle kommerzielle Prozesse zur Herstellung von Benzin durch die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung vorgestellt.

Das experimentelle Vorgehen dieser Arbeit wird ausführlich in Kapitel 3 beschrieben. Zu Beginn des Kapitels wird die Herstellung und Charakterisierung der Katalysatorsysteme erläutert. Danach erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Laboranlage und der zur Datenerfassung eingesetzten Analytik. Die Durchführung der Oligomerisierungsexperimente und die zur Auswertung verwendeten mathematischen Formeln werden ausführlich am Ende dieses

Kapitels beschrieben.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 4 dargelegt. Zu Beginn werden die Resultate der Charakterisierung der Katalysatorsysteme präsentiert. Direkt im Anschluss erfolgt die Beschreibung der Ergebnisse des Katalysatorscreenings. Basierend auf dem beobachtetem Umsatz- und Selektivitätsverhalten soll das, im Hinblick auf eine hohe Benzinqualität, am besten geeignete Katalysatorsystem ausgewählt werden. Mit diesem Material werden im Anschluss weitere Versuche durchgeführt, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung aufzuklären. Von besonderem Interesse sind dabei Auswirkungen auf den Verzweigungsgrad der erhaltenen Reaktionsprodukte. In einem darauffolgendem Langzeitversuch sollen Erkenntnisse über die Stabilität des präferierten Katalysatorsystems gewonnen werden. Die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte im Siedebereich von Benzin werden in hydrierter Form auf ihre Kraftstoffrelevanten Eigenschaften analysiert. Darauf basierend soll eine Einschätzung über deren Eignung als Ottokraftstoff gegeben werden. Im Anschluss soll das zugrunde liegende Reaktionsnetzwerk durch weitere Versuche aufgeklärt werden, um eine detaillierte Abbildung der ablaufenden Hauptreaktionen zu ermöglichen. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit soll eine Kostenschätzung des angestrebten Syntheseverfahrens durchgeführt werden, um dessen Wirtschaftlichkeit zu bewerten.

Abschließend werden in Kapitel 5 die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf eventuelle zukünftige Arbeiten gegeben.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Ottokraftstoffe

Der im deutschen Sprachraum etablierte Begriff des Ottokraftstoffs leitet sich vom Einsatz in der von Nikolaus August Otto im Jahre 1876 entwickelten Bauart des Verbrennungsmotors ab [16]. Der nach Otto benannte Viertaktmotor nutzte zunächst Leucht- bzw. Stadtgas als Kraftstoff, bis die Vergasertechnologie den Betrieb mit flüssigen Kraftstoffen ermöglichte [17]. Aktuell ist fossiles Benzin der am meisten eingesetzte Ottokraftstoff, im Jahr 2018 lag der weltweite Bedarf bei 24,6 Millionen Barrel pro Tag (ca. 3,9 Millionen $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) [1]. Die vorliegende Arbeit befasst sich überwiegend mit der Synthese von benzinartigen Kohlenwasserstoffen bzw. deren Alternativen, weitere Ottokraftstoffe wie Flugbenzine und Flüssiggase werden deshalb nicht weiter betrachtet.

Ein typisches fossiles Benzin für den Einsatz als Kraftstoff in modernen PKW-Ottomotoren (Fremdzündungsmotoren) enthält fast 200 verschiedene Verbindungen aus den Kohlenwasserstoffgruppen der Paraffine, Olefine, Naphthene, Aromaten sowie Oxygenate [18]. Der Siedebereich von Benzin liegt ungefähr zwischen 27 und 225 °C, was einer Kettenlänge von Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 12 C-Atomen entspricht (Butene liegen als gelöste Gase vor). Aufgrund der weltweit unterschiedlichen Anforderungen an Benzine sind in der Literatur jedoch keine einheitlichen Angaben zum Siedebereich beschrieben [18–20]. Weitere typische Eigenschaften von Benzin sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Eine hohe Sicherheit gegen Selbstzündung des Kraftstoffs ist eine essenzielle Eigenschaft für dessen Einsatz in Ottomotoren. Im Brennraum des Motors soll die Zündung des Kraftstoff/Luft-Gemisches zu einem definierten Zeitpunkt durch eine elektrische Entladung (Zündfunken) erfolgen. Kraftstoffe mit einer hohen Zündwilligkeit neigen zu einer unkontrollierten Selbstzündung, welche Beschädigungen an Zündkerzen, Kolben, Pleuel, Ventilen und

Zylinderkopfdichtungen zur Folge haben kann [21]. Das Aufeinandertreffen der beiden Flammenfronten von unkontrollierter und kontrollierter Zündung wird dabei als Klopfen bezeichnet, woraus sich der Begriff der Klopfestigkeit für die Zündunwilligkeit ableiten lässt. Für den Einsatz in Ottomotoren sind daher Kraftstoffe mit hoher Klopfestigkeit notwendig. Zur Beschreibung der Klopfestigkeit von Kraftstoffen haben sich im wesentlichen zwei Kennzahlen durchgesetzt, die Research-Octanzahl (ROZ) und die Motor-Octanzahl (MOZ). Deren Bestimmung erfolgt jeweils mit Einzylinder-Prüfmotoren, in der Regel liegt die ROZ über der MOZ für denselben Kraftstoff. Als Referenz werden definierte n-Heptan/iso-Octan Mischungen herangezogen, ein Kraftstoff mit einer Octanzahl von 80 entspricht demnach der Klopfestigkeit einer n-Heptan/iso-Octan Mischung mit 80 Vol.% iso-Octan. Generell können über die Octanzahlen (OZ) der verschiedenen Stoffklassen folgende Aussagen formuliert werden: n-Paraffine mit mehr als 5 C-Atomen besitzen eine niedrige OZ, welche mit zunehmender Kettenlänge weiter abnimmt. Iso-Paraffine haben eine höhere OZ als ihre entsprechenden linearen Isomere. Olefine besitzen eine höhere OZ als die korrespondierenden Paraffine. Naphthene verfügen über mittelmäßige Octanzahlen, die jedoch über denen der n-Paraffine liegen. Aromatische Verbindungen hingegen weisen eine hohe Octanzahl auf [16]. Die Octanzahlen einzelner sowie für diese Arbeit bedeutender Verbindungen sind in Tabelle A.1.0.1 im Anhang aufgelistet.

Eine weitere zentrale Eigenschaft ist das Siedeverhalten des Kraftstoffs. Benzine sind ein Gemisch aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffverbindungen, weshalb die Angabe eines definierten Siedepunktes nicht möglich ist. Stattdessen wird ein Siedeverlauf angegeben. Dieser beschreibt den Temperaturverlauf des Kraftstoffes in Abhängigkeit des in die Gasphase übergegangenen Volumens. Für den Kaltstart des Motors sind niedrig siedende Komponenten relevant, ein zu hoher Anteil hingegen kann zur Dampfblasenbildung im Kraftstoffsystem führen. Um dies zu vermeiden, werden den Benzin im Sommer weniger Leichtsieder zugemischt. Die Komponenten im mittleren Siedebereich beeinflussen hauptsächlich das Fahrverhalten, der Anteil an schwersiedenden Verbindungen wirkt sich hauptsächlich auf das Abgasverhalten sowie auf die Ölverdünnung aus.

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Benzin und geeigneten Benzinkomponenten.

Eigenschaft	Benzin ^a	Methanol ^d	Ethanol ^d	n-Butanol ^f	MTBE ^d	ETBE ^d	Einheit
Research-Octanzahl (ROZ)	>95 ^b	109 ^e	115 ^e	113	114 ^e	118 ^e	-
Dichte (20 °C)	0,72 - 0,78	0,79 ^c	0,79 ^c	0,81	0,740 ^e	0,742 ^e	g cm ⁻³
Unterer Heizwert	43,4	19,5	26,7	32	35,2	36	MJ kg ⁻¹
Reid-Dampfdruck (37,8 °C)	55 - 103	31,7	17,2	18,6	53,8	30,3	kPa
Kinematische Viskosität (40 °C)	0,5 - 0,6	0,46	0,83	3,64 ^g	0,31	0,53	mPa s
Siedepunkt	27 - 225	65	78,5	82,7	55	72	°C
Verdampfungsenthalpie	380 - 500 ^c	1089	837	585	342	311	kJ kg ⁻¹
Flammpunkt	-43	11	13		-30		°C
Sauerstoffanteil	<3,7 ^b	50,0	35,6	21,6	18,2	15,7	Gew. %

^a Sofern nicht spezifisch angegeben wurden die Daten aus [22] entnommen. ^b Maximal- bzw. Minimalwert nach DIN EN 228 [23]. ^c [24]. ^d Sofern nicht spezifisch angegeben wurden die Daten aus [25] entnommen. ^e [21]. ^f Sofern nicht spezifisch angegeben wurden die Daten aus [20] entnommen. ^g Gemessen bei 20 °C.

Die Performance eines Kraftstoffes wird von vielen weiteren Eigenschaften beeinflusst. Unter anderem sind dies: Dichte, Heizwert, Dampfdruck und Viskosität. Eine umfassende Diskussion dieser und weiterer Eigenschaften ist in [21] gegeben.

Die ersten produzierten Benzine stammten direkt aus der atmosphärischen Destillation von Rohöl („Straight Run Gasoline“). Moderne Benzine hingegen sind ein komplexes Gemisch aus einer Vielzahl verschiedener Raffinerie-Produkte. In Abbildung 2.1 ist ein Fließschema der Benzin-Herstellung mit den daran beteiligten Prozessen dargestellt. Die aufgeführte Konfiguration von Produktströmen zur Mischung von Benzinen ist jedoch nicht allgemein gültig, da weltweit verschiedenste Raffinerietypen existieren (Topping, Hydroskimming, Cracking und Full Conversion/Complex Refinery), die zudem unterschiedliche Rohöl-Qualitäten verarbeiten [26]. Die jeweiligen Verarbeitungsprozesse bestimmen die Eigenschaften der einzelnen Produktströme, siehe Tabelle 2.2. Das Vermischen dieser zu Benzinen (Blending) erfolgt, neben wirtschaftlichen Aspekten, unter Einhaltung der jeweiligen Anforderungen des gewünschten Kraftstoffes. In Deutschland sind diese durch die DIN EN 228 festgelegt, in Tabelle 2.3 sind einige Anforderungen dieser Norm aufgelistet. Mit der Einhaltung dieser Eigenschaften kann eine gleichbleibende Benzinqualität, bei unterschiedlichen Zusammensetzungen, gewährleistet werden. Die Auswirkungen einzelner Stoffklassen auf das Abgasverhalten werden in Kapitel 2.1.2 diskutiert.



Abbildung 2.1: Raffinerieströme zur Herstellung bzw. Mischung moderner Benzine. Übersetzt und modifiziert nach [18].

Tabelle 2.2: Eigenschaften verschiedener Raffinerieprodukte zur Mischung von Benzin [21].

Komponente	Dichte / kg m ⁻³	ROZ	MOZ	Bestandteile / Vol. %		
				Paraffine	Olefine	Aromaten
Alkylat	700	92	90	100	0	0
Butan	595	92 - 99	87 - 94	100	0	0
Crackleichtbenzin	670	81	69	~57	~40	~3
Destillatbenzin	680	64	62	94	1	5
Full Range Reformat 101	820	101	89	29	1	70
Hydrocrackbenzin leicht	670	90	64	100	0	0
Katalyt. Crackbenzin leicht	685	92	80	61	26	13
Katalyt. Crackbenzin schwer	800	86	77	29	19	52
Isomerisat	625	92	87	98	0	2
Polymer-/Oligomerbenzin	740	100	80	5	90	5
Pyrolysebenzin	800	97	82	~20	~10	~70
Methanol	793	109	89	--	--	--
Ethanol	789	115	96	--	--	--
MTBE	740	114	98	--	--	--
ETBE	742	118	105	--	--	--

Tabelle 2.3: Ausgewählte Anforderungen für unverbleite Ottokraftstoffe aus der DIN EN 228 [23].

Eigenschaft	Grenzwerte		
	min.	max.	Einheit
Research-Octanzahl (ROZ)	95	--	--
Motor-Octanzahl (MOZ)	85	--	--
Bleigehalt	--	5	mg l ⁻¹
Dichte	720	775	kg m ⁻³
Schwefelgehalt	--	10	mg kg ⁻¹
Siedeendpunkt	--	210	°C
Oxidationsstabilität	360	--	min
Korrosionswirkung auf Kupfer	Klasse 1		Korrosionsgrad
Olefinanteil	--	18	Vol.%
Aromatenanteil	--	35	Vol.%
Benzolanteil	--	1	Vol.%
Ethanolanteil	--	10	Vol.%

2.1.1 Herstellung aus alternativen Rohstoffen

Aktuell erfolgt die Herstellung von (Otto-)Kraftstoffen überwiegend aus fossilen Rohstoffen, aufgrund des hohen Verbrauchs flüssiger Energieträger im Transportsektor resultiert dies in großen Mengen emittierter Treibhausgase (THG). Im Jahr 2019 lag der Anteil des Transportsektors an den weltweit emittierten Treibhausgasen bei 15 % [3]. Mit der Einführung der Erneuerbare-Energie-Richtlinie 2009/28/EG (Renewable Energy Directive I, kurz: RED I) verpflichtete die Europäische Union ihre Mitgliedstaaten, bis 2020 mindestens 10 % des Endenergieverbrauchs im Verkehrssektor mit erneuerbaren Energien abzudecken [27]. Ende 2018 erfolgte mit der Richtlinie (EU) 2018/2001 (RED II) eine Novellierung der bestehenden RED I, mit der Zielvorgabe, den Anteil an erneuerbarer Energien im Verkehrssektor bis 2030 auf mindestens 14 % zu steigern [28]. Zusätzlich wurde die Verwendung von Kraftstoffen aus Nahrungs- und Futtermittelpflanzen beschränkt. Diese dürfen nur noch maximal 7 % des Energieverbrauchs abdecken.

Zum derzeitigen Zeitpunkt ist in Deutschland der Mindestanteil an Biokraftstoffen über den § 37a des Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) geregelt. Jeder Inverkehrbringer von Kraftstoffen ist demnach verpflichtet einen Mindestanteil von Biokraftstoffen sicherzustellen. Dieser Anteil wurde bis 2015 über die Energiemenge der zugemischten Biokraftstoffe berechnet. Ab 2015 erfolgte die Berechnung jedoch über die effektiv erzielte Minderung der Treibhausgasemissionen gegenüber rein fossilen Kraftstoffen [29]. Zusätzlich müssen die Biokraftstoffe selbst ein ausreichend hohes THG-Minderungspotenzial gegenüber fossilem Kraftstoff aufweisen, um als solche anerkannt zu werden. Dieses THG-Minderungspotenzial stieg stufenweise bis zum Jahr 2018 auf 60 % an.

Im Jahr 2018 stellten flüssige Biokraftstoffe weltweit 93 % der eingesetzten erneuerbaren Energien im Transportsektor dar, der Rest wurde durch Strom aus regenerativen Quellen abgedeckt [4]. Mit einem Anteil von 71 % der weltweit produzierten Biokraftstoffe ist Ethanol der aktuell dominierende Biokraftstoff, im Bereich der Ottokraftstoffe ist dessen Einsatz Stand der Technik [4, 30]. In der Regel wird Ethanol dem fossilen Benzin in geringen Mengen zugemischt, der maximal erlaubte Ethanolanteil fällt dabei für verschiedene Regionen unterschiedlich aus [11]. Der Einsatz von reinem Ethanol ist von untergeordneter Bedeutung. Üblich sind Zumischungen von 5 bis 10 Vol.%, Ausnahmen sind sogenannte E25 oder E85 Ethanol-Benzin Gemische, welche zur Verwendung in Flexible-Fuel-Vehicles geeignet sind [31]. Aus nachwachsenden Rohstoffen hergestelltes Ethanol kann auch, nach vorheriger Umsetzung mit iso-Butylen, in Form von Ethyl-tertiär-butylether (ETBE) als Kraftstoffkomponente eingesetzt werden. In Deutschland werden ca. 13 % des für den Kraftstoffmarkt bestimmten Ethanols zu ETBE weiterverarbeitet [32]. Die Eigenschaften dieser Benzinkomponente sind in Tabelle 2.1 gegeben.

Weitere Ottokraftstoffe aus alternativen Rohstoffen sind aktuell noch Gegenstand der Forschung und Entwicklung bzw. werden nur vereinzelt regional eingesetzt. Prominenteste Vertreter sind Methanol (MeOH) und Butanol (BuOH) sowie benzinartige Kohlenwasserstoffe aus Fischer-Tropsch (FT)- und Methanol to Gasoline (MtG)-Verfahren. Während beim MtG-Verfahren eine relativ einfache Aufarbeitung der Reaktionsprodukte notwendig ist, sind Benzine aus FT-Verfahren nur indirekt durch anschließende Raffination der FT-Reaktionsprodukte zugänglich. Die Raffinerie-Konfiguration wird unter anderem durch die Betriebsweise des FT-Synthesereaktors, Hochtemperatur (HT) oder Niedertemperatur (NT), beeinflusst [33]. Eine Übersicht über wei-

tere alternative Benzinkraftstoffe ist in [30] gegeben. Die für den Einsatz als Ottokraftstoff relevanten Eigenschaften für MeOH und BuOH sind in Tabelle 2.1 aufgelistet, Tabelle 2.4 zeigt ausgewählte Eigenschaften von FT- und MtG-Benzinen.

Tabelle 2.4: Eigenschaften von FT- und MtG-Benzinen.

Eigenschaft	FT-HT [34]	FT-HT [33] ^a	FT-NT [33] ^a	MtG [35]	Einheit
Dichte (15 °C)	0,729 ^b	0,74	0,742	0,732 ^c	g cm ⁻³
Reid-Dampfdruck (37,8 °C)	0,67 ^d	0,54	0,61	0,62	bar
Olefinanteil	30 ^e	16,3	1	12	Vol. %
Aromatenanteil	29	31,8	34,9	26	Vol. %
ROZ	93	98	100	92	--
MOZ	83	90	93	82	--

^a Theoretische Werte aus Prozesssimulationen. ^b Dichte bei 20 °C. ^c Dichte bei 15,6 °C. ^d Dampfdruck Messverfahren nicht exakt spezifiziert. ^e Angabe in Gew. %.

Eine Betrachtung der Rohstoffe zur Herstellung der diskutierten Kraftstoffkomponenten erlaubt folgende Einteilung, wobei eine Kombination der Rohmaterialien möglich ist:

- Benzine aus Biomasse
- Benzine aus CO₂ und regenerativ erzeugtem Wasserstoff

Für Kraftstoffe aus Biomasse hat sich der Begriff der Biokraftstoffe etabliert. Diese können weiterhin in sogenannte Biokraftstoffe der ersten, zweiten und dritten Generation unterteilt werden. Der Einsatz von Biokraftstoffen der ersten Generation wird kontrovers diskutiert, da Nahrungs- und Futtermittelpflanzen als Rohstoffe herangezogen werden. Jedoch ist deren Einsatz der aktuelle Stand der Technik, mehr als 90 % des Bioethanols in der EU wird aus diesen Rohstoffen hergestellt [36]. Die zweite Generation von Biokraftstoffen nutzt pflanzliche Reststoffe, die nicht zur Nahrungsmittelproduktion geeignet sind, als Rohmaterialien. Verfahren und Prozesse dazu sind aktuell noch Gegenstand

der Forschung, jedoch produzieren bereits erste Demonstrationsanlagen auf Lignocellulose basierendes Ethanol. Der Technology Readiness Level (TRL) dieser Verfahren wird gegenwärtig mit 8 bewertet [37]. Biokraftstoffe der dritten Generation nutzen Algen als Rohstoff, jedoch stehen diese Kraftstoffe erst am Anfang ihrer Entwicklung. Die Herstellung von Kraftstoffen durch sogenannte Power to Liquid (PtL)-Verfahren sind derzeit nur im Labor- bzw. im Pilotmaßstab (TRL 4 - 6) realisiert.

Die dargelegten Informationen erlauben folgende Schlussfolgerungen: die Zumischung von auf Zucker und Stärke basierendem Ethanol ist aktuell die einzige technisch ausgereifte Methode, einen Teil des fossilen Benzins zu ersetzen. Die Verwendung von Nahrungs- und Futtermittelpflanzen zu dessen Herstellung wird durch die vorgegebenen Regularien zunehmend eingeschränkt, in absehbarer Zeit könnte jedoch die Herstellung von Ethanol aus Lignocellulose-haltigen Rohmaterialien den Stand der Technik erreichen.

Um höhere Ethanolgehalte in Benzin zu ermöglichen und somit einen größeren Beitrag zur Defossilisierung des Verkehrssektors zu leisten, sind jedoch Modifikationen an der bestehenden Fahrzeugflotte oder eine gezielte Entwicklung der Motorentechnik notwendig. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die erforderlichen Modifikationen für den Betrieb eines konventionellen Ottomotors mit unterschiedlichen Ethanolanteilen im Benzin.

Ethanol Anteil	Vergaser	Einspritzsystem	Kraftstoffpumpe	Kraftstoffdruckregler	Kraftstofffilter	Zündungssystem	EVAP-Filter ^a	Kraftstofftank	Abgaskatalysator	Motor	Motoröl	Ansaugsystem	Auspuffanlage	Kaltstartsystem
≤ 5 %														
5 - 10 %														
10 - 25 %														
25 - 85 %														
≥ 85 %														

Keine Modifikation erforderlich

Modifikation wahrscheinlich erforderlich

Abbildung 2.2: Erforderliche Modifikationen für den Einsatz verschiedener ethanolhaltiger Benzine, übersetzt aus [12]. ^a EVAP: Kurzform für Evaporative Emissionen (Verdunstungsemissionen).

2.1.2 Einfluss der Stoffklassen auf die Abgasemissionen

Neben der Emission von Treibhausgasen wird der Anteil von gesundheitsgefährdenden Stoffen in den Motorenabgasen zunehmend thematisiert. Bei den relevantesten Komponenten handelt es sich um Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (KW), Stickstoffoxide (NO_x) und Ruß bzw. Feinstaub (Particulate Matter, kurz: PM). Wie bereits in Kapitel 2.1 dargelegt, sind moderne Benzine ein Gemisch aus verschiedenen Raffinerieprodukten, welche jeweils unterschiedliche Stoffklassen an Kohlenwasserstoffen beinhalten. Im Folgenden soll der Einfluss von Paraffinen, Olefinen, Naphthenen, Aromaten und Oxygenaten auf die im Abgas enthaltenen Schadstoffe diskutiert werden. Die Verbrennung des Kraftstoff/Luft-Gemisches im Motor ist jedoch ein komplexer Prozess, der von einer Vielzahl an Parametern beeinflusst wird. Besonders die technische Ausführung des Verbrennungsmotors (z.B. Kraftstoff-Injektionssystem, Abgasnachbehandlung) ist dabei von großer Bedeutung, zudem können bei der Verbrennung Interaktionen der einzelnen Stoffklassen untereinander auftreten [38]. Aufgrund dessen ist die Formulierung von allgemeingültigen Aussagen über den Einfluss einer einzelnen Stoffklasse auf das gesamte Spektrum der emittierten Schadstoffe nur begrenzt möglich. Die Auto- und Öl-Industrie untersuchten in Zusammenarbeit mit der Europäischen Union (EU) die Auswirkungen der Kraftstoffzusammensetzung auf die Abgasemissionen, Tabelle 2.5 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für mit Abgaskatalysatoren ausgerüstete Personenkraftwagen (PKW).

Tabelle 2.5: Einfluss der Benzinbeschaffenheit auf die Abgasemissionen für PKW, welche mit Abgaskatalysatoren ausgerüstet sind [39].

Änderung		CO	KW-Ausst.	KW-Verd.	NO _x	Benzol	Butadiene	Aldehyde
Oxygenate erhöhen	0,0 auf 2,7 Gew.-%	↓↓	↓	0 - ↑	+0	0	0	↑↑
Aromaten reduzieren	40 auf 25 Vol.-%	↓	↓ ?	0	↑ ?	↓↓	+0	↑ ?
Benzol reduzieren	3 auf 2 Vol.-%	0	0	-0	0	↓↓	0	0
Olefine reduzieren	10 auf 5 Vol.-%	0	+0	-0	-0	0	↓↓	0
Schwefel reduzieren	300 auf 100 ppm	↓ ?	↓ ?	0	↓ ?	↓ ?	↓ ?	↓ ?
RVP ^a reduzieren	70 auf 60 kPa	0	-0	↓↓	0	0	0	0
Anhebung E100 ^b	50 auf 60 %	+0?	↓ ?	0	0	0	0	0
Anhebung E150 ^b	85 auf 90 %	0	↓↓	0	↑ ?	0	↓ ?	↓ ?

0 = keine Auswirkungen. ±0 = -2 bis 2 %. ↑ / ↓ = 2 - 10 %. ↑↑ / ↓↓ = 10 - 20 %. ? = unzureichende Informationen. ^a Reid-Dampfdruck (Reid Vapour Pressure). ^b In % angegebenes verdampftes Volumen bei 100 bzw. 150 °C.

Jedoch liegen die Untersuchungen bereits einige Jahre zurück. Die gültigen Kraftstoffspezifikationen wurden weiterentwickelt und übertreffen teilweise die in Tabelle 2.5 beschriebenen Änderungen, wie an den Grenzwerten für Schwefel und Benzol zu erkennen ist (siehe Tabelle 2.3 zum Vergleich). Nachfolgend werden deshalb möglichst aktuelle Untersuchungen über den Einfluss der in heutigen Benzin enthaltenen Stoffklassen diskutiert.

Paraffine

Der Einsatz rein paraffinischer Kraftstoffe ist vor allem bei handgeführten Arbeitsgeräten, welche mit Kleinmotoren (2-Takt Ottomotoren mit geringem Hubraum) angetrieben werden, weit verbreitet. Diese Spezialbenzine enthalten überwiegend stark verzweigte Paraffine aus dem Alkylierungs-Verfahren (siehe Abbildung 2.1 sowie Tabelle 2.2), weshalb sich umgangssprachlich die Bezeichnung „Alkylatbenzin“ etabliert hat. Neri et al. zeigten, dass bei Einsatz von Alkylatbenzin anstelle von bleifreiem Benzin die inhalative Exposition von Forstarbeitern durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und BTEX-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) gesenkt werden kann [40]. Eine vom schweizerischen Bundesamt für Umwelt und der schweizerischen Metall-Union durchgeführte Studie kommt zu dem Ergebnis, dass der Einsatz von Alkylatbenzin grundsätzlich zu empfehlen ist [41]. Auch bei Einsatz in 4-Takt Ottomotoren kann eine Schadstoffreduzierung festgestellt werden, wie Zardini et al. anhand von Abgasuntersuchungen an einem Motorroller zeigten [42]. Der Einsatz von Alkylatbenzin reduzierte die Emission von CO um 31 - 50 %, die von aromatischen Verbindungen um 97 % und die von sekundären organischen Aerosolen um 99 %. Letzteres führten die Autoren auf den niedrigen Aromaten-Gehalt des Alkylatkraftstoffes zurück. Jedoch wurde auch ein erhöhter Methanausstoß beobachtet. Mit dem Bestreben umweltfreundlichere Kraftstoffe, mit geringerem Aromaten- und Olefingehalt, zu formulieren könnte die Nachfrage nach Alkylat-ähnlichen Kraftstoffen ansteigen [43].

Olefine

Frühe Forschungsarbeiten über den Einfluss von Olefinen auf die Abgasemissionen von Fahrzeugen zeigten, dass die KW-Emissionen im mageren Bereich (Luftüberschuss) bei Olefinen gegenüber den entsprechenden Paraffinen geringer ausfallen [44]. Aufgrund der höheren Verbrennungstemperatur produzierten die Olefine jedoch höhere NO_x-Konzentrationen als ihre korrespondierenden Paraffine, bei den CO-Emissionen konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Hjababaei et al. untersuchten den Einfluss des Olefingehalts

im Kraftstoff auf die Abgasemissionen von 15 verschiedenen Fahrzeugen mit Baujahr 2008 [45]. Es konnten keine statistisch relevanten Auswirkungen auf die NO_x -, CO - sowie die gesamten KW-Emissionen festgestellt werden. Bezogen auf einzelne Komponenten, z.B. 1,3-Butadien, kann ein Einfluss jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden. Die Autoren vermuten, dass der Einfluss von Olefinen auf die Emissionen von modernen Benzin-Kraftfahrzeugen mit verbesserten Verbrennungsregelungen und Abgasnachbehandlungssystemen in Zukunft weiter abnehmen wird. Shen et al. zeigten, dass hohe Olefin-Anteile (25 Vol.%) im Kraftstoff sogar einen positiven Effekt auf den Verbrennungsprozess haben können, welcher zu einer Reduzierung der KW-Emissionen führt [46].

Naphthene

Der Einfluss von Naphthenen im Kraftstoff auf die emittierten Abgase ist, im Vergleich zu den anderen Stoffklassen, eher selten in der Literatur beschrieben. Naphthene sind kein direktes Zwischenprodukt moderner Raffinerie-Prozesse und sind daher nur in vergleichsweise geringen Mengen in Benzin vorhan- den. Vermutlich sind deshalb Untersuchungen zu ihrem Einfluss von untergeordneter Bedeutung. Arbeiten aus den 90er Jahren kommen zu dem Ergebnis, dass bei Nutzung von Cyclohexan und Methyl-Cyclohexan als Kraftstoff der Anteil von Benzol und weiteren Aromaten im Abgas gegenüber reinem iso-Octan um das 10 fache erhöht ist. Daneben konnte ein erhöhter Ausstoß von 1,3-Butadien festgestellt werden [47]. Auch Zervas et al. stellten fest, dass Benzol und 1,3-Butadien bei der Verwendung von stark Cyclohexan-haltigen Kraftstoffen emittiert werden [48].

Aromaten

Aufgrund ihrer hohen Octanzahlen sind Aromaten attraktive Benzinkomponenten, die hauptsächlich durch Zumischung des Reformats in moderne Benzine (siehe Abbildung 2.1 und Tabelle 2.2) gelangen. Ihr Einsatz führt jedoch zu Nachteilen bezüglich der Abgasemissionen, ein hoher Aromatengehalt im Kraftstoff begünstigt die Bildung von sekundären organischen Aerosolen [49]. Zusätzlich treten weitere Effekte auf den Schadstoffausstoß auf. Karavakis et al. zeigten, dass die Emissionen von CO , nicht Methan-KW und CO_2 bei Einsatz von Kraftstoffen mit hohen Aromatengehalten (bis zu 35 Vol.%) ansteigen. Der Ausstoß von BTEX-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole), die Anzahl emittierter Partikel sowie deren Masse ist ebenfalls erhöht. Bei Fahrzeugen mit Benzindirekteinspritzung ist die Partikelemission, verglichen mit herkömmlicher Einlasskanaleinspritzung, noch stärker ausgeprägt [50].

Oxygenate

Für den Einsatz in Ottomotoren sind innerhalb dieser Stoffklasse besonders Alkohole und Ether von Bedeutung. Aufgrund ihrer zunehmenden Verwendung als Kraftstoffadditive ist deren Einfluss auf die Abgasemissionen Gegenstand vieler aktueller Forschungsvorhaben. Die Zugabe von Methanol zu Benzin kann zu einer Verringerung der CO- und KW-Emissionen führen, jedoch wird auch vermehrt Formaldehyd ausgestoßen [51]. Ethanol ist der prominenteste Vertreter der Alkohole für den Einsatz in Ottomotoren. Benzine mit hohem Ethanolanteil können die Emissionen von KW und CO reduzieren [52], mit steigendem Ethanolanteil wird jedoch zunehmend Acetaldehyd emittiert [53]. Storch et al. zeigten, dass E20 Kraftstoffe eine Rußbildung begünstigen können, dieses Verhalten wird unter anderem durch die gegenüber Benzin hohe Verdampfungsenthalpie des Ethanols hervorgerufen [54]. Auch die Beimischung von Butanol kann zu geringeren Emissionen von KW, NO und CO führen [55]. Generell scheint die Zumischung von Alkoholen vorteilhaft bezüglich der Abgasemissionen. Jedoch muss beachtet werden, dass optimierte Motoreinstellungen teilweise zu den erzielten Verbesserungen beitragen, weshalb die Formulierung von allgemeingültigen Aussagen nur schwer möglich ist. Bezogen auf die NO_x-Emissionen wird in der Literatur den Alkoholen eine reduzierende sowie eine steigernde Wirkung zugeschrieben. Eine detaillierte Zusammenfassung einiger Untersuchungen zur Motorleistung und den Abgasemissionen bei Verwendung von Benzin/Alkohol-Gemischen ist in [56] gegeben.

Im Bereich der Ether sind Methyl-tertiär-butylether (MTBE) und das bereits erwähnte ETBE die aktuell bedeutendsten Verbindungen für den Einsatz in Ottomotoren. Daneben existieren jedoch noch weitere geeignete Vertreter dieser Stoffklasse wie tert-Amylethylether oder Diisopropylether. Nachfolgend soll der Einfluss von MTBE und ETBE auf die Abgasemissionen beschrieben werden, Ausführungen zu den anderen geeigneten Ethern sind in [57] zu finden. Pouloupoulos und Philippopoulos zeigten, dass die Zugabe von hohen Mengen MTBE (≥ 5 Vol.%) die KW- und CO-Emissionen nur bei hoher Motorleistung reduziert, besonders beim Kaltstart des Motors kann ein erhöhter Ausstoß von MTBE, KW und CO festgestellt werden [58]. Eine reduzierende Wirkung auf die KW- und CO-Emissionen ist auch bei der Zugabe von ETBE in Benzin beobachtbar. Mit steigendem ETBE-Anteil wird jedoch zunehmend Acetaldehyd ausgestoßen, bei MTBE stieg der Ausstoß von Formaldehyd an [59].

Die motorische Verbrennung von Benzin und alternativen Benzinkomponenten führt zu einer Vielzahl an emittierten Stoffen. Das entstehende Spektrum an Schadstoffen ist dabei, neben der technischen Ausführung des Motors, von der Beschaffenheit des eingesetzten Kraftstoffes abhängig. Keine der hier diskutierten Stoffklassen ist in der Lage, alle beschriebenen Emissionen zugleich zu reduzieren. Im Hinblick auf eine möglichst schadstoffarme Verbrennung scheint der Einsatz von Paraffinen jedoch am vielversprechendsten.

2.2 Oligomerbenzine aus höheren Olefinen

Bei den ersten Benzin handelte es sich um sogenanntes „Straight Run Gasoline“ welches durch Destillation aus dem Rohöl direkt gewonnen wurde. Dadurch war die Ausbeute an Benzin-Komponenten durch die Beschaffenheit des eingesetzten Rohöls vorbestimmt. Die zunehmende Verbreitung des Automobils im frühen 20. Jahrhundert lies jedoch die Nachfrage nach Benzin stark ansteigen. Thermische Crack-Verfahren ermöglichten erstmals die Konvertierung von schweren Rohöl-Bestandteilen in leichtere Komponenten, wodurch die Ausbeute an Komponenten im Siedebereich von Benzin erhöht wurde [18]. Um den stetig wachsenden Bedarf an Benzin zu decken, mussten jedoch bald neue Lösungen gefunden werden.

1935 wurde von der UOP (Universal Oil Products, heute Honeywell UOP) der Catpoly-Prozess (Catalytic Polymerization) kommerzialisiert, der die gasförmigen olefinischen Nebenprodukte aus den Crackanlagen in flüssige Kraftstoffe überführte [60]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass zu dieser Zeit der Begriff der Oligomerisierung noch nicht etabliert war, weshalb die Reaktion als Polymerisation und die erhaltene Benzinfraktion als Polymerbenzin bezeichnet wurden. Bei einer als Oligomerisierung bezeichneten Aufbaureaktion reagieren, im Vergleich zur Polymerisation, nur wenige Monomereinheiten zu einem als Oligomer bezeichneten Molekül. Die entsprechenden Prozesse sind auch unter dem Terminus der Olefin-Kondensation bekannt, da gasförmige Edukte in flüssige Produkte umgesetzt werden. Bis auf Verweise mit historischem Hintergrund wird in dieser Arbeit der Begriff der Oligomerisierung verwendet. Neben dem Catpoly-Prozess wurden im Laufe des 20. Jahrhunderts weitere Prozesse zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe durch Oligomerisierung von Olefin-Gemischen entwickelt. Diese nutzen überwiegend saure Festkörperkatalysatoren wie feste Phosphorsäure (Phosphorsäure immobilisiert auf

Siliciumdioxid), Zeolithe, mesoporöse Aluminosilicate sowie saure Ionenaustauscherharze. Homogen katalysierte Verfahren zur Kraftstoffherstellung aus Olefinen sind dagegen weniger verbreitet. Alle diese Prozesse verwenden jedoch höhere Olefine als Ethylen als Rohmaterialien. Dessen ungeachtet, werden diese Prozesse im Rahmen dieser Arbeit beschrieben. Dies resultiert nicht nur aus Gründen der Vollständigkeit, es bestehen durchaus Parallelen zwischen der Oligomerisierung von Ethylen und der von höheren Olefingemischen. Die aus Ethylen gebildeten Oligomere entsprechen zum Teil den Reaktanden, welche bei der Oligomerisierung höherer Olefine umgesetzt werden. Die möglichen Folge- und Nebenreaktionen können daher bei beiden Prozessen gleichermaßen auftreten.

Die Oligomerisierung von Olefinen an rein sauren Katalysatoren läuft überwiegend nach Carbeniumion-Mechanismen ab [61], bei Einsatz von fester Phosphorsäure als Katalysator wurden aber auch Phosphorsäureester als Zwischenprodukte beschrieben [62]. Eine detaillierte Diskussion der für diese Arbeit relevanten Reaktionsmechanismen erfolgt in Kapitel 2.3.2. Abbildung 2.3 zeigt die möglichen Reaktionen bei der Oligomerisierung von Olefinen an sauren Katalysatoren als zusammenhängendes Netzwerk.

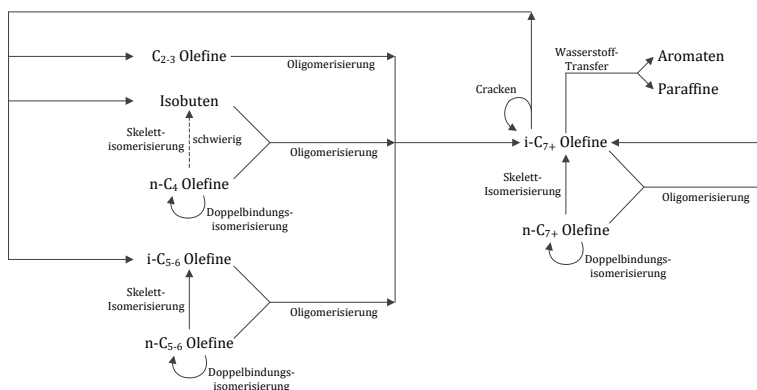


Abbildung 2.3: Typische Reaktionen bei der Oligomerisierung von Olefinen an sauren Katalysatoren. Übersetzt aus [63].

Durch die große Anzahl an möglichen Parallel- und Folgereaktionen entsteht ein komplexes Produktgemisch aus überwiegend olefinischen KW, die sowohl im Siedebereich von Benzin als auch von Mitteldestillat liegen. Die gezielte Umsetzung der Olefine in eine einzelne Kraftstoffart ist nicht möglich, jedoch kann die Selektivität zur gewünschten Produktfraktion durchaus verschoben werden. Dies geschieht durch Anpassung von Temperatur, Druck und der Menge an in den Oligomerisierungsreaktor zurückgeführten leichten Produktfraktionen [60, 64]. Bedingt durch den kationischen Kettenaufbaumechanismus, bei Verwendung saurer Katalysatoren, steigt die Anzahl an Seitenketten der gebildeten Oligomere mit zunehmender Anzahl der Monomereinheiten an. Aufgrund des hohen Verzweigungsgrads ist die erhaltene Diesel-Fraktion prinzipiell weniger gut für den Einsatz in Selbstzündungsmotoren geeignet [60]. Der Einsatz formselektiver Katalysatoren kann aber die Bildung stark verzweigter Isomere unterdrücken, wodurch gute Dieselqualitäten erzielt werden können [65]. Durch ihre hohe Klopffestigkeit (siehe Kapitel 2.1) sind stark verzweigte KW für den Einsatz in Selbstzündungsmotoren hingegen von Vorteil, die Oligomerbenzine können entweder direkt oder nach einem Hydrierungsschritt eingesetzt werden. Letzteres gewann durch die Limitierung des Olefingehalts in Benzin an Attraktivität, jedoch muss dabei beachtet werden, dass die Octanzahlen von Paraffinen gegenüber den entsprechenden Olefinen geringer ausfallen. In Tabelle 2.6 sind die OZ verschiedener Oligomerbenzine in ungesättigter und hydrierter Form angegeben.

Tabelle 2.6: Octanzahlen verschiedener Oligomerbenzine vor und nach der Hydrierung [15].

		Oligomerbenzin aus		
		Propylen	Propylen-Butylen	Butylen ^a
Ungesättigt	ROZ	93	97	99
	MOZ	82	83	84
Hydriert	ROZ	49	70	99
	MOZ	59	76	94

^a Historisch wurde das Produkt auch als „Codimer“ bzw. „Hydrocodimer“ bezeichnet. Ob das Butylen-Trimer auch in diesem Produkt enthalten ist, geht aus der Quelle nicht eindeutig hervor.

Aktuell wird in ca. 9 % der Raffinerien die Oligomerisierung von höheren Olefinen zur Kraftstoffproduktion eingesetzt [66]. Die Oligomerisierung von Olefinen erfährt jedoch wieder großes Interesse, da diese einen elementaren Schritt in Alcohol to Jet-Verfahren (AtJ), zur Herstellung von nicht fossilem Kerosin, darstellt [67]. Daneben gewinnt der Einsatz des hydrierten iso-Butylen-Dimers als Octanzahlverbesserer zunehmend an Attraktivität. Aufgrund der auslaufenden Verwendung von MTBE, vor allem in den USA und Kanada, gilt die Umrüstung bestehender MTBE-Produktionsanlagen zur Dimerisierung/Oligomerisierung von Isobutenen als vielversprechende Alternative [68].

2.2.1 Homogen katalysierte Verfahren

Hauptsächlich werden homogen katalysierte Olefin-Oligomerisierungsverfahren zur Synthese von linearen α -Olefinen eingesetzt, diese sind jedoch aufgrund ihrer niedrigen Klopfestigkeit nicht als Benzinkomponenten geeignet. Homogen katalysierte Verfahren zur Synthese von Kraftstoffen aus Olefinen sind eher wenig verbreitet. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich heterogene Katalysatoren eingesetzt, aus Gründen der Vollständigkeit sollen jedoch auch homogen katalysierte Verfahren kurz beschrieben werden.

Das Institut Français du Pétrole (IFP, heute IFP Énergies nouvelles) entwickelte die Dimersol E-, G- und X-Verfahren, welche auf Nickel basierende Ziegler-Natta-Katalysatoren einsetzen. Beim Dimersol E-Verfahren werden Ethylen und Propylen als Rohmaterialien zur Produktion eines Oligomerbenzins eingesetzt, das Dimersol G-Verfahren dimerisierte Propylen zu iso-Hexenen. Die typischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte sind in Tabelle 2.7 beschrieben.

Tabelle 2.7: Eigenschaften der aus den Dimersol E- und G-Verfahren gewonnenen Benzinkomponenten. Sofern nicht spezifisch angegeben wurden die Daten aus [69] entnommen.

Eigenschaft	Dimersol E	Dimersol G	Einheit
Eduktstrom	FCC-Abgase ^a	C ₃ -Schnitt ^b	
ROZ	94 - 95	95 - 96	--
MOZ		81 ^c	--
Relative Dichte ^d		0,7 ^e	--
Reid-Dampfdruck (37,8 °C)		0,5 ^c	bar
Destillation			
Siedebeginn	37,8	60 ^c	°C
50 Vol. %		68 ^c	°C
70 Vol. %		80 ^c	°C
95 Vol. %		185 ^c	°C
100 Vol. %	215,6		°C

^a Zusammensetzung in mol%: 15 % Ethylen, 14 % Ethan 11 % Propylen, 6 % Propan, 54 % C₁, H₂ und Inertgase. ^b Propen-Anteil 75 %. ^c [70]. ^d Gemessen bei 20 °C, bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C, Originalbezeichnung: Specific Gravity d_4^{20} . ^e [71].

Dimersol X wurde zur Oligomerisierung von C₄-Fraktionen eingesetzt, nachdem das darin enthaltene iso-Butylen zuvor zu MTBE umgesetzt wurde. Die überwiegend linearen Reaktionsprodukte aus diesem Verfahren wurden aber zur Herstellung von Weichmachern eingesetzt und nicht als Kraftstoffkomponenten verwendet [72]. Abbildung 2.4 zeigt ein Fließbild des Dimersol G-Verfahrens. Zur Aufreinigung des Produktes wird der Katalysator durch eine Behandlung mit Ammoniak und Wasser zerstört und ausgewaschen. Eine Weiterentwicklung stellt das zweiphasige Difasol-Verfahren dar. Dort befindet sich der homogene Katalysator in einer ionischen Flüssigkeit, wodurch dessen Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch erleichtert wird. Dadurch können der Katalysatorverbrauch sowie die anfallenden Abfälle reduziert werden [73].

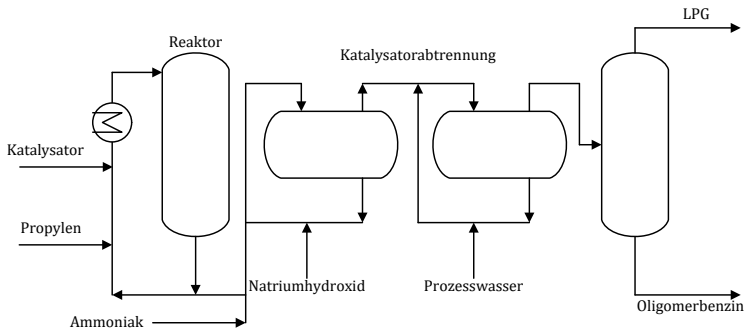


Abbildung 2.4: Verfahrensfließbild des Dimersol G-Verfahrens [70].

2.2.2 Heterogen katalysierte Verfahren

Catpoly-Verfahren

Wie bereits beschrieben, war der UOP Catpoly-Prozess das erste kommerzielle Verfahren zur Umsetzung von Olefinen in Kraftstoffkomponenten. Die Verwendung flüssiger Säuren als Katalysator zur Oligomerisierung von Olefinen war bereits früher bekannt, jedoch führte deren Einsatz zu Korrosionsproblemen an den damals eingesetzten Werkstoffen. Die Entdeckung der festen Phosphorsäure (auf Siliciumdioxid immobilisierte Phosphorsäure) durch Vladimir Nikolayevich Ipatieff löste dieses Problem [60]. Die Variation der Prozessbedingungen erlaubte, vermehrt Benzin- oder Destillatkomponenten aus C_3 - und C_4 -Olefinen zu produzieren. Abbildung 2.5 zeigt das Verfahrensfließbild des Catpoly-Verfahrens in der Polymer- bzw. Oligomerbenzinkonfiguration, zur Synthese von Destillatkraftstoffen wurde ein Teil des erhaltenen Polymerbenzins wieder in den Reaktor zurückgeführt. Typische Betriebstemperaturen liegen bei 200 bis 230 °C bei einem Druck von 13,8 bar [74].

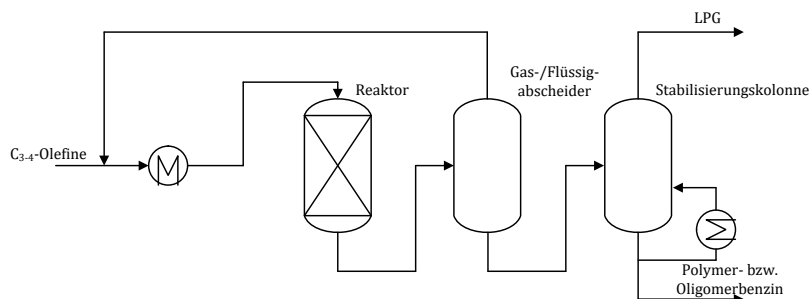


Abbildung 2.5: Verfahrensfliessbild des Catpoly-Verfahrens in der Polymer- bzw. Oligomerbenzin-konfiguration [60].

Das erhaltene Oligomerbenzin besteht hauptsächlich aus Olefinen, welche bei Bedarf hydriert werden können. Dies geschieht jedoch zulasten der Octanzahl (siehe Tabelle 2.6 und Kapitel 2.1). In Tabelle 2.8 sind die typischen Eigenschaften der Catpoly-Oligomerbenzine in Abhängigkeit des eingesetzten Feedmaterials aufgelistet. Werden nur C_4 -Olefine (n- & iso-Butene) eingesetzt, wird ein iso-Octen reiches Produkt erhalten. In seiner hydrierten Form war dieses Produkt unter der Bezeichnung „Hydrocodimer“ bekannt, siehe Tabelle 2.6. Neben Cumol, welches ebenfalls unter der Verwendung von fester Phosphorsäure als Katalysator gewonnen wurde, war dieses „Hydrocodimer“ ein Bestandteil von Flugbenzinen mit hoher Octanzahl im zweiten Weltkrieg [15]. Die erhaltene Dieselfraktion aus dem Catpoly-Verfahren ist nicht besonders hochwertig, die Cetanzahl liegt bei einem niedrigen Wert von 18.

Tabelle 2.8: Beschaffenheit der Oligomerbenzine aus dem Catpoly-Verfahren in Abhängigkeit von den Rohmaterialien [60].

Eigenschaft	Rohmaterialien		Einheit
	C₃₋₄	C₄	
Relative Dichte ^a	0,739	0,738	--
ROZ	95,5	99	--
MOZ	82	83	--
ASTM Destillation			
10 Vol.%	100	100	°C
50 Vol.%	125	120	°C
90 Vol.%	190	180	°C

^a Bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C, Originalbezeichnung: Specific Gravity.

MOGD-Verfahren

Das von Mobil entwickelte Mobil Olefin to Gasoline and Distillate (MOGD)-Verfahren setzt einen ZSM-5 Katalysator zur Umsetzung von Olefinen in Benzine und Destillatkraftstoffe ein. Als Rohmaterialien kommen Produkte aus Methanol to Olefins (MtO)-Verfahren (C₃₋₆-Olefine) sowie die gasförmigen olefinischen Nebenprodukte aus Fluid Catalyst Cracking (FCC)-Anlagen zum Einsatz. Die Molekülstruktur der Produkte wird hauptsächlich durch die Formselektivität des Katalysators beeinflusst, die Gewichtsverteilung der Produkte wird bis 650 K von der Reaktionskinetik bestimmt. Über dieser Temperatur ist der Einfluss des Reaktionsgleichgewichtes bestimmend und limitiert das Molekulargewicht der Reaktionsprodukte [65]. Ausbeuten an flüssigen Kraftstoffen über 95 % können erreicht werden, eine Variation der Prozessbedingungen ermöglicht das Produktverhältnis von Benzin zu Destillat von 0,2 bis über 100 einzustellen [75]. Abbildung 2.6 zeigt das MOGD Verfahrensfließbild in der Konfiguration zur maximalen Destillat-Ausbeute.

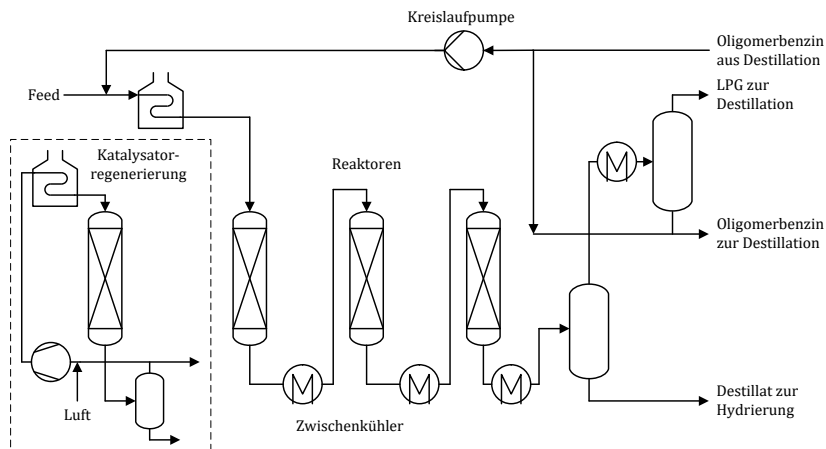


Abbildung 2.6: Verfahrensfliessbild des MOGD-Verfahrens in der Konfiguration zur maximalen Destillatausbeute [76].

Insgesamt werden 4 Festbettreaktoren eingesetzt, davon sind 3 in Betrieb während einer zur Katalysatorregeneration vom Syntheseprozess getrennt wird. Die entstehende Reaktionswärme wurde über Zwischenkühler abgeführt. 1981 erfolgte ein Testlauf mit einer Produktionsleistung von $33,4 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ für über 70 Tage in einer Mobil Raffinerie, als Feed wurde ein Gemisch von C_{3-4} -Olefinen aus einer FCC-Anlage eingesetzt [76, 77]. In Tabelle 2.9 sind die Eigenschaften verschiedener MOGD-Kraftstoffe aufgelistet, Kerosin und Dieseldieselkraftstoff wurden zuvor mit Wasserstoff behandelt. Verglichen mit anderen Oligomerisierungsverfahren weist die Dieselfraktion des MOGD-Produktes eine relativ hohe Cetanzahl von 52 auf, diese liegt geringfügig über dem Mindestwert von 51 der in Deutschland aktuell geltenden DIN-Norm für Dieseldieselkraftstoff [78].

Tabelle 2.9: Eigenschaften der MOGD-Kraftstoffe. Kerosin und Diesel wurden zuvor mit Wasserstoff behandelt (Hydrotreating) [76].

Eigenschaft	Benzin	Kerosin	Diesel	Einheit
ROZ	92			--
MOZ	79			--
Cetanzahl			52	--
Relative Dichte ^a	0,73	0,78	0,78	--
Paraffinanteil	4	95		Gew. %
Olefinanteil	94	1		Gew. %
Aromatenanteil	2	4		Gew. %

^a Bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C, Originalbezeichnung: Specific Gravity.

Polynaphtha

Das vom Institut Français du Pétrole (IFP, heute IFP Énergies nouvelles) kommerzialisierte Polynaphtha-Verfahren verwendete einen amorphen Silicium-Aluminium-Mischoxid (Silica-Alumina) Katalysator zur Umsetzung eines C₃₋₅ Olefingemisches in Benzin und höhere KW (Gasöl). Die Eigenschaften beider Fraktionen sind in Tabelle 2.10 dargestellt.

Tabelle 2.10: Typische Eigenschaften der Produktfraktionen des Polynaphtha Prozesses [71].

Eigenschaft	Benzin	Gasöl	Einheit
Relative Dichte ^a	0,74	0,81	--
ROZ	95		--
ASTM Destillation			
Siedebeginn	40	150	°C
Siedeendpunkt	200	350	°C

^a Gemessen bei 20 °C und bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C, Originalbezeichnung: Specific Gravity d_4^{20} .

Typische Betriebsbedingungen liegen bei 150 - 200 °C, 30 - 50 bar und einer Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) von 0,3 - 0,5 h⁻¹. Dabei wurden Umsätze von 95 - 98 % erreicht. Die im Laufe der Zeit auf dem Katalysator entstehenden Ablagerungen können durch Abbrennen mit einem Luft/Dampf-Gemisch entfernt werden. Abbildung 2.7 zeigt ein schematisches Verfahrensfließbild des Polynaphtha-Verfahrens [71].

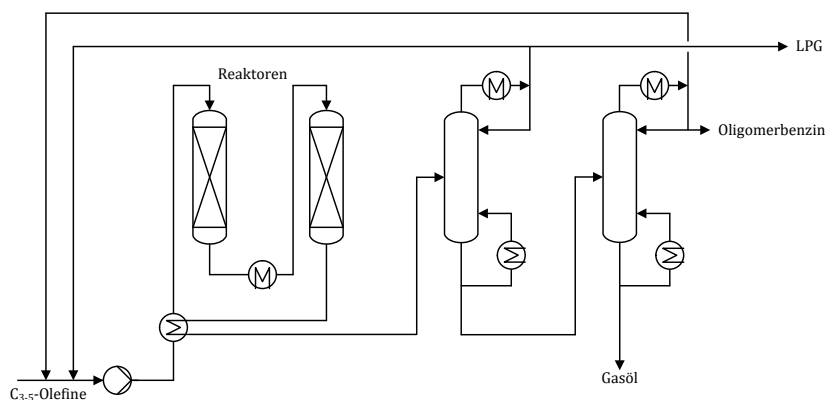


Abbildung 2.7: Verfahrensfließbild des Polynaphtha-Verfahrens. Übersetzt aus [71].

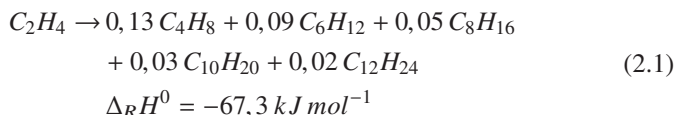
Neben den hier beschriebenen Prozessen existieren noch weitere kommerzialisierte Verfahren zur Herstellung von Benzinkomponenten durch die heterogen katalysierte Oligomerisierung von höheren Olefinen. Ausführungen zu diesen Prozessen sind in den Übersichtsartikeln [63, 79, 80] enthalten. Eine umfangreiche Auflistung von heterogenen Katalysatoren für die Oligomerisierung von Olefinen ist in [81] gegeben.

2.3 Heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung

Aktuell spielt die Oligomerisierung von Ethylen an heterogenen Katalysatoren gegenüber homogen katalysierten Verfahren eine eher untergeordnete Rolle. Letztere haben überwiegend die Synthese von linearen α -Olefinen zum Ziel,

eines der prominentesten Beispiele hierfür ist der Shell Higher Olefin Process (SHOP) [82]. Mit dem Bestreben hin zu einer nachhaltigeren Chemie (Green Chemistry) wird der Einsatz von heterogenen Katalysatoren zur Synthese von linearen höheren α -Olefinen aus Ethylen jedoch zunehmend interessant. Die Synthese von Ottokraftstoffkomponenten steht dabei eher im Hintergrund. Jedoch führt der Einsatz von heterogenen Katalysatoren, nach aktuellem Stand der Wissenschaft, zu überwiegend verzweigten Reaktionsprodukten. Auf die prinzipielle Eignung der Reaktionsprodukte als Benzinkomponenten wird daher nur von wenigen Autoren hingewiesen [83, 84]. Gezielte Untersuchungen in diese Richtung sind aber nahezu nicht vorhanden. An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, dass die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung zur Herstellung von nicht fossilem Kerosin in letzter Zeit jedoch großes Interesse hervorruft [67].

Die Oligomerisierung von Ethylen ist eine stark exotherme Aufbaureaktion, wie die folgende Abschätzung zeigt:



Für diese Abschätzung wurde eine willkürliche aber rationale Produktverteilung herangezogen und angenommen, dass es sich bei sämtlichen Produkten um lineare α -Olefine handelt. In der Realität wird jedoch für jede Kettenlängenfraktion ein breites Spektrum aus Skelett- und Doppelbindungsisomeren vorgefunden, dennoch gibt die gezeigte Abschätzung die hohe Exothermie gut wieder.

In den folgenden Kapiteln soll gezielt auf die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme, die ablaufenden Reaktionsmechanismen sowie auf den Einfluss der Reaktionsbedingungen bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung eingegangen werden.

2.3.1 Katalysatorsysteme

Innerhalb eines Jahres nach Kommerzialisierung des Catpoly-Verfahrens veröffentlichten Ipatieff und Carson ihre Untersuchungen zur katalytischen

Oligomerisierung von Ethylen, wobei die von Ipatieff erfundene feste Phosphorsäure als Katalysator erneut Anwendung fand [85]. Bei Temperaturen von 296 bis 324 °C und einem Druck von 35,8 bar konnten 65 bzw. 73 % des Ethylens in ein flüssiges Reaktionsprodukt, bestehend aus Olefinen, Paraffinen, Cycloparaffinen und Aromaten, umgesetzt werden. Die erhaltene Benzinfraktion wies eine MOZ von 82 auf. Aufgrund der ablaufenden Nebenreaktionen, Cyclisierung, Wasserstofftransfer und Isomerisierung, welche zu verschiedenen Arten von KW als Reaktionsprodukten führten, wurde die ablaufende Reaktion als „Conjunct Polymerization“ bezeichnet. Diese Wortschöpfung geht ebenfalls auf Ipatieff zurück [86]. An dieser Stelle sei erneut erwähnt, dass zu dieser frühen Zeit der Begriff der Oligomerisierung noch nicht existierte und alle Aufbaureaktionen aus Monomeren als Polymerisation, unabhängig von der finalen Kettenlänge, bezeichnet wurden. Das Ablaufen von Crackreaktionen wurde nicht beschrieben, jedoch wurde als Indiz dafür lediglich die Abwesenheit von Methan und Wasserstoff in den Reaktionsprodukten herangezogen. Bemerkenswert ist, dass unter diesen Reaktionsbedingungen die Isomerisierung der gebildeten n-Butene zu iso-Buten abläuft. Die Veröffentlichung von Ipatieff und Carson dokumentierte zum ersten mal den Einsatz eines sauren Festkörperkatalysators zur Ethylen-Oligomerisierung. Die Verwendung flüssiger Phosphorsäure als Katalysator wurde kurz zuvor von Ipatieff und Pines in der Literatur beschrieben [87].

Im Vergleich zur Oligomerisierung von höheren Olefinen zu Motorkraftstoffen ist für die katalytische Umsetzung von Ethylen an fester Phosphorsäure eine um ca. 100 °C höhere Reaktionstemperatur erforderlich (siehe Kapitel 2.2.2). Generell kann die Aussage formuliert werden, dass Ethylen an sauren Katalysatoren eine verringerte Reaktivität im Vergleich den höheren Olefinen aufweist. Dies kann mit der Bildung von primären Carbeniumionen begründet werden, welche weniger stabil sind als die sekundären oder tertiären Carbeniumionen von Propylen oder iso-Buten. Durch Anhebung der Reaktionstemperatur kann die Reaktivität des Ethylens an sauren Katalysatoren gesteigert werden, dies begünstigt jedoch unter anderem die Bildung von Aromaten [88].

Im Jahre 1952 erschienen Patente von Bailey und Reid in denen sie ihre Entdeckung beschrieben, dass ein $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysatorsystem welches Nickeloxid enthält die Ethylen-Oligomerisierung bereits bei Temperaturen unter 150 °C und Drücken zwischen 13 und 33 bar effektiv katalysiert [89, 90]. Unter diesen Bedingungen wurden keine cyclischen und aromatischen KW in den Reaktionsprodukten vorgefunden.

Da in dieser Arbeit die Synthese von nicht aromatischen KW angestrebt wird, sollen hohe Reaktionstemperaturen vermieden werden. Ni-Katalysatoren, basierend auf sauren Trägermaterialien, sind bereits bei sehr milden Reaktionstemperaturen zwischen 100 und 150 °C für die Ethylen-Oligomerisierung aktiv. Die erforderlichen Reaktionsdrücke liegen typischerweise zwischen 10 und 40 bar, unter diesen Bedingungen können Ethylen-Umsätze bis zu 99 % erreicht werden. Das dabei erhaltene Produktspektrum besteht aus einer Vielzahl von ungesättigten KW-Ketten, mit unterschiedlicher Anzahl an C-Atomen, welche wiederum als lineare und verzweigte Isomere vorliegen. Die einzelnen Kettenlängenfraktionen können sowohl eine gerade sowie ungerade Anzahl an C-Atomen besitzen. Aufgrund der geraden Anzahl an C-Atomen im Ethylen-Monomer erscheint dies zunächst untypisch. Jedoch können ablaufende Nebenreaktionen zu Ketten mit ungerader C-Anzahl führen. Die erhaltene Kettenlängenverteilung weicht in der Regel von den für Poly- bzw. Oligomerisierungsreaktionen typischen Verteilungsmodellen (Schulz-Flory, Poisson) ab. Nachfolgend werden die zur heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung eingesetzten Katalysatorsysteme und deren Eigenschaften beschrieben.

Einfluss des Nickelgehaltes

Die Nickelanteile liegen typischerweise zwischen 1 und 5 Gew.%, hinzugefügt durch Ionenaustausch oder „Incipient Wetness Impregnation“ mit Nickelsalzlösungen. Viele Autoren beobachteten eine reduzierte Anzahl von Brønstedtsauren Zentren (BSZ) des erhaltenen Katalysatorsystems gegenüber dem Nickelfreien Trägermaterial, was auf einen Austausch der ladungsstabilisierenden Protonen mit Nickel-Kationen hindeutet. Bei den Lewis-sauren Zentren LSZ wurde hingegen ein Anstieg mit steigendem Nickelgehalt beschrieben, verursacht durch die eingebrachten Nickel-Spezies welche über Lewis saure Eigenschaften verfügen [83, 91–93].

Generell wird eine Zunahme des Ethylen-Umsatzes mit steigendem Nickelgehalt beobachtet. Nach Heveling et al. gilt dies besonders bei niedrigen Temperaturen [94]. Es wurde jedoch beschrieben, dass eine Zunahme des Umsatzes bzw. der Katalysatoraktivität nur bis zu einer bestimmten Obergrenze der Nickelbeladung erfolgt. Eine weitere Steigerung des Nickelgehaltes zeigte keinen merklichen Einfluss [83, 95].

Über die resultierenden Produktverteilungen sind konträre Beschreibungen zu finden. Ng und Creaser beschrieben für einen Ni-NaY Zeolith eine steigende Selektivität zu höheren Oligomeren mit ansteigendem Ni-Gehalt [96]. Auch Martínez et al. zeigten für einen Ni- β -Zeolith, dass mit zunehmender Nickel-

beladung der Anteil von langkettigen Produktfraktionen (C_{8+}) zunimmt und der Anteil von Propylen stark zurückgeht [83]. Letzteres führten die Autoren auf verringerte Crackreaktionen zurück, bedingt durch eine niedrige Anzahl an BSZ, infolge eines hohen Nickelgehalts des Katalysatorsystems. Weitere Veröffentlichungen beschreiben hingegen eine Zunahme des Molekulargewichts der Reaktionsprodukte mit abnehmendem Nickelgehalt [92, 97, 98].

Oxidationszustand der Nickelkomponente

Der Oxidationszustand der Nickel-Spezies auf SiO_2 - Al_2O_3 -haltigen Trägermaterialien wurde in der Literatur kontrovers diskutiert. Als aktive Zentren für die Ethylen-Oligomerisierung bzw. -Dimerisierung wurden sowohl monovalente Ni^+ und bivalente Ni^{2+} Kationen sowie metallisches Ni^0 beschrieben. Eine Auflistung der entsprechenden Veröffentlichungen ist in den Übersichtsartikeln [99] und [100] gegeben. Zuletzt aber zeichneten sich einheitliche Erkenntnisse ab. Brogaard et al. schlugen, basierend auf DFT-Berechnungen, Ni^{2+} als aktive Zentren vor [101]. Experimentelle Arbeiten kamen ebenfalls zu dieser Schlussfolgerung [93, 102, 103]. In neuesten Untersuchungen beschreiben Brogaard et al. die aktive Ni-Spezies als einen auf dem Trägermaterial mobilen Ni^{2+} Komplex, der während seines katalytischen Zyklus reversibel mobilisiert und im Anschluss wieder verankert wird [104].

Einfluss des Trägermaterials

Die überwiegende Mehrheit der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme können nach Art des verwendeten Trägermaterials eingeteilt werden, siehe Tabelle 2.11.

Tabelle 2.11: Häufig eingesetzte Trägermaterialien für Ni-Katalysatorsysteme zur Ethylen-Oligomerisierung. Für amorphe Silicium-Aluminium-Mischoxide wird in dieser Arbeit der Begriff der Silica-Aluminas verwendet.

Trägermaterial	Beispiele	Quelle
Zeolithe	β, Y, USY	[83, 105–107]
Silica-Aluminas	Siralox 30 (Sasol), Diverse ^a	[97, 108–111]
(Mesoporöse) Aluminosilicate	MCM-22, -36, -41, -48, Al-SBA-15	[112–115]

^a Nicht klassifizierte selbst synthetisierte Materialien.

Weiterhin wurden auch Tonerden als geeignete Trägermaterialien beschrieben [116]. Zur Herstellung der Katalysatoren wurde sowohl auf kommerziell erhältliche und eigens synthetisierte Trägermaterialien zurückgegriffen. Ohne eine Nickel-Komponente zeigten die verwendeten Trägermaterialien kaum eine Aktivität für die Ethylen-Oligomerisierung bei milden Reaktionstemperaturen unter 150 bzw. 200 °C [92, 105, 110, 112, 117].

Moussa et al. verglichen drei Katalysatorsysteme mit jeweils 5 Gew.% Ni, basierend auf unterschiedlichen Trägermaterialien [91]. Zum Einsatz kamen ein Zeolith (Ni- β), ein Silica-Alumina (Ni-Siralox 30) und ein mesoporöses Aluminosilicat (Ni-Al-MCM-41). Bei 120 °C und einem Ethylen-Partialdruck von 26 bar konnte bei keinem Katalysator eine Deaktivierung beobachtet werden, jedoch dauerten die Experimente nur 10 h an. Der Zeolith erzielte den geringsten Ethylen-Umsatz, die anderen Katalysatoren zeigten höhere, miteinander vergleichbare, Werte. Letztere erzielten zudem eine höhere Produktivität von C_{5+} -Oligomeren.

Die Porengeometrie des Trägermaterials hat einen großen Einfluss auf die Aktivität und Langzeitstabilität des eingesetzten Katalysatorsystems. Die Arbeiten von Lallemand et al. zeigten dies anhand verschiedener Ni-MCM Katalysatorsysteme. Beim Vergleich eines microporösen Ni-MCM-22 mit einem mesoporösem Ni-MCM-36 Katalysator, mit jeweils ähnlichen Ni-Anteilen, wurde für das MCM-22 Katalysatorsystem eine geringere Aktivität gegenüber dem Ni-MCM-36 festgestellt [112, 113]. Für zwei Ni-MCM-41 Katalysatoren mit unterschiedlicher Porengröße konnte ebenfalls eine höhere Aktivität des Katalysators mit dem größeren Porendurchmesser beobachtet werden. Weiterhin wurde beschrieben, dass ein Ni-MCM-48 Katalysator aufgrund seines 3D-Porensystems gegenüber einem Ni-MCM-41, welcher ein 1D-Porensystem aufweist, eine höhere Aktivität für die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung besitzt. Ein Einfluss der Porengröße auf die erhaltene Produktverteilung war, bei 150 °C und 35 bar in Slurry-Batch-Versuchen, hingegen nicht beobachtbar [114]. Eine Steigerung der Aktivität durch vergrößerte Poren wurde auch von Lacarriere et al. beim Vergleich von Ni-MCM-41 Katalysatoren mit ähnlicher Nickelbeladung beobachtet [95]. Auch bei Nickel-haltigen dealuminierten Y-Zeolithen wurde ein positiver Einfluss von größeren Poren auf die produzierte Menge an Oligomeren, bezogen auf die Katalysatormasse, beobachtet [107].

Die Anzahl und Stärke der sauren Zentren des Katalysatorsystems sind entscheidende Eigenschaften bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung. Neben dem erzielten Umsatz wird besonders die Produktverteilung davon beeinflusst. Die Protonen der Hydroxylgruppen des Katalysatorgerüsts fungieren dabei als BSZ, LSZ hingegen sind in Form von Extragitter-Aluminium oder durch die eingebrachte Nickel-Spezies vorhanden. Es wurde berichtet, dass eine gesteigerte Anzahl an sauren Zentren eine höhere Aktivität des Katalysators zur Folge hat [109]. Jedoch scheint eine zu hohe Dichte von sauren Zentren sich negativ darauf auszuwirken [112, 114, 117].

An den sauren Zentren des Trägermaterials können Folgereaktionen der primär gebildeten Reaktionsprodukte der Ethylen-Oligomerisierung ablaufen. Hier besteht die Parallele zur Oligomerisierung von höheren Olefinen an rein sauren Katalysatoren, Abbildung 2.3 zeigt die typischerweise ablaufenden Reaktionen. Die Doppelbindungsisomerisierung läuft an sauren Zentren bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen vergleichsweise schnell ab. Hulea et al. zeigten, dass die Selektivität zu 1-Buten mit steigender Dichte an sauren Zentren, bzw. mit sinkendem Si/Al-Verhältnis, des Katalysators abnimmt [117]. Auch eine abnehmende Selektivität zu 1-Hexenen wurde bei einem sinkenden Si/Al-Verhältnis beobachtet [118].

Den sauren Zentren des Katalysatorsystems wird eine essentielle Bedeutung für die Produktion von langkettigen Oligomeren (C_{8+}) zugeschrieben. Die Buten-Dimerisierung zu Octenen trägt nach Heveling et al. dazu bei, dass die erhaltene Produktverteilung von einem Schulz-Flory-Verteilungsmodell abweichen kann [119]. Weiterhin soll auch die Dimerisierung zweier Hexen-Moleküle dazu beitragen. Lallemand et al. vermuteten, dass diese Reaktionen sowohl an BSZ als auch an LSZ ablaufen kann [112]. Bedingt durch die ablaufenden Reaktionsmechanismen (siehe Kapitel 2.3.2) werden dabei überwiegend verzweigte Reaktionsprodukte erhalten. Das Verhältnis von verzweigten zu linearen Oligomeren innerhalb einer Kettenlängenfraktion (gleiche Anzahl an C-Atomen) nimmt dabei mit wachsender Kettenlänge zu [83, 117]. Dies lässt vermuten, dass höhere Oligomere zunehmend durch sauer katalysierte Folgereaktionen der primären Reaktionsprodukte gebildet werden. Moussa et al. untersuchten die Beschaffenheit der gebildeten C_8 -Fraktion, für Katalysatoren basierend auf drei verschiedenen Trägermaterialien. Die Anzahl verzweigter Octene nahm mit steigender Brønstedt-Acidität des Trägermaterials in folgender Reihenfolge zu: Ni-Siralex 30 < Ni-Al-MCM-41 < Ni- β . Dreifach verzweigte Octene waren bei allen Katalysatorsystemen nur in Spuren vorhanden, zweifach und einfach verzweigte Moleküle stellten je nach Katalysator die Mehrheit dar. Weiterhin

erzielte der Brønstedtsauerste Katalysator die höchste Selektivität zu flüssigen Oligomeren (C_{5+}) [91]. Für Ni-Al-MCM-41 Katalysatoren mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen wurde ebenfalls eine steigende Selektivität hin zu verzweigten C_8 - und C_{10} -Isomeren mit zunehmender Acidität des Katalysators beobachtet. Die Selektivität zu C_{8+} -Oligomeren nahm ebenfalls zu, der Anteil von C_4 - und C_6 -Oligomeren im Produktspektrum ging dabei zurück [117]. Stark saure Trägermaterialien können Crackreaktionen der höheren Oligomere begünstigen, was zu KW-Ketten mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen führt. Dies wurde von Espinoza et al. bei 300 °C beobachtet, eine für die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung hohe Temperatur. Unter diesen Bedingungen war das eingesetzte Katalysatorsystem in der Lage 1-Eicosen zu cracken [109]. Mehrere Autoren beschrieben das Auftreten geringer Mengen von KW mit ungerader Anzahl an C-Atomen bereits bei Temperaturen unter 200 °C [83, 94, 98]. Diese Temperaturen wiederum sind jedoch eher untypisch für Crackreaktionen, ein direkter experimenteller Nachweis, wie diese Reaktionsprodukte gebildet werden, ist bis jetzt noch nicht beschrieben. Eine zu hohe Dichte an sauren Zentren begünstigt jedoch eine rasche Deaktivierung des Katalysators, verursacht durch Oligomere mit hohem Molekulargewicht welche an den sauren Zentren gebildet werden. Diese desorbieren nicht mehr von der Katalysatoroberfläche und verstopfen die Poren [107, 120].

Abschließend kann über die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme folgendes zusammengefasst werden: Um die katalytische Umsetzung von Ethylen bereits bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen, sind sowohl eine Nickel-Spezies sowie die Anwesenheit von sauren Zentren erforderlich. Das Verhältnis beider Komponenten zueinander spielt dabei eine entscheidende Rolle. Trägermaterialien mit großen Poren zeigen sich vorteilhaft bezüglich ihrer Aktivität und der erzielten Langzeitstabilität. Eine hohe Acidität des Katalysatorsystems begünstigt die Bildung von verzweigten höheren Oligomeren mit 8 oder mehr C-Atomen. Zu saure Katalysatoren führen jedoch zu einer raschen Deaktivierung.

In einem Übersichtsartikel von Finiels et al. wurden bereits einige der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme tabellarisch verglichen [99]. Tabelle 2.12 stellt eine Fortsetzung dieser Auflistung mit kürzlich erschienenen Veröffentlichungen zur heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung dar. Um eine aussagekräftige Gegenüberstellung zu ermöglichen, sind einige der in [99] bereits erfassten Katalysatorsysteme hier ergänzend aufgeführt.

Tabelle 2.12: Auflistung einiger Katalysatorsysteme zur heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung.

Katalysator	Ni	Reaktor	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>WHSV</i>	<i>X</i> _{C₂H₄}	Aktivität	Oligomerverteilung				/ Gew.%	Quelle
	/ Gew. %		/ °C	/ bar	/ h ⁻¹	/ %		/ g g ⁻¹ h ⁻¹ a	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀₊	
Ni-Y (Si/Al = 30)	0,6	Slurry, batch	50	40				30	67	10	14	9	[99]
Ni-β (Si/Al = 12)	2,5	Festbett	120	26 ^b	2,1	74,9	1,6		38,1	8,4	13,8	37,2 ^c	[99]
Ni-β (Si/Al = 12)	3,4	Festbett	120	35	2	30			64	47	7		[98]
Ni-USY (Si/Al = 30)	0,55	Slurry, batch	150	35			6,9		77	7	14	2	[121]
Ni-HZSM-5	2	Festbett	150	10	2,03	90,7			77,6	1,1	C ₈₊ = 0 ^d		[122]
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,56	Festbett	120	35	2	99,3	1,9		27	17,6	25	30,4	[99]
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	4	Festbett	200	34,5	2,25		1,5		14,4	34,1	31,8	20	[111]
Ni-Siral 30 (Si/Al = 0,3)	3,96	Festbett	200	10 ^b	0,375	99 ^e			26	31	21	20 ^f	[92]
Ni-Siral 30 (Si/Al = 0,3)	3,96	Festbett	250	10 ^b	0,375	89 ^g			28	23	16	22 ^h	[123]
Ni-Siral(ox) 30 (Si/Al = 0,3)	5,5	Festbett	120	35 ⁱ	2	99			20	C ₅₋₁₂ = 65, C ₁₃₊ = 15			[91]
Ni-MCM-41 (Si/Al=30)	0,5	CSTR	30	20	3	95 ^j	3		56	24	10	10	[99]
Ni-MCM-48 (Si/Al=30)	0,5	Slurry, batch	150	35			113		42	37	14	7	[99]
Ni-Al-SBA-15 (Si/Al = 5)	2,13	Festbett	200	10	0,375	97 ^e			38	30	17	12 ^k	[92]
Ni-Al-SBA-15 (Si/Al = 6,5)	2,5	Festbett	250	15	1,1 ^l	62 ^m			65	21	C ₈ = 9, Rest: 5 ⁿ		[124]
Ni-Al-SBA-15 (Si/Al = 9)	1,9	Festbett	150	10 ^b	0,375	88			25	22	28	18 ^o	[125]
Ni-Al-SBA-15 (Si/Al = 46,1)	5	Festbett	120	30	1,02	95			C ₁₀₊ = 34,7, C _{16,linear} = 2,1				[99]
Ni-Al-HMS	2	Festbett	200	10	2,03	96,3			37,7	24,5	C ₈ = 24,0, C ₈₊ = 9,1 ^p		[122]
Ni-Al-SiO ₂ (Si/Al = 9)	1,5	Festbett	250	15	1,1 ^l	48 ^m			75	16	C ₈ = 6, Rest: 3 ⁿ		[124]
Ni-K10	1,14	Festbett	250	30	3,75	60 ^q			64,4	21,9	11,2 ^r		[116]
Ni-PILC	1,07	Festbett	250	30	3,75	28 ^q			62,5	23,4	12 ^s		[116]

Aufgrund des Seitenlayouts sind die zugehörigen Fußnoten auf der nachfolgenden Seite abgedruckt.

Die Fußnoten für Tabelle 2.12 sind aufgrund des Seitenlayouts an dieser Stelle aufgeführt:

^a $\text{gOligomere gKatalysator}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

^b Ethylen-Partialdruck.

^c Zusätzlich 2,5 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl in der $\text{C}_{<10}$ -Fraktion.

^d Zusätzlich 19,2 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl sowie nicht-Olefine jeglicher Kettenlänge. Anmerkung: Die Summe der Selektivitäten in der Quelle ergibt sich nur zu 97,9 Gew.%.

^e Bei 45 h *ToS*.

^f Zusätzlich 2 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl.

^g Bei 10 h *ToS*.

^h Zusätzlich 11 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl.

ⁱ 26 bar Ethylen-Partialdruck.

^j Bei 6 d *ToS*.

^k Zusätzlich 3 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl.

^l Mit N_2 verdünnter Volumenstrom, $WHSV_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,15 \text{ h}^{-1}$.

^m Bei 75 h *ToS*.

ⁿ Paraffine und Olefine mit ungerader Anzahl an C-Atomen.

^o Zusätzlich 7 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl in der C_{5-7} -Fraktion.

^p Zusätzlich 2,9 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl sowie nicht-Olefine. Anmerkung: Die Summe der Selektivitäten in der Quelle ergibt sich nur zu 98,2 Gew.%.

^q Bei 10 h *ToS*.

^r Zusätzlich 2,5 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl.

^s Zusätzlich 2,1 Gew.% Produkte mit ungerader C-Anzahl.

2.3.2 Reaktionsmechanismen

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben, ist die Nickel-Komponente von essentieller Bedeutung für die katalytische Umsetzung von Ethylen bei niedrigen Temperaturen. Die ersten Schritte in der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung sind die Adsorption eines Ethylen-Moleküls und dessen anschließende Dimerisierung mit einem weiteren Ethylen-Molekül zu Buten. Anschließend kann das gebildete Buten an der aktiven Nickel-Spezies oder an den sauren Zentren des Trägermaterials weiter zu höheren Oligomeren reagieren. In diesem Kapitel sollen die dafür in Frage kommenden Reaktionsmechanismen diskutiert werden. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus für die initiale Umsetzung des Ethylens war im Fokus vieler Forschungsarbeiten. Vermutet wurde, dass dieselben Mechanismen, welche auch überwiegend bei der homogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung auftreten, dafür in Frage kommen. Dies

sind der Metallacycle- und der Cossee-Arlman-Mechanismus, in Abbildung 2.8 sind beide schematisch dargestellt.

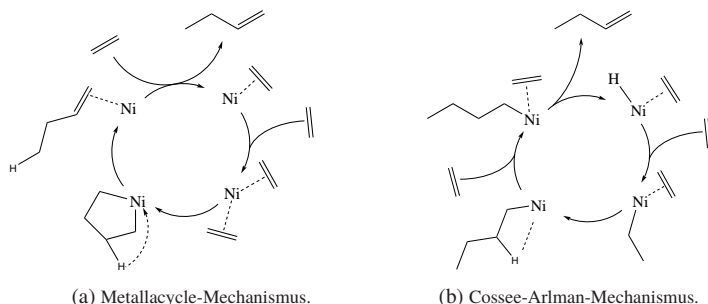


Abbildung 2.8: Reaktionsmechanismen für die homogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung. In der Literatur wurde beschrieben, dass diese auch bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung ablaufen können [101].

Andrei et al. schlugen vor, dass es sich um einen Metallacycle-Mechanismus handelt [126, 127]. Diese Schlussfolgerung resultierte daraus, dass die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung in Abwesenheit eines Alkylaluminium Co-Katalysators abläuft. Den Autoren zur Folge, sollte dieser nämlich im Falle eines Cossee-Arlman-Mechanismus erforderlich sein. Ausgehend von kinetischen Modellierungen schlugen Toch et al. jedoch den Cossee-Arlman-Mechanismus als den wahrscheinlich ablaufenden Mechanismus vor, ein Metallacycle-Mechanismus konnte jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden [128]. Brogaard et al. untersuchten mit Hilfe von DFT-Berechnungen ob ein Metallacycle-, ein Cossee-Arlman- oder ein Protonen-Transfer-Mechanismus abläuft. Die Autoren kamen zum Ergebnis, dass der Cossee-Arlman-Mechanismus am wahrscheinlichsten sei [101]. Experimentelle Arbeiten von weiteren Autoren unterstützen diese Aussage [93, 129]. Moussa et al. kamen zur selben Schlussfolgerung und beschrieben einen sich ausbildenden Ni-Ethenyl-Hydrid Übergangszustand als Startvoraussetzung für den Cossee-Arlman-Mechanismus [102]. Neueste Arbeiten von Joshi et al. kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass ein Cossee-Arlman-Mechanismus vorliegt [103]. Dieser Mechanismus könne sowohl zu 1- als auch 2-Butenen führen [93, 103].

Ob bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung auch Hexene und

höhere Olefine über die selbe Aufbaureaktion gebildet werden, geht aus den diskutierten Veröffentlichungen nicht eindeutig hervor. Einige der postulierten Reaktionsnetzwerke beschreiben jedoch die Bildung von Hexenen an der aktiven Nickel-Spezies [84, 107, 112, 113, 116, 117, 126, 130, 131]. Weiterhin kann die Dimerisierung der gebildeten Butene durch einen Ni-katalysierten Mechanismus zu verzweigten und linearen Octenen führen [129]. Angemerkt sei, dass lineare Octene jedoch nur durch die Reaktion zweier 1-Buten-Moleküle zugänglich sind [132].

Höhere Oligomere können auch durch Dimerisierung oder Co-Oligomerisierung bzw. durch Alkylierung der primären Reaktionsprodukte untereinander an den sauren Zentren des eingesetzten Katalysatorsystems gebildet werden. Daneben ist der Ablauf verschiedener Folge- und Nebenreaktionen an diesen Zentren möglich. Die in Frage kommenden Reaktionen bzw. deren Mechanismen werden nachfolgend schemenhaft dargestellt und diskutiert. Eine detailliertere Beschreibung dieser und weiterer Reaktionsmechanismen ist in [133] und [62] gegeben. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass hier Überschneidungen zur heterogen katalysierten Oligomerisierung von höheren Olefinen bestehen (siehe Abbildung 2.3).

Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, läuft die Umsetzung von höheren Olefinen an sauren Katalysatoren über Carbeniumion-Mechanismen ab. Die Stabilität der entstehenden Carbeniumionen ist dabei entscheidend für die erhaltene Produktverteilung. Mit der Markownikow-Regel sind Vorhersagen der Hauptreaktionsprodukte möglich. Diese Regel besagt, dass bevorzugt jene Reaktionsprodukte gebildet werden, an deren Bildungsmechanismus das möglichst stabilste Carbeniumion beteiligt ist. Generell gilt, dass die Stabilität von Carbeniumionen mit steigender Anzahl an benachbarten Wasserstoffatomen abnimmt, siehe Abbildung 2.9. Dieses Verhalten wird hervorgerufen durch die fehlende Stabilisierung des unbesetzten p-Orbitals des positiv geladenen C-Atoms durch die vorhandenen Elektronenpaare in den σ -Orbitalen der benachbarten Alkyl-Gruppen (Hyperkonjugation).

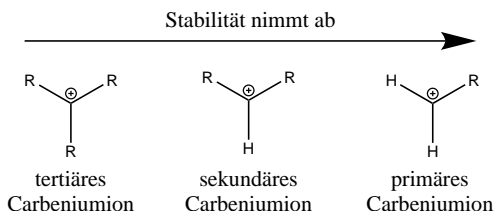


Abbildung 2.9: Stabilitätsreihenfolge der Carbeniumionen, R = Alkylrest.

In den nachfolgend vereinfacht abgebildeten Reaktionen ist die Bildung eines Carbeniumions durch Protonierung des jeweiligen Olefins, an einem BSZ des Katalysators, der erste Schritt. Nach erfolgter Umsetzung der Reaktanden wird ein Proton durch β -Eliminierung abgespalten und somit die Hydroxyl-Gruppe des Katalysators wieder hergestellt.

Isomerisierung der Doppelbindung

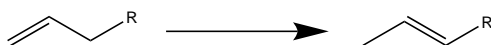
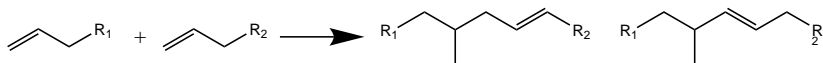


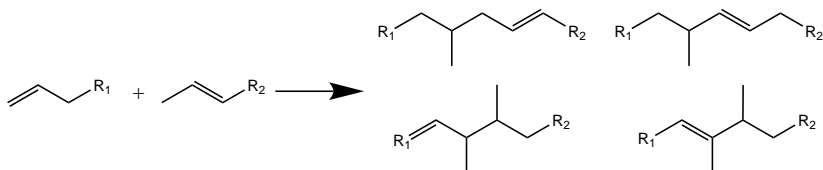
Abbildung 2.10: Umlagerung der Doppelbindung an einem Olefin, R = Alkylrest.

Die an einem BSZ katalysierte Umlagerung der Doppelbindung eines Olefins (Abbildung 2.10) läuft über einen 1,2-Hydrid-Shift ab, dabei gelten ringförmige Übergangszustände als wahrscheinlich.

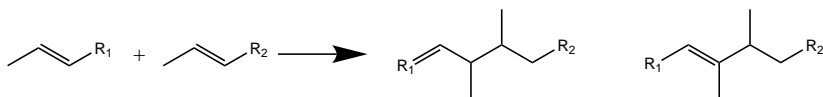
Dimersierung und Alkylierung



(a) Markownikow-Produkte der Reaktion zweier α -Olefine.



(b) Markownikow-Produkte der Reaktion eines α -Olefins mit einem internen Olefin.



(c) Markownikow-Produkte der Reaktion zweier interner Olefine.

Abbildung 2.11: Beispiele für sauer katalysierte Dimerisierungs- bzw. Alkylierungsreaktionen nach Carbeniumion-Mechanismen, $R_{1,2}$ = Alkylrest. Stöchiometrie nicht berücksichtigt.

Über diese bimolekularen Reaktionen kann die Kettenfortpflanzung an den sauren Zentren des Trägermaterials erfolgen. Unabhängig von der Position der Doppelbindungen der Edukte werden, bedingt durch den kationischen Reaktionsmechanismus, dabei hauptsächlich verzweigte KW erhalten. Die Beteiligung interner Olefine begünstigt jedoch die Bildung von stark verzweigten Reaktionsprodukten. In Abbildung 2.11 sind die entsprechenden Markownikow-Produkte (Hauptprodukte) für verschiedene Eduktkombinationen schematisch dargestellt.

Skelettisomerisierung

Es wird zwischen zwei verschiedenen Arten der Skelettisomerisierung unterschieden. Bei Typ A bleibt die Anzahl der Seitenketten des Moleküls konstant, es findet lediglich eine Umlagerung einer Alkylgruppe statt. Typ B Skelettisomerisierungen hingegen erhöhen oder verringern der Anzahl an Seitenketten. Die Abbildungen 2.12 und 2.13 zeigen jeweils ein exemplarisches Beispiel

dafür. Skelettisomerisierungen erfordern stärkere saure Zentren oder höhere Temperaturen als Doppelbindungsisomerisierungen [61, 134].

Typ A

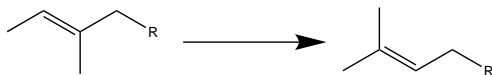


Abbildung 2.12: Umlagerung einer Seitenkette, R = Alkylrest.

Die Reaktionsgeschwindigkeit eines 1,2-Alkyl-Shifts ist langsamer als die des 1,2-Hydrid-Shifts. Abhängig von Katalysator und Art der beteiligten Carbeniumionen kann ein Alkyl-Shift in Konkurrenz zu Hydrid-Transfer- oder β -Spaltungsreaktionen (siehe Cracken) stehen [133]. Die Gleichgewichtslage zwischen 2-Methyl- und 3-Methyl-Olefinen ist abhängig von deren Kettenlänge. Die 2-Methyl-Isomere stellen bei Hexenen noch ungefähr die Hälfte der Methyl-Isomere dar, bei Heptenen bereits nicht mehr. Mit zunehmender Kettenlänge sinkt der Anteil der 2-Methyl-Isomere weiter ab [135].

Typ B

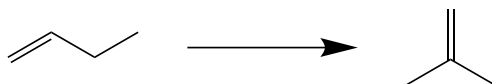


Abbildung 2.13: Entstehung einer Seitenkette am Beispiel der 1-Buten Isomerisierung zu iso-Buten.

Isomerisierungsreaktionen des Typs B sind im allgemeinen langsamer als Typ A, als am wahrscheinlichsten gelten protonierte Cyclopropane und die sich daraus ergebenden Carbeniumionen als Übergangszustände [136]. Die in Abbildung 2.13 dargestellte Isomerisierung von 1-Buten zu iso-Buten beinhaltet ein primäres Carbeniumion, weshalb diese Reaktion nur erschwert abläuft [137].

Cracken

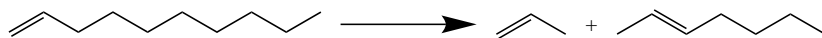


Abbildung 2.14: Bruch einer C-C Bindung beim Cracken von 1-Decen zu Propylen und Hepten.

Eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung kann durch β -Spaltung aufgebrochen werden. Weitkamp et al. klassifizierten diese Reaktion anhand der beteiligten Carbeniumionen, später erweiterten Buchanan et al. diese Nomenklatur geringfügig [138, 139]. Die Typisierung erfolgte nach Art der Carbeniumionen der jeweiligen Übergangszustände. Bei β -Spaltungen nach Typ A sind nur tertiäre Carbeniumionen beteiligt. Typ B₁ beinhaltet den Wechsel eines sekundären zu einem tertiären Carbeniumion, bei Typ B₂ erfolgt dies in umgekehrter Reihenfolge. Eine Typ C β -Spaltung liegt vor, wenn nur sekundäre Carbeniumionen beteiligt sind. Typ D₁ beinhaltet den Wechsel eines primären zu einem sekundären Carbeniumion, bei Typ D₂ erfolgt dies, analog zu Typ B₂, in umgekehrter Reihenfolge. Die β -Spaltung nach Typ E₁ durchläuft den Wechsel eines tertiären hin zu einem primären Carbeniumion, bei Typ E₂ erfolgt dies in umgekehrter Reihenfolge. Die Reaktionsrate nimmt dabei in alphabetischer Reihenfolge ab. Abbildung A.1.0.1 im Anhang zeigt ausgewählte Beispiele für β -Spaltungen von C₆- und C₈-Olefinen bzw. deren Carbeniumionen. Das Cracken eines linearen Olefins, wie in Abbildung 2.14 dargestellt, beinhaltet ein primäres Carbeniumion als Übergangszustand. Hingegen können beim Cracken verzweigter Olefine sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen auftreten. Deshalb werden, bei gleichen Reaktionsbedingungen, verzweigte Olefine für β -Spaltungen bevorzugt.

Cyclisierung

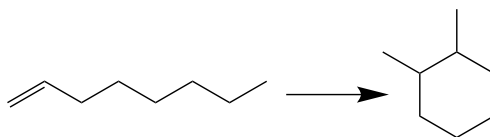


Abbildung 2.15: Cyclisierung eines Olefins zu einem Naphthen.

Durch Bildung einer neuen C-C Bindung innerhalb des selben Moleküls ist die Reaktion eines Olefins zu einem Naphthen möglich, siehe Abbildung 2.15. Auch diese Reaktion unterliegt den Prinzipien der Carbeniumion-Chemie, weshalb die Bildung von alkylierten Naphthenen bevorzugt wird.

Aromatisierung durch Hydridtransfer

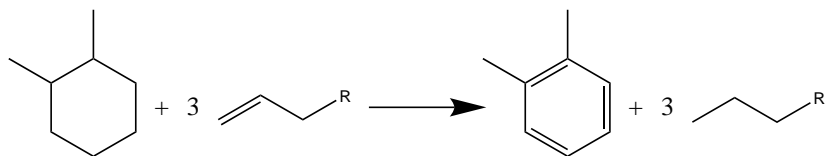


Abbildung 2.16: Aromatisierung eines Naphthens und gleichzeitige Hydrierung von Olefinen, R = Alkylrest.

Gebildete Naphthene können weiter zu Aromaten reagieren, siehe Abbildung 2.16. Benachbarte Carbeniumionen fungieren dabei als Lewis-Säuren und nehmen Hydridionen auf, wodurch es parallel zur Paraffinbildung kommt.

Der wesentliche Ablauf der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung an Nickel-haltigen sauren Katalysatorsystemen kann wie folgt zusammengefasst werden: Die initiale Umsetzung des Ethylens zu linearen Butenen erfolgt an der aktiven Ni-Spezies, dabei können sowohl 1- als auch 2-Butene erhalten werden. Eine Weiterreaktion mit Ethylen-Molekülen zu linearen höheren Olefinen über denselben Mechanismus ist nicht auszuschließen. Dimerisierungs- bzw. Co-Oligomerisierungsreaktionen an der aktiven Ni-Spezies, welche zu linearen und verzweigten Molekülen führen können, sind ebenfalls denkbar. An den BSZ des Katalysatorsystems sind weitere Folgereaktionen möglich. Die dortige Kettenfortpflanzung führt aufgrund der Carbeniumion-Mechanismen überwiegend zu verzweigten Molekülen. Durch Crackreaktionen können KW erhalten werden, welche keine ganzzahligen Vielfache des Ethylen-Monomers darstellen. Cyclisierungen sowie die Folgereaktionen der gebildeten Naphthene führen dazu, dass neben Olefinen weitere Stoffklassen erhalten werden können. Demnach resultiert die final erhaltene Produktverteilung aus miteinander konkurrierenden Metall- und sauer katalysierten Reaktionsmechanismen.

2.3.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Der erzielte Umsatz sowie die erhaltene Produktverteilung werden erheblich von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Die Mehrheit der veröffentlichten experimentellen Arbeiten wurden bei Temperaturen um 120 °C und Drücken

von 10 - 35 bar durchgeführt. Bei diesen Bedingungen werden hauptsächlich KW mit einer geraden Anzahl an C-Atomen im Kettenlängenbereich von C₄₋₁₀ erhalten.

Eine Abweichung von den oben genannten Bedingungen stellen die Arbeiten von Espinoza et al. dar, welche bei Temperaturen von 240 bis 380 °C durchgeführt wurden [108]. Das eingesetzte amorphe Silica-Alumina Katalysatorsystem verfügte über einen vergleichsweise geringen Ni-Gehalt von 0,27 Gew.%. Eine Erhöhung der Temperatur hatte einen Anstieg des Ethylen-Umsatzes zur Folge, die Produktverteilung verschob sich dabei leicht zu höheren Oligomeren hin. Die hohen Temperaturen begünstigten zudem Crackreaktionen. Die Anhebung der Temperatur führte aber auch zu einer schnelleren Deaktivierung des Katalysators. Heveling et al. beobachteten, sowohl für ein Ni-Silica-Alumina und ein Ni-NaY Zeolith, zwei Temperaturregionen, in denen die Katalysatoren eine hohe Aktivität zeigten [105, 110]. Das Umsatz-Maximum der Niedertemperaturregion lag bei ca. 120 °C, eine Steigerung der Temperatur hatte zunächst einen Rückgang des Umsatzes zur Folge, bis dieser ab 200 °C erneut anstieg. Höhere Temperaturen resultierten in einer höheren Selektivität zu KW mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen, was auf eine Zunahme von sauer katalysierten Nebenreaktionen hindeutet. Auch von Jan et al. wurde mit zunehmender Steigerung der Temperatur eine Erhöhung der Selektivität hin zu Reaktionsprodukten mit ungerader Anzahl an C-Atomen beschrieben [98]. Im Allgemeinen begünstigen hohe Reaktionstemperaturen die Produktion von höheren Oligomeren, bei niedrigen Temperaturen stellen Butene meistens das Hauptprodukt dar [107, 117, 126, 140, 141]. Es wurde auch beobachtet, dass die Selektivität zu 2-Butenen mit steigender Temperatur zunimmt [117, 126]. Generell wird von einer Begünstigung der sauer katalysierten Reaktionen mit steigender Temperatur berichtet, was zu einer höheren Selektivität zu verzweigten Oligomeren führen soll. Jedoch existieren in der gegenwärtigen Literatur nur wenige quantitative Aussagen dazu. Hulea et al. berichteten für eine Temperatursteigerung von 50 auf 200 °C, in einem Absatzeinheits betriebenen Slurry Reaktor, dass der Anteil von verzweigten Isomeren innerhalb der C₆-Fraktion von 21,7 auf 51,9 %, innerhalb der C₈-Fraktion von 65,6 auf 96,9 % und innerhalb der C₁₀-Fraktion von 84,1 auf 99,9 % anstieg. Die Beschaffenheit der verzweigten Strukturisomere wurde jedoch nicht detailliert beschrieben [117].

Ähnlich zur Reaktionstemperatur, führt eine Anhebung des Drucks zu höheren Ethylen-Umsätzen und zu einer Verschiebung des erhaltenen Produktspektrums

hin zu Oligomeren mit einem höheren Molekulargewicht. Auch hier wird mit steigendem Druck eine Begünstigung der sauer katalysierten Folge- und Nebenreaktionen vermutet.

Zur Bestimmung der Kinetik der Nickel-katalysierten Reaktionen wurden von Toch et al. Experimente bei geringen Ethylen-Partialdrücken von 1,5 bis 3,5 bar durchgeführt [128]. In Verbindung mit geringen Verweilzeiten wurden nur lineare Reaktionsprodukte mit bis zu 8 C-Atomen vorgefunden. Eine höhere Selektivität hin zu C_{8+} -Oligomeren infolge eines gesteigerten Drucks wurde von Babu et al. beobachtet [125]. Die Arbeiten von Jan et al. beschreiben anhand von Parameterstudien den Einfluss des Ethylen-Partialdrucks [98, 140, 142]. Auch hier wurde bei niedrigen Drücken beobachtet, dass der Schwerpunkt der Kettenlängenverteilung bei den Butenen liegt. Eine Steigerung des Drucks hatte neben einem erhöhten Umsatz eine stärkere Verkokung des Katalysators zur Folge. Daneben wurde die Selektivität zu KW mit einer ungeraden C-Anzahl gesteigert, was auf begünstigte Crackreaktionen hindeutet. Auch die Oligomerisierung von Ethylen im überkritischen Zustand wurde untersucht. Neben einer hohen Hexen-Selektivität und stark gestiegenem Ethylen-Umsatz wurde beobachtet, dass Ethylen sowohl als Reaktand als auch als Lösungsmittel für gebildete Koksablagerungen fungierte.

Die massenbezogene Raumgeschwindigkeit *WHSV* (Weight Hourly Space Velocity), siehe Gleichung 3.1, kann prinzipiell als Kehrwert der Verweilzeit interpretiert werden. Demnach entspricht eine hohe *WHSV* einer geringen Verweilzeit und umgekehrt. Erwartungsgemäß würde eine hohe *WHSV* zu einer Reduzierung des Ethylen-Umsatzes und zur Verschiebung des Produktspektrums hin zu leichteren Produktfraktionen führen, wie von Lee et al. beobachtet [92]. Andrei et al. berichteten über das gleiche Verhalten und beschrieben zusätzlich den Einfluss auf die Lage der Doppelbindung innerhalb der Butene [126]. Es wurde beobachtet, dass eine kurze Verweilzeit die Selektivität zu 1-Buten begünstigt. Eine Reduzierung des Umsatzes mit steigender *WHSV* wurde auch von Jan et al. beobachtet, die erhaltene Oligomerverteilung zeigte jedoch ein komplexeres Verhalten [140]. Die Selektivität zu höheren Oligomeren zeigte ein Maximum bei mittleren Verweilzeiten. Die in der Literatur beschriebenen Effekte der *WHSV* sind nicht für alle Katalysatortypen zu vereinheitlichen. Moussa et al. beschrieben eine steigende Produktivität an C_{5+} -Oligomeren für einen Ni-Al-MCM-41 und einen Ni-Siralox 30 Katalysator mit steigender *WHSV* [91]. Für einen Ni- β -Zeolith blieb diese aber nahezu konstant. Entsprechend zeigte der Ethylen-Umsatz nur eine geringfügige Abhängigkeit von der *WHSV*

für die ersten beiden Katalysatorsysteme, während für den Ni- β -Zeolith eine hohe *WHSV* eine Reduzierung des Umsatzes zur Folge hatte. Von Heveling et al. wurde der Einfluss der Verweilzeit für einen Ni-Silica-Alumina Katalysator untersucht [110]. Hohe Verweilzeiten begünstigten die C₄-Dimerisierung, was zu einer höheren Anzahl von C₈- als C₆-Oligomeren führte. Die Selektivität zu verzweigten Reaktionsprodukten stieg dabei an. Quantitative Angaben zu den Verzweigungen der erhaltenen Oligomere wurden jedoch nicht aufgeführt.

An dieser Stelle sei noch auf eine kinetische Modellierung von Toch et al. verwiesen [84]. In dieser theoretischen Untersuchung wurde gezeigt, wie durch gezielte Beeinflussung der Katalysatoreigenschaften und Reaktionsparameter die Selektivität hin zu linearen α -Olefinen, Propen oder Benzin gesteigert werden kann. Demnach sind für hohe Benzin-Selektivitäten hohe Ethylen-Umsätze sowie hohe Reaktionstemperaturen von ca. 290 °C zu bevorzugen.

2.3.4 Langzeitstudien

In der Literatur ist eine Vielzahl von geeigneten Katalysatorsystemen für die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung beschrieben. Jedoch sind nur vergleichsweise wenig Informationen zu deren Deaktivierung bzw. Langzeitstabilität verfügbar. Im Folgenden sollen Katalysatoren diskutiert werden, deren Katalysatorstandzeit über mehr als 12 Stunden dokumentiert ist.

Katalysatoren basierend auf Y-Zeolithen zeigten eine rasche Deaktivierung [96, 105]. Jan et al. beobachteten eine Deaktivierung eines Ni- β -Zeolithen innerhalb der ersten 3 Stunden eines 80 stündigen Langzeitversuchs bei 120 °C [140]. Nach der zu Beginn starken Deaktivierung fiel diese im weiteren Verlauf weniger drastisch aus, wobei der Umsatz auf ca. 50 % zurückging. Nach ca. 10 Stunden wurde eine plötzliche Verschiebung des Produktspektrums hin zu höheren Oligomeren beobachtet. Zu weiteren Zeolith-Typen sind keine entsprechenden Informationen verfügbar.

Auch bei Ni-Silica-Aluminas mit Ni-Gehältern unter 0,33 Gew.% konnte eine Deaktivierung beobachtet werden, jedoch wurden diese bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 300 °C eingesetzt [97]. Hingegen berichteten Heveling et al. für ein Ni-Silica-Alumina mit 1,56 Gew.% Ni einen konstanten Ethylen-Umsatz über ungefähr 100 Tage bei Temperaturen um 120 °C in einem Festbettreaktor [110]. Der gleiche Katalysator wurde von Heydenrych et al.

zur Ethylen-Oligomerisierung in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel eingesetzt und erzielte über ungefähr 900 Stunden einen Ethylen-Umsatz von über 90 % [143]. Ein leichter Rückgang der Produktivität für C_{5+} -Oligomere innerhalb von 60 Stunden, für einen Ni-Katalysator basierend auf einem kommerziellen Silica-Alumina (Siralox 30, Sasol), wurde von Martínez et al. beschrieben [144]. Ein von Lee et al. präparierter Ni-Siralox 30 Katalysator zeigte bei 200 °C und einem Ethylen-Partialdruck von 10 bar nach 80 Stunden einen leichten Rückgang des Ethylen-Umsatzes [92]. Kwon et al. testeten dieses Katalysatorsystem bei höheren Temperaturen [123]. Erst ab 350 °C zeigte sich eine deutliche Deaktivierung innerhalb von 16 Stunden. Die Forschungsgruppe von Gladden untersuchte mithilfe von Operando Magnetresonanztomographie (MRT) die Bildung von langkettigen Oligomeren innerhalb der Katalysatorporen eines Ni-Silica-Aluminas (1 Gew.% Ni) bei einer Reaktortemperatur von 110 °C und einem Druck von 28 bzw. 29 barg [145, 146]. Es wurde gezeigt, dass innerhalb weniger Stunden bereits Oligomere mit 20 und mehr C-Atomen in den Katalysatorporen gebildet werden, welche diese blockieren und zu einer Deaktivierung führen. Infolge dessen wurde ab einer Betriebszeit von 50 h kein Ethylen-Umsatz mehr beobachtet.

In einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel wurde für einen Ni-Al-MCM-41 Katalysator über 6 Tage ein stabiler Ethylen-Umsatz berichtet, die Reaktionstemperatur lag aber bei lediglich 30 °C [141]. Ein nur leichter Rückgang des Ethylen-Umsatzes von ca. 93 auf ca. 82 % innerhalb von 80 Stunden wurde bei einem Ni-Al-SBA-15 Katalysatorsystem bei 150 °C und 30 bar beobachtet [126]. Auch Babu et al. beschrieben die Langzeitstabilität eines Ni-Al-SBA-15 Katalysators [125]. Bei 200 °C, einem Ethylen-Partialdruck von 10 bar und einer $WHSV$ von $0,375\text{ h}^{-1}$ konnte innerhalb von 60 h keine Deaktivierung beobachtet werden, der Umsatz lag nahezu konstant bei ca. 99 %. Neueste Arbeiten von Andrei et al. beschreiben die Langzeitstabilitäten eines Ni-Al-SBA-15 und Ni-Al-SiO₂ Katalysators bei 250 °C und 15 bar, der Eduktstrom bestand hauptsächlich aus Stickstoff in dem Ethylen verdünnt vorlag [124]. Zu Beginn zeigten die Katalysatoren einen Ethylen-Umsatz von 87 und 80 %, nach 75 h Time on Stream (ToS) reduzierten sich diese Werte auf 62 und 48 %. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Einspeisung von Wasserstoff die auftretende Deaktivierung verlangsamen kann.

Auf Tonerden basierende Ni-Katalysatoren zeigten eine rasche Deaktivierung, jedoch wurden diese bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 250 °C eingesetzt [116].

Das Langzeitverhalten von Ni-Silica-Aluminas ist derzeit am häufigsten in der Literatur beschrieben, für diese Katalysatoren wurden die längsten Standzeiten dokumentiert. Die Verwendung dieser Trägermaterialien scheint im allgemeinen zu stabilen Katalysatorsystemen zu führen, weshalb in dieser Arbeit auf Silica-Aluminas als Trägermaterialien zurückgegriffen wird.

2.3.5 Industrielle Prozesse

Aktuell existiert kein kommerziell betriebener Prozess für die Herstellung von Benzin durch die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung. Zahlreiche Patente wurden jedoch im Laufe der Zeit angemeldet bzw. erteilt, eine Auflistung ist in [79] gegeben. In den letzten Jahren wurde von Silura Technologies ein Verfahren zur Herstellung von Benzin aus Methan als Patent angemeldet, in welchem die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung einen bedeutenden Teilschritt darstellt [147]. Durch oxidative Kopplung wird das Methan in Ethylen überführt, welches dann zusammen mit nicht umgesetztem Methan (5 mol% Methan im Feed) bei 300 °C und 25 barg in ein Gemisch aus n- und iso-Paraffinen, Olefinen, Naphthenen und Aromaten überführt wird. Dabei wird ein Ethylen-Umsatz von über 99 % und eine Selektivität zu C₅₊-KW von 63 % erreicht. In Tabelle 2.13 sind die Eigenschaften der erhaltenen Benzinfraktion aufgeführt.

Tabelle 2.13: Eigenschaften der aus dem Silura-Verfahren erhaltenen Benzinfraktion [147].

Eigenschaft	Wert	Einheit
Benzolanteil	0,97	Vol.%
Aromatenanteil	35,31	Vol.%
Olefinanteil	24,6	Vol.%
ROZ	96,9	--
MOZ	84,9	--
Oxidationsstabilität	>240	min
Reid-Dampfdruck (37,8 °C)	0,64	bar
Destillation 10 Vol.%	57,7	°C
50 Vol.%	113,8	°C
90 Vol.%	161,3	°C
Siedeendpunkt	192,4	°C

3 Experimenteller Teil

3.1 Katalysatorsynthese und Charakterisierung

Zur Herstellung der Ni-Katalysatoren wurden drei verschiedene Silica-Aluminas als Katalysatorträger verwendet. Dabei handelte es sich um die Materialien Siralox 20 HPV, Siralox 40 HPV und Siralox 70 HPV (Sasol). Die Zahl im Namen gibt den jeweiligen nominalen Gewichtsanteil des Siliciumdioxids an, aus der Differenz zu 100 resultiert der dazugehörige Aluminiumoxid-Anteil. Die Beladung der Katalysatoren erfolgte über die „Incipient Wetness Impregnation“-Methode (Trockenimprägnierung), das Volumen der Imprägnierlösungen wurde aus den zuvor gemessenen Porenvolumina sowie der Menge des eingesetzten Trägermaterials berechnet. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, ABCR) wurde als Metallsalz für die Synthese der Katalysatoren eingesetzt. Mit jedem Trägermaterial wurden jeweils 3 Katalysatorsysteme, mit einem angestrebten Ni-Gehalt von 1, 2 und 5 Gew.%, hergestellt.

Die Präparierung der Ni-Katalysatoren erfolgte nach folgender Vorgehensweise: Das zuvor bei 550 °C für 8 h kalzinierte pulverförmige Trägermaterial wurde in einer Abdampfschale vorgelegt und mit der vorbereiteten Metallsalzlösung für 30 min unter ständigem Rühren beträufelt. Nach der Trocknung bei 50 °C über Nacht, wurde der erhaltene Katalysatorvorläufer erneut bei 550 °C für 8 h kalziniert. Die Aufheizrate beim Kalzinieren betrug jeweils 175 °C h⁻¹. Der pulverförmige Katalysator wurde für die Oligomerisierungsversuche zunächst zu Tabletten gepresst, zerkleinert und klassiert um eine Partikelfraktion mit $d_{Kat} = 250 - 500 \mu\text{m}$ zu erhalten. Die hergestellten Katalysatorsysteme und verwendeten Trägermaterialien werden im Rahmen dieser Arbeit durch folgende Nomenklatur beschrieben:

$$\frac{w_{Ni}}{\text{Gew.}\%} \text{ Ni} / \frac{w_{SiO_2}}{\text{Gew.}\%} \text{ -HPV}$$

Wobei w_{Ni} den angestrebten Gewichtsanteil des Nickels angibt und w_{SiO_2} den Gewichtsanteil des Siliciumdioxids im Trägermaterial beschreibt. Ein Katalysatorsystem basierend auf dem Siralox 40 HPV Trägermaterial mit einem angestrebten Ni-Gehalt von 5 Gew.% erhält demnach folgende Bezeichnung: 5Ni/40-HPV.

ICP-OES

Die quantitative Bestimmung der Gewichtsanteile von Nickel, Aluminium und Silicium der Katalysatorsysteme und der Trägermaterialien erfolgte durch Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Zur Erfassung der Ni- und Si-Anteile erfolgte der Aufschluss der Feststoffe mit einer Lösung aus 5 ml Salpetersäure (65 %), 2 ml Salzsäure (37 %) und 2 ml Flusssäure (40 %). Für die Bestimmung der Al-Anteile wurde eine Lösung aus 3 ml Schwefelsäure (95 %), 3 ml Phosphorsäure (85 %) und 2 ml destilliertem Wasser eingesetzt.

N₂-Physisorption

Mithilfe von N₂-Physisorptionsmessungen wurden die strukturellen Eigenschaften der hergestellten Katalysatorsysteme sowie der Trägermaterialien untersucht. Die Messungen wurden in einem Novatouch 4LX Analysator bei 77 K durchgeführt, zuvor wurden die Proben für 4 h unter Vakuum bei 350 °C getrocknet. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (S_{BET}) erfolgte mit der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode im Relativdruckbereich von $p/p_0 = 0,002 - 0,3$. Für das Porenvolumen (V_P) sowie für den mittleren Porendurchmesser (d_P) kam die Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Methode zum Einsatz. Die Ergebnisse sind arithmetische Mittelwerte von jeweils vier Messungen unterschiedlicher Teilmengen des zu bestimmenden Materials.

REM-EDS

Um die Oberflächenbeschaffenheit der Ni-Katalysatoren und der Trägermaterialien optisch zu untersuchen, wurden diese im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Durch gekoppelte Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) wurde dabei die Verteilung der bei der Imprägnierung gebildeten Ni-Spezies analysiert. Zusätzlich wurden die Gewichtsanteile von Ni, Al und Si bestimmt. Die Bilder und Analysen wurden mit einem GeminiSEM 500 Gerät (Zeiss) erstellt. Zur Aufnahme der Bilder wurden sowohl ein Rückstreuelektronendetektor (Energy Selective Backscatter) sowie Sekundärelektronendetektoren (Everhart-Thornley, Inlens) verwendet. Für die spektroskopischen Analysen wurde ein Oxford X-MaxN System mit 80 mm² aktiver Kristallfläche eingesetzt.

XRD

Die Trägermaterialien sowie die synthetisierten Ni-Katalysatoren wurden auf kristalline Gitterstrukturen hin mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Die Messungen erfolgten mit einem PANalytical X'Pert Pro X-ray Diffraktometer, ausgerüstet mit einer Cu-K α Strahlungsquelle ($\lambda = 0,15406$ nm). Der Winkelbereich (2θ) von 5° bis 120° wurde innerhalb von 2 h aufgenommen. Die Identifizierung von kristallinen Phasen erfolgte mit Hilfe der Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-Datenbank. Die Berechnung der NiO-Kristallgrößen erfolgte mit der Scherrer-Gleichung anhand der Reflexion bei $2\theta = 43,3^\circ$.

NH₃-TPD

Zur Bestimmung der Acidität der Trägermaterialien sowie der Ni-Katalysatorsysteme wurden temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen mit Ammoniak als Sondenmolekül (NH₃-TPD) durchgeführt. Verwendet wurde ein AutoChem 2950 HP Analysator (Micromeritics), 200 mg der zu untersuchenden Probe wurden zwischen zwei Glaswollschichten in einem U-förmigen Quarzglasrohr platziert. Vor Beginn jeder Messung wurde das befüllte Probenröhrchen konstant mit Helium gespült und bei 450°C für 2 h ausgeheizt, um etwaige adsorbierte Komponenten zu entfernen. Nach erfolgter Abkühlung auf 120°C wurde die Probe für 40 min mit NH₃ beladen und im Anschluss erneut für 1 h mit Helium gespült, um physisorbiertes NH₃ zu entfernen. Die Aufzeichnung der Desorptionskurven fand bei einer Aufheizrate von 3°C min^{-1} bis zu einer Maximaltemperatur von 750°C statt.

Pyridin-FTIR

Die NH₃-TPD erlaubt keine Unterscheidung zwischen Brønstedt- und Lewis-Acidität, mit Hilfe der Pyridin-Absorptionsspektroskopie ist dies jedoch möglich. Die Messungen wurden am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) durchgeführt, untersucht wurden die verwendeten Trägermaterialien sowie das 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem. Verwendet wurde ein Tensor 27 FTIR (Bruker) im Transmissionsmodus, die beheiz- und evakuierbare Messzelle verfügte über CaF₂ Fenster. Die in Pulverform vorliegenden Proben wurden zu einem selbsttragendem Wafer von 20 mm Durchmesser und 50 mg Gewicht gepresst. Vor der Pyridinadsorption wurden die Proben durch Erhitzen im Vakuum auf 400°C für 60 min vorbehandelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Pyridin bis zur Sättigung adsorbiert. Vor Aufzeichnung der Absorptionsspektren, wurde die Messzelle erneut evakuiert. Die Aufzeich-

nung der Absorptionsspektren erfolgte in 50 °C Intervallen zwischen 100 und 400 °C. Um die Anzahl der aciden Zentren zu berechnen, wurden die molaren Extinktionskoeffizienten von Emeis [148] verwendet. Zur Bestimmung der Brønstedt und Lewis sauren Zentren wurden die Absorptionsbanden bei 1452 bzw. 1545 cm⁻¹ herangezogen. Dazu wurden jedoch nur Absorptionsspektren ab 150 °C berücksichtigt. Dies war erforderlich, um eine Verfälschung der Messergebnisse, ausgelöst durch Wechselwirkungen des Pyridins über Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-Gruppen des zu analysierenden Materials, auszuschließen.

3.2 Oligomerisierungsversuche

3.2.1 Verwendete Laboranlage

Das R&I-Fließschema der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten und eingesetzten Laboranlage für die Oligomerisierungsversuche ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Sie besteht aus den Bereichen Eduktdosierung, Reaktor, Druckhaltung und Kondensationssystem, welche nachfolgend detailliert beschrieben werden.

Eduktdosierung

Die Dosierung der Inertgase Argon und Stickstoff (Reinheit 99.9999 %) erfolgt über Massendurchflussregler (Bronkhorst) mit integriertem thermischem Messverfahren. Ein mit pneumatischem Membranantrieb ausgestattetes Regelventil (Badger Meter) gekoppelt mit einem thermischen Massendurchflussmesser (Bronkhorst) wird zur Dosierung des Ethylen-Massenstroms eingesetzt. Das Regelventil wird elektrisch beheizt, um eine eventuelle Kondensation des Ethylens während des Betriebs zu verhindern. Mit einem Trommelgaszähler (Ritter) wurden die Dosiereinrichtungen regelmäßig geprüft und falls erforderlich neu kalibriert. Bei den Versuchsreihen zur Oligomerisierung höherer Olefine werden die Edukte in flüssiger Form direkt in den Reaktor gefördert. Dazu wird eine HPLC-Pumpe (Knauer) eingesetzt, das entsprechende Fließschema ist im Anhang A.2.1 abgebildet.

Reaktor

Der 900 mm lange Festbettreaktor ist aus 1.4571 Edelstahl (X6CrNiMoTi17-12-2) gefertigt und besitzt einen Innendurchmesser d_R von 16 mm. Im Inneren des Reaktors befindet sich ein konzentrisch positioniertes und gegenüber der Reaktionszone abgeschlossenes Rohr, welches zur Führung eines Typ K Thermoelementes dient. Eine Schnittdarstellung des Reaktors ist in Abbildung 3.1 gegeben. Durch Variation der Einstecktiefe des Thermoelementes ist die Aufnahme von axialen Temperaturprofilen über die gesamte Reaktorlänge möglich. Für die Versuche zur Oligomerisierung höherer Olefine wurde das Führungsrohr gegen ein 1/16" Kapillarrohr ausgetauscht, um eine direkte Förderung der flüssigen Edukte in den Reaktor zu ermöglichen. Der Einsatz einer Positionierungshilfe am Ende des Kapillarrohrs stellte eine konzentrische Position im Reaktor sicher und ermöglichte gleichzeitig eine Durchströmung des Festbetts mit gasförmigen Feedkomponenten (siehe Abbildung A.2.2.1 im Anhang).

Beheizt wurde der Reaktor über Heizpatronen (Horst). Diese sind in demonstrierbaren Aluminiumbacken eingesetzt und parallel zur Reaktorauswand angeordnet. Im montierten Zustand umschließen die Aluminiumbacken den vollen Umfang der Reaktorauswand entlang des Festbetts, wodurch eine gleichmäßige Wärmeübertragung von den Heizpatronen zum Reaktor möglich ist. Entlang des Reaktors sind 6 Paare dieser Aluminiumbacken angebracht, wobei die oberen und unteren 2 Backenpaare jeweils zu einer Heizzone verschaltet sind. Mit den verbleibenden Aluminiumbacken ergeben sich somit 4 voneinander unabhängig regelbare Heizzonen, zur Temperaturerfassung wurden PT 100 Widerstandsthermometer eingesetzt. Die Reaktoranschlüsse wurden über flexible Heizmanschetten (Horst) temperiert.

Das Festbett im Reaktor bestand aus 3 einzelnen Schüttungen, welche zur mechanischen Stabilisierung durch Kreisringe aus 1.4301 Edelstahlgitter (X5CrNi18-10) fixiert sind. Eine dünne Schicht aus Glaswolle zwischen dem unteren und oberen Ende des Festbetts und den abschließenden Edelstahlgitterringen verhinderte zusätzlich ein Austragen der Schüttungsmaterialien. Die erste Schüttung bestand aus Siliciumcarbid (SiC)-Partikeln ($d_{SiC} = 250 - 500 \mu\text{m}$) und diente zur Vorwärmung des Feedgasstromes und zur Ausbildung eines propfenförmigen Strömungsprofils im Reaktor (siehe Anhang A.2.1, Berechnung der Einlaufschüttung). In der katalytisch aktiven Schüttung lag der Katalysator gemischt mit SiC-Partikeln derselben Größe ($d_{SiC} = d_{Kat} = 250 - 500 \mu\text{m}$) vor, um die reaktionsbedingte Wärmestromdichte in der Schüttung zu reduzieren. Weiterhin werden durch die dadurch resultierende längere Schüttung axiale

Dispersionseffekte minimiert, die durch Konzentrationsgradienten infolge der chemischen Reaktion begünstigt werden (siehe Anhang A.2.1, Berechnung des Mears-Kriteriums). Unterhalb der Katalysatorschüttung ist eine weitere Schüttung aus SiC vorhanden. Details zur Auslegung der Reaktorgeometrie sind im Anhang A.2.1 näher beschrieben.

Druckhaltung und Kondensationssystem

Über einen manuell bedienbaren Vordruckregler (Tescom) wird der Druck im Reaktionssystem geregelt. Um eine Kondensation der Reaktionsprodukte beim Entspannen auf Umgebungsdruck zu verhindern, sind der Regler selbst sowie die zu- und abführenden Rohrleitungen beheizt. Nach der Entspannung auf Umgebungsdruck können die Reaktionsprodukte entweder in vier paarweise betriebene Kühlfallen geleitet oder einem mehrstufigen Kühlsystem mit Sammelbehälter zugeführt werden. Die erste Stufe in diesem System besteht aus einem Doppelrohr-Kondensator, das Reaktionsgemisch durchströmt dessen innen liegendes Rohr ($l = 1000$ mm, $d_{\text{innen}} = 4,6$ mm), im Ringspalt fließt im Gegenstrom ein Wasser/Frostschutzmittel-Gemisch als Kühlmedium. In der zweiten Stufe durchströmt das bereits abgekühlte Gemisch eine 1/8" Rohrwende, welche um ein mit demselben Kühlmedium durchströmtes Rohr gewickelt ist. Nach Passieren der Kondensatoren wird die erhaltene Zweiphasenströmung in einen gläsernen Sammelbehälter geleitet, in dem die flüssigen Reaktionsprodukte aufgefangen werden. Um sicherzustellen, dass die gesammelten flüssigen Produkte nicht verdampfen und dadurch den Behälter verlassen, ist am oben liegenden Gasaustritt ein Dimrothkühler angebracht. Die gasförmigen Komponenten können zur Volumenstrommessung in einen Trommelgaszähler (Ritter) oder zur Quantifizierung der Volumenanteile in einen Gaschromatographen (GC, Hewlett Packard) geleitet werden. Im letzteren Fall wird dem gesamten Volumenstrom ein kleiner Teil über einen Bypass entnommen.

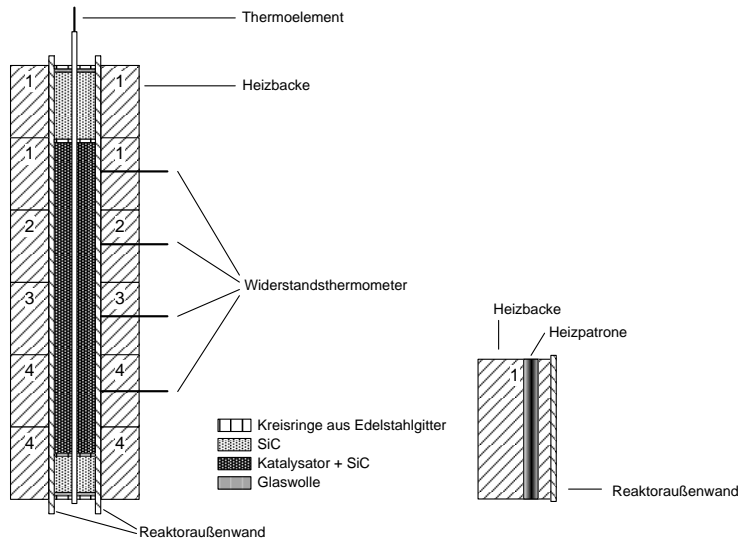


Abbildung 3.1: Schnitzzeichnung des Reaktors sowie Detailansicht einer Aluminiumheizbacke. Die Nummern geben die Einteilung der Heizzonen wieder.

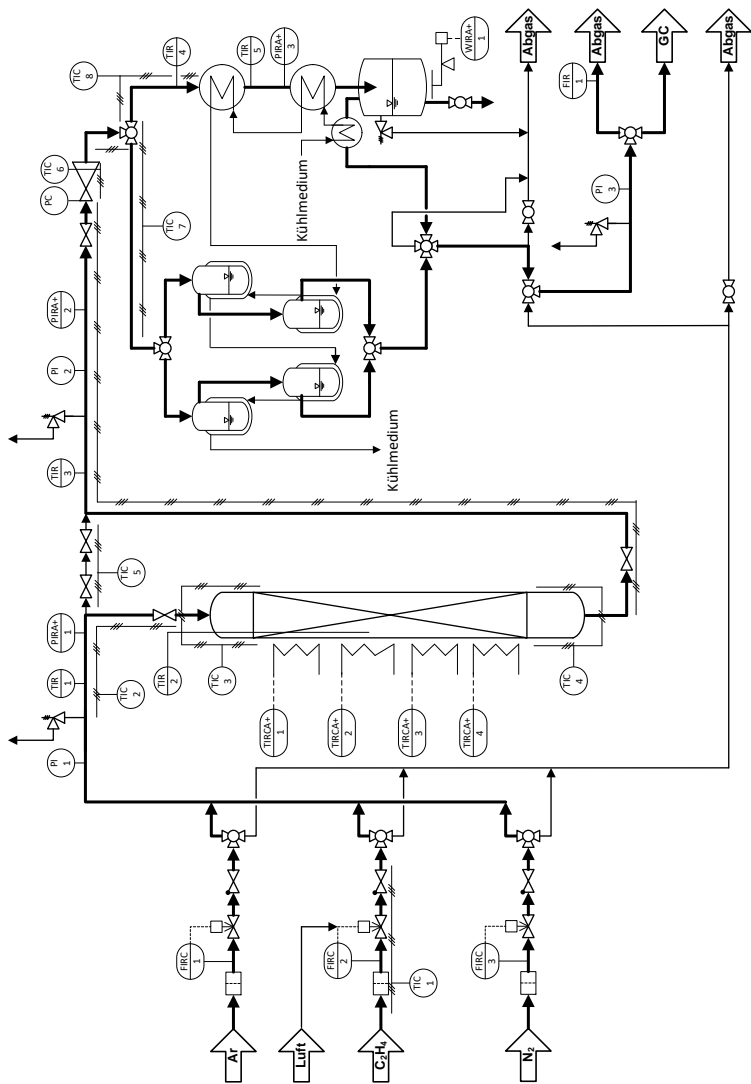


Abbildung 3.2: R&I-Fließschema der verwendeten Versuchsanlage.

3.2.2 Analytik

Die Zusammensetzung der nicht kondensierten Reaktionsprodukte wurde Online mit einem 5890-Gaschromatographen (GC, Hewlett Packard) quantifiziert. Der zu analysierende Gasstrom wurde durch eine Probenschleife geleitet, durch Umschalten eines 6-Wege Ventils erfolgte die Injektion in das Chromatographiesystem. Zur Trennung der Analyten wurde eine Rt-Alumina BOND/Na₂SO₄ Säule (Restek) eingesetzt, Helium wurde als Trägergas verwendet. Die Quantifizierung erfolgte über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), die verwendeten Responsefaktoren wurden mithilfe von kommerziell erhältlichen Kalibriergasmischungen (Air Liquide) bestimmt. Im Anhang A.2.3 sind weitere Einzelheiten zu dem beschriebenen Gaschromatographen, sowie ein exemplarisches Chromatogramm gegeben.

Die Erfassung des Gewichtes der gesammelten flüssigen Reaktionsprodukte erfolgte nach deren Entnahme aus dem Sammelbehälter mit einer externen Waage (Sartorius). Die in der Versuchsanlage integrierte Waage diente lediglich zu Überwachungszwecken, um ein Überlaufen des Auffangbehälters zu verhindern.

Kondensierte Reaktionsprodukte wurden Offline mit einem 6890 Gaschromatographen (Agilent) analysiert, die Trennung der Analyten erfolgte durch eine DB-1 Säule (Agilent). Helium kam als Trägergas zum Einsatz, die Quantifizierung der Analyten erfolgte durch einen Flammenionisationsdetektor (FID). Die Aufnahme von Chromatogrammen zur Bestimmung von Kettenlängen- und Strukturisomeren-Verteilungen erfolgte mit derselben Messmethode, zur Auswertung kamen jedoch unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Aufgrund der Vielzahl von Doppelbindungs- sowie cis-trans-Isomeren von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ist eine vollständige Identifizierung der Strukturisomere mit unvorbehandelten Proben nicht realisierbar. Durch hydrieren der ungesättigten Reaktionsprodukte zu Paraffinen wird die Stereo- sowie Doppelbindungsisomerie eliminiert und Anzahl an Isomeren auf ein überschaubares Maß reduziert. Die Anwendung milder Hydrierbedingungen stellt sicher, dass die Strukturisomerie dabei nicht beeinflusst wird. Das Chromatogramm der hydrierten Reaktionsprodukte zeigt deutlich weniger detektierte Komponenten, was eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der Strukturisomere erleichtert. Die Hydrierung der GC-Proben erfolgte nach der von Heveling et al. beschriebenen Methode bei 80 °C unter konstantem Wasserstoffdruck von

30 bar [110]. In der Regel wurden 10 ml der flüssigen Reaktionsprodukte mit einem kommerziellen Pd/C Hydrierkatalysator (10 Gew.% Pd, Sigma-Aldrich) in einem Autoklaven hydriert. Versuche mit variierten Hydriertemperaturen (60 - 120 °C) zeigten keinen Einfluss auf die erhaltene Strukturisomeren-Verteilung, im Anhang sind in Tabelle A.2.3.4 die entsprechenden Ergebnisse aufgeführt. Weiterhin zeigte ein Blindversuch mit 1-Octen, dass keine Skelettisomerisierungen zu erwarten sind. Eine Beeinflussung der Isomerenverteilung durch eventuell ablaufende Isomerisierungsreaktionen, infolge der exothermen Hydrierung, ist demnach auszuschließen. Weitere Details zum Gaschromatographen, exemplarische Chromatogramme sowie die zur Hydrierung eingesetzten Apparatur sind im Anhang A.2.3 enthalten.

Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wurden die flüssigen Reaktionsprodukte im Hinblick auf aromatische Verbindungen untersucht. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Avance 250 Spektrometer (Bruker). Dazu wurden 0,5 ml einer unhydrierten Probe zusammen mit einem CDCl_3 befüllten Insert vermessen.

Die während des Langzeitversuchs produzierte Benzinfraktion wurde hydriert und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften bestimmt. Dazu wurden die gesammelten Oligomere sukzessive in einem 500 ml Autoklaven hydriert. Zur Hydrierung wurde die selbe Vorgehensweise und der selbe Katalysator wie bereits beschrieben angewendet. Die hydrierten Oligomere außerhalb des Siedebereichs von Benzin (siehe Kapitel 2.1) wurden durch Vakuumdestillation abgetrennt, um eine hohe Trennleistung zu erreichen wurde eine mit Glasringen befüllte Destillier-Kolonne eingesetzt.

Die Bestimmung der Dichte erfolgte mit einem DMA 4500 M Dichtemessgerät (Anton Paar). Das Ergebnis ist der arithmetische Mittelwert aus vier Einzelmessungen bei 15 °C.

Zur Messung des unteren Heizwertes wurde ein C 5000 Bombenkalorimeter (IKA) verwendet. Das Ergebnis wurde aus drei Einzelmessungen unter Standardbedingungen gebildet.

Die Aufzeichnung des Siedeverlaufs der erhaltenen Benzinfraktion erfolgte mit einem OptiDist Analysator (PAC). Die Messung erfolgte nach der in der ASTM D 86 - Gruppe 4 vorgegebenen Methodik.

Weitere Analysen wurden nach den in Tabelle 3.1 beschriebenen Methoden von einem zertifiziertem Prüflabor (Analytik-Service Gesellschaft, ASG) durchgeführt.

Tabelle 3.1: Prüfparameter und zugehörige Methoden zur Charakterisierung des hydrierten Oligomerbenzins.

Parameter	Methode
Research-Octanzahl (ROZ)	DIN EN ISO 5164
Dynamische Viskosität	ASTM D 7042
DVPE-Dampfdruck ^a	DIN EN 13016-1
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679
Zündtemperatur	DIN 51794
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 7536
Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160

^a Dry Vapour Pressure Equivalent (DVPE).

3.2.3 Durchführung und Auswertung

Beim Screening der Ni-Katalysatorsysteme kamen jeweils 5 g Katalysatormaterial zum Einsatz. Diese relativ hohe Masse wurde eingesetzt, um bei unbekannten Flüssigkeitsausbeuten, das zur Isomeren-Analyse erforderliche Probenvolumen (ca. 10 ml) bereitstellen zu können. Sofern nicht explizit angegeben, wurden für alle weiteren Experimente in dieser Arbeit 2 g Katalysatormaterial eingesetzt. Für jeden Versuch wurde unbenutzter Katalysator verwendet. Das Befüllen des Reaktors mit der zuvor gemischten Katalysator-Siliciumcarbid-Schüttung erfolgte mit großer Sorgfalt, um eine Segregation und somit inhomogene Verteilung der Katalysatorpartikel zu vermeiden. Nach Einbau des Reaktors wurde die Versuchsanlage auf Undichtigkeiten geprüft. Nach bestandem Drucktest wurde der Katalysator für 8 h bei 300 °C Reaktortemperatur unter einem Argon Volumenstrom von 200 ml_n min⁻¹ von adsorbierten Komponenten befreit. Nach Abkühlung auf die beabsichtigte Reaktionstemperatur erfolgte der Druckaufbau mit Argon. Anschließend wurde der Gasfluss über einen Bypass am Reaktor vorbei geleitet und die erforderlichen Volumenströme von Ethylen und Argon eingestellt. Argon diente als interner Standard zur Quantifizierung der Online GC-Messungen. Sofern nicht explizit angegeben betrug der Volumenanteil an Argon y_{Ar} bei allen Experimenten 10 Vol.%, bezogen auf das Eduktgemisch. Zeigten die Volumenanteile ein stationäres Verhalten für

mindestens 3 GC-Messungen wurde der Gasstrom durch den Reaktor geleitet und der Reaktorbypass geschlossen. In einem typischen Experiment wurde der Reaktor für 6 bis 8 Stunden mit den Feedgasen durchströmt, die Gaszusammensetzung des Abgasstromes nach dem Sammelbehälter wurde in regelmäßigen Intervallen (ca. 8 Minuten) mit dem Online GC erfasst. Zum Beenden eines Experiments wurde die Ethylen-Zufuhr gestoppt und die Versuchsanlage mit $200 \text{ ml}_n \text{ min}^{-1}$ Argon gespült, bis im Abgasstrom keine Kohlenwasserstoffe mehr detektiert wurden. Anschließend wurde der Anlagendruck langsam über den Vordruckregler kontinuierlich reduziert. Nach Erreichen des Umgebungsdrucks wurde die Anlage weiterhin mit Argon gespült, bis kein Nachfließen flüssiger Reaktionsprodukte in den Sammelbehälter beobachtet wurde. Anschließend erfolgte deren Entnahme und Massenbestimmung. Um eine Verfälschung der Versuchsergebnisse durch eventuelle Rückstände vorhergegangener Versuche zu vermeiden, wurden die Kühlsysteme regelmäßig ausgeheizt. Dazu wurde für mehrere Stunden die Kühlwassertemperatur auf über 60°C erhöht und die Kondensatoren mit Inertgas gespült.

Versuche zur Oligomerisierung höherer Olefine

Um das Reaktionsnetzwerk der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung weiter aufzuklären, wurden Experimente mit höheren Olefinen als Edukte durchgeführt. Dies sollte eine bessere Beobachtung der Folge- und Nebenreaktionen der aus Ethylen gebildeten höheren Oligomere ermöglichen. Die gebildeten Produktfraktionen sind komplexe Gemische aus einer Vielzahl von Stereo- und Strukturisomeren ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Bereitstellung eines solchen Gemisches in größeren Mengen mit definierter Zusammensetzung für den Einsatz als Edukt war nicht realisierbar, weshalb kommerziell erhältliche Reinstoffe mit gleicher Kettenlänge eingesetzt wurden. Abhängig von Temperatur und Druck können die gebildeten höheren Oligomere im Reaktor kondensieren, infolge dessen bildet sich ein Rieselbett mit flüssiger und gasförmiger Phase im Gleichstrom aus. Um die Versuche unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie in ausgewählten Ethylen-Oligomerisierungsexperimenten durchführen zu können, wurden die höheren Olefine über eine HPLC-Pumpe (Knauer) in flüssiger Form direkt in den Reaktor gefördert. Abbildung A.2.2.2 im Anhang zeigt das zugehörige R&I-Fließschema. Weiterhin wurden folgende Größen aus dem ausgewählten Experiment konstant gehalten: die Geschwindigkeit der Gasphase u_{gas} , die Geschwindigkeit der flüssigen Phase u_{fl} sowie die Konzentration der darin enthaltenen höheren Olefinfraktion C_{Fr} . Zur Einstellung der Konzentrationen wurden die Olefine mit n-Pentan

oder n-Heptan verdünnt, da diese keine funktionellen Gruppen besitzen und somit nicht an der Oligomerisierung beteiligt sind. Durch diese Verdünnung wurde auch u_{fl} eingestellt. Zur Einhaltung von u_{gas} wurde der Argonanteil y_{Ar} entsprechend erhöht. Die jeweilige Berechnungen der beschriebenen Größen ist im Anhang A.2.2 aufgeführt. Die Vorbehandlung des Katalysators und der Druckaufbau erfolgte nach der bereits beschriebenen Prozedur. Nach sorgfältigem spülen der Leitungen wurde das Experiment durch einleiten der Paraffin/Olefin-Mischung gestartet. Die weitere Durchführung des Versuchs entspricht der eines typischen Ethylen-Oligomerisierungsexperiments.

Auswertung

In Abbildung 3.3 ist das Vorgehen zur Auswertung der Versuche in einem Informationsflussdiagramm dargestellt, die verwendeten Gleichungen werden nachfolgend erläutert.

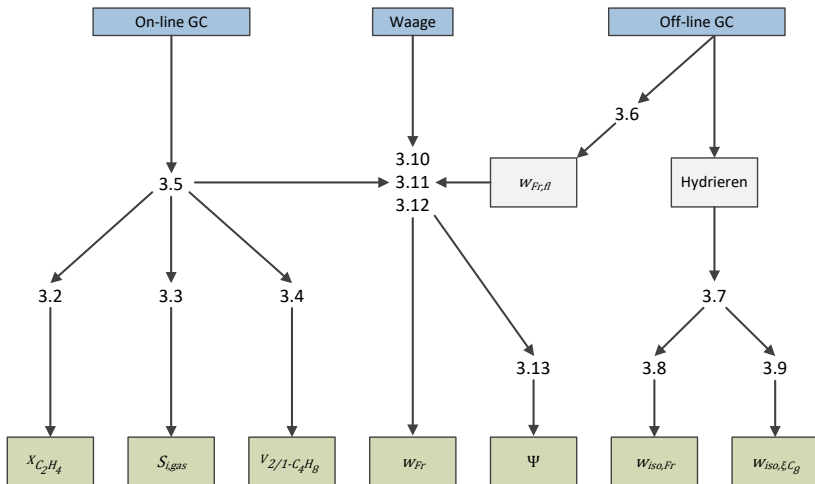


Abbildung 3.3: Informationsflussdiagramm zur Auswertung der Versuchsergebnisse, die Nummern entsprechen den beschriebenen Gleichungen.

Die massenbezogene Raumgeschwindigkeit *WHSV* (Weight Hourly Space Velocity) ist definiert nach Gleichung 3.1 als Quotient aus einströmendem Ethylen-Massenstrom $\dot{m}_{C_2H_4, ein}$ und eingesetzter Katalysatormenge m_{Kat} .

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{C_2H_4, ein}}{m_{Kat}} \quad (3.1)$$

Die Messdaten des Online GC dienen als Berechnungsgrundlage für den Ethylen-Umsatz $X_{C_2H_4}$, die Selektivität zu nicht kondensierten Reaktionsprodukten $S_{i, gas}$ und das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen $v_{2/1-C_4H_8}$ nach den Gleichungen 3.2, 3.3 und 3.4. Die kurze Analysezeit (ca. 8 Minuten) erlaubt deren Darstellung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

$$X_{C_2H_4}(t) = \frac{\dot{n}_{C_2H_4, ein} - \dot{n}_{C_2H_4, aus}(t)}{\dot{n}_{C_2H_4, ein}} \quad (3.2)$$

$$S_{i, gas}(t) = \frac{\gamma_i \cdot \dot{n}_i(t)}{2 \cdot (\dot{n}_{C_2H_4, ein} - \dot{n}_{C_2H_4, aus}(t))} \quad \text{für } \gamma_i \leq 4 \quad (3.3)$$

$$v_{2/1-C_4H_8}(t) = \frac{\dot{n}_{cis-2-C_4H_8}(t) + \dot{n}_{trans-2-C_4H_8}(t)}{\dot{n}_{1-C_4H_8}(t)} \quad (3.4)$$

γ_i beschreibt dabei die Anzahl an C-Atomen einer Spezies i . Die zeitabhängigen Stoffmengenströme \dot{n}_i wurden mithilfe des internen Standards nach Gleichung 3.5 über die jeweiligen Peakflächen $A_{GC, i}$ aus den Chromatogrammen berechnet. Durch die Vermessung von kommerziell erhältlichen Kalibriergasmischungen (Air Liquide) erfolgte die Bestimmung der verwendeten Responsefaktoren RF_i .

$$\dot{n}_i(t) = \frac{\dot{n}_{Ar, ein} \cdot A_{GC, i}(t) \cdot RF_i}{A_{GC, Ar}(t) \cdot RF_{Ar}} \quad (3.5)$$

Für kondensierte Reaktionsprodukte ($\gamma_i \geq 5$) wurden die Messdaten des Offline GC herangezogen. In der Regel handelt es sich dabei um eine Analyse der während des gesamten Experiments gesammelten Komponenten, weshalb diese Messwerte nicht in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt werden können. Wie bereits in Kapitel 3.2.2 beschrieben ist aufgrund der großen Anzahl an Komponenten eine Identifizierung jeder einzelnen Komponente im Chromatogramm nicht möglich. Deshalb wurden die Kettenlängenfraktionen

($\gamma_i = \text{konst.}$) über deren Retentionszeit abgegrenzt. Die Bestimmung dieser Retentionszeiten erfolgte durch Vermessung von kommerziell erhältlichen und selbst hergestellten Olefin-Standards. Die Peakflächen innerhalb einer Fraktion wurden entsprechend ihrer Retentionszeitgrenzen zu einer Fläche $A_{GC,Fr}$ summiert. Ab 13 C-Atomen ist mit der eingesetzten Analytik eine eindeutige Differenzierung zwischen unterschiedlichen Kettenlängen jedoch nicht mehr möglich. Höhere Kohlenwasserstoffe wurden deshalb zu einer C_{13+} -Fraktion zusammengefasst. Bei Verwendung eines FID ist der Responsefaktor direkt proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome im quantifizierten Analyten [149]. Daraus folgend kann der Gewichtsanteil einer Kettenlängenfraktion, bezogen auf die flüssigen Reaktionsprodukte, $w_{Fr,fl}$ direkt über die Teilfläche $A_{GC,Fr}$ und die Gesamtfläche aller detektierten Kohlenwasserstoffe im Chromatogramm $A_{GC,ges}$ mittels Gleichung 3.6 berechnet werden.

$$w_{Fr,fl} = \frac{A_{GC,Fr}}{A_{GC,ges}} \quad \text{für } \gamma_i \geq 5 \quad (3.6)$$

Aufgrund der Abwesenheit von Heteroatomen und unter der Annahme, dass fast ausschließlich Olefine im Produktspektrum vorkommen, ermöglicht diese Methodik die Bestimmung von Kettenlängenverteilungen der vorliegenden komplexen Produktgemische mit ausreichender Genauigkeit.

Für die Beschreibung der Strukturisomere der Reaktionsprodukte wurden die Messdaten der hydrierten GC-Proben herangezogen. Der Gewichtsanteil w_i eines Strukturisomers i kann mit dem zuvor ermittelten RF_i nach Gleichung 3.7 bestimmt werden.

$$w_i = A_{GC,i} \cdot RF_i \quad (3.7)$$

Zur Bestimmung der RF wurden kommerziell erhältliche sowie selbst hergestellte Paraffin-Standards eingesetzt. Bei den C_6 -Paraffinen wurde für jedes Strukturisomer der RF bestimmt. Im Falle der Octane wurden für 14 der 18 möglichen Strukturisomere des Octans die RF bestimmt. Die Gewichtsanteile der nicht kalibrierten Strukturisomere betrugen weniger als 0,1 Gew.% (bezogen auf alle erfassten Komponenten, abgeschätzt über die Peakhöhen), weshalb diese vernachlässigt werden konnten. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese Vernachlässigung nur die Messergebnisse der Isomerenverteilung betrifft. Aufgrund der großen Anzahl an verzweigten Strukturisomeren, von

Paraffinen mit mehr als 10 C-Atomen, war die Bestimmung aller RF nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Stattdessen wurden für die C_{10} -Fraktion die Responsefaktoren von einigen verzweigten Strukturisomeren bestimmt, aus welchen das arithmetische Mittel \bar{RF} gebildet wurde. Mit diesem \bar{RF} erfolgte die Quantifizierung der verzweigten Strukturisomere mit 10 C-Atomen. Der RF von n-Decan wurde über eine Standardsubstanz ermittelt. Im Anhang A.2.3 sind in Tabelle A.2.3.3 alle Paraffine aufgelistet zu denen ein RF bestimmt wurde.

Der Anteil von verzweigten Oligomeren innerhalb einer Kettenlängenfraktion $w_{iso,Fr}$ wurde nach Gleichung 3.8 berechnet. Dabei beschreibt $\sum w_{iso,\gamma_i,RF}$ die Summe der mittels Responsefaktoren berechneten Gewichtsanteile der verzweigten Isomere mit γ_i Kohlenstoffatomen, $w_{lin,\gamma_i,RF}$ ist der Gewichtsanteil des entsprechenden linearen Isomers. Bei den C_{10} -Kohlenwasserstoffen erfolgte die Berechnung über die gemittelten Responsefaktoren \bar{RF} , im Falle der C_{12} -Kohlenwasserstoffe wurden die entsprechenden Teilflächen $A_{GC,i}$ im Chromatogramm herangezogen, da keine Responsefaktoren für die verzweigten Strukturisomere der C_{12} -Kohlenwasserstoffe bestimmt wurden.

$$w_{iso,Fr}(\gamma_i) = \begin{cases} \frac{\sum w_{iso,\gamma_i,RF}}{\sum w_{iso,\gamma_i,RF} + w_{lin,\gamma_i,RF}} & \text{für } \gamma_i = 6 \wedge 8 \\ \frac{\sum w_{iso,\gamma_i,\bar{RF}}}{\sum w_{iso,\gamma_i,\bar{RF}} + w_{lin,\gamma_i,RF}} & \text{für } \gamma_i = 10 \\ \frac{\sum A_{GC,iso,\gamma_i}}{\sum A_{GC,iso,\gamma_i} + A_{GC,lin,\gamma_i}} & \text{für } \gamma_i = 12 \end{cases} \quad (3.8)$$

Bei den C_8 -Kohlenwasserstoffen ist eine detaillierte Unterscheidung der verzweigten Isomere nach Anzahl der Seitenketten möglich. Der Gewichtsanteil w_{iso,ξ,C_8} von Isomeren mit ξ Seitenketten wurde über Gleichung 3.9 berechnet. Das eingesetzte Chromatographiesystem war in der Lage, bis auf 2,2,3-Trimethylpentan und 2,4-Dimethylhexan, alle detektierten Isomere der C_8 -Paraffine ausreichend zu trennen. Die durchgeführte Literaturrecherche (siehe Kapitel 2.3) zeigte, dass Octene mit 3 Seitenketten nur in Spuren im Produkt-

spektrum auftreten, weshalb dieser Peak vollständig dem 2,4-Dimethylhexan zugeordnet wird.

$$w_{iso,\xi,C_8} = \frac{\sum w_{iso,\xi,\gamma_i,RF}}{\sum w_{iso,\gamma_i,RF} + w_{lin,\gamma_i,RF}} \quad \text{für } \gamma_i = 8 \quad (3.9)$$

Diese Einteilung nach Anzahl der Seitenketten ist nur für die C₈-Fraktion zielführend. Die verzweigten Isomere der C₆-Fraktion im gebildeten Produktspektrum enthalten fast ausschließlich nur eine Methylgruppe als Seitenkette, Dimethylbutene traten nur in wenigen Ausnahmefällen in sehr geringen Spuren auf. Die Strukturisomere der C₁₀- und C₁₂-Fraktionen sind dagegen, wie bereits beschrieben, für eine rigorose Identifizierung zu zahlreich.

Die Gewichtsanteile einzelner Fraktionen w_{Fr} , bezogen auf das gesamte Produktspektrum (gasförmige und flüssige Komponenten), wurden mit Gleichung 3.10 berechnet.

$$w_{Fr} = \frac{m_{Fr}}{\sum m_{Fr,Prod}} \quad (3.10)$$

Für die gesamte Produktmasse $\sum m_{Fr,Prod}$ mussten die Daten des Online ($\gamma_i \leq 4$) und des Offline GC ($\gamma_i \geq 5$) kombiniert werden. Die Berechnung der Massen einzelner Fraktionen m_{Fr} erfolgte über Gleichung 3.11. Die Masse der kondensierten Reaktionsprodukte m_{fl} wurde durch Wiegen der gesammelten Flüssigkeit bestimmt. Im Falle der gasförmigen Reaktionsprodukte liegen dagegen zeitabhängige Messdaten des Online GC vor, daher sind zur Bestimmung der Gesamtmasse dieser Fraktionen die jeweiligen Stoffmengenströme aller Spezies i mit entsprechender Anzahl an C-Atomen zu berücksichtigen.

$$m_{Fr}(\gamma_i) = \begin{cases} m_{fl} \cdot w_{Fr,fl} & \text{für } \gamma_i \geq 5 \\ \sum M_i \cdot \int \dot{n}_i(t) \cdot dt & \text{für } \gamma_i \leq 4 \end{cases} \quad (3.11)$$

Unmittelbar nach Versuchsbeginn ist eine Messung der gasförmigen Reaktanden nicht möglich. Zunächst muss das für den Druckaufbau genutzte Argon aus dem Reaktor verdrängt werden. Die Volumenströme bei Betrieb der Anlage fallen gegenüber dem Reaktorvolumen jedoch relativ gering aus. Aufgrund dessen ist eine Online Messung der gasförmigen Reaktionsprodukte erst nach

einer gewissen Zeitspanne möglich. Dieser Effekt macht sich besonders bei hohen Drücken und niedrigen Selektivitäten zu gasförmigen Reaktionsprodukten bemerkbar. Bei hohen Ethylen-Umsätzen verlängert die eintretende Volumenkontraktion diesen Vorgang zusätzlich. Zudem treten bei Beginn und Ende eines Experiments Rückvermischungseffekte hinsichtlich des gasförmigen Volumenstromes im Sammelbehälter für die flüssigen Reaktionsprodukte auf.

Um diese Effekte bei der Berechnung der Stoffmengen zu berücksichtigen, wurde das Integral aus Gleichung 3.11 näherungsweise durch 3 Integrale beschrieben, siehe Gleichung 3.12. Mit Ausnahme von t_2 , welches durch den Zeitpunkt der gestoppten Ethylen-Zufuhr bestimmt war, wurden die Integrationsgrenzen für jedes Experiment individuell bestimmt. Die einzelnen Integranden wurden aus den GC-Messdaten durch lineare Regression erstellt. t_0 entspricht dem Startzeitpunkt der Einlaufphase, t_1 stellt dessen Ende und somit den Beginn der stationären Phase dar. t_2 markiert, wie bereits erläutert, den Zeitpunkt der gestoppten Ethylen-Zufuhr. t_3 beschreibt das Ende des Experiments. $\dot{V}_{Ar,spl}$ beschreibt den unter 3.2.3 beschriebenen Argon-Volumenstrom zum Spülen der Versuchsanlage. Mit dieser Vorgehensweise können die Stoffmengen und Massen der gasförmigen Kettenlängenfraktionen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Ein exemplarisches Beispiel zur Veranschaulichung der beschriebenen Methodik ist in Anhang A.2.4 in Abbildung A.2.4.1 gegeben.

$$\int_{t_0}^{t_3} \dot{n}_i(t) \cdot dt \approx \underbrace{\int_{t_0}^{t_1} \dot{n}_{i,1}(t) \cdot dt}_{\text{Einlaufphase}} + \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} \dot{n}_{i,2}(t) \cdot dt}_{\text{stationäre Phase}} + \underbrace{\frac{\dot{V}_{Ar,spl}}{\dot{V}_{Ar,ein}} \cdot \int_{t_2}^{t_3} \dot{n}_{i,3}(t) \cdot dt}_{\text{Auslaufphase}} \quad (3.12)$$

Für die Bestimmung der Massenbilanzen Ψ der Versuche wurde Gleichung 3.13 angewandt, die Berechnung der Masse von nicht umgesetzttem Ethylen $m_{C_2H_4,aus}$ erfolgte analog zu den Gleichungen 3.11 und 3.12.

$$\Psi = \frac{(\sum m_{Fr,Prod} + m_{C_2H_4,aus}) - m_{C_2H_4,ein}}{m_{C_2H_4,ein}} \cdot 100 \quad (3.13)$$

4 Ergebnisse

Um eine gute Überschaubarkeit der Versuchsergebnisse zu ermöglichen, werden zu Beginn der jeweiligen Unterkapitel die entsprechenden Beobachtungen zunächst beschrieben. Eine ausführliche Interpretation und Diskussion findet anschließend am Ende des jeweiligen Unterkapitels statt.

Die im Rahmen dieser Arbeit angefallenen flüssigen Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie im Hinblick auf aromatische Verbindungen untersucht. Aromatische Verbindungen zeigen charakteristische Signale bei einer chemischen Verschiebung in der Nähe von ca. 7,3 ppm [150]. Nur bei einem sehr geringen Teil der untersuchten Proben konnten Signale in diesem Bereich beobachtet werden. Deren Intensitäten waren aber äußerst gering. Eine exakte Quantifizierung des Aromatenanteils ist aufgrund der Vielzahl an Komponenten in den flüssigen Reaktionsprodukten, siehe Abbildung A.2.3.3(a), nicht möglich. Der Vergleich der Flächenintegrale erlaubt jedoch eine Abschätzung. Verglichen mit dem Flächeninhalt des größten ^1H -NMR Signals der jeweiligen Probe, betrug die Fläche aller Signale im Bereich von Aromaten weniger als 0,1 %. Werden zusätzlich die restlichen nicht aromatischen Signale berücksichtigt, fällt der resultierende Flächenanteil nochmals deutlich geringer aus. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass aromatische Verbindungen, wenn überhaupt vorhanden, nur in sehr geringen Spuren auftreten.

4.1 Katalysatorcharakterisierung

ICP-OES, REM-EDS und N_2 -Physisorption

In Tabelle 4.1 sind die mittels ICP-OES, REM-EDS und N_2 -Physisorption ermittelten Eigenschaften der hergestellten Katalysatorsysteme und der eingesetzten Trägermaterialien aufgeführt. Die per ICP-OES gemessenen Ni-Anteile

der präparierten Katalysatorsysteme stimmen mit den jeweils angestrebten Werten von 1, 2 und 5 Gew.% gut überein. Für die Katalysatorsysteme basierend auf dem Siralox 20 HPV und 40 HPV Trägermaterial ist keine signifikante Änderung des gemessenen Si/Al-Verhältnisses infolge der Ni-Beladung erkennbar. Materialien basierend auf Siralox 70 HPV zeigen hingegen marginale Abweichungen.

Insgesamt zeigen die per REM-EDS ermittelten Daten über die elementare Zusammensetzung der Materialien eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ICP-OES-Analyse. Bezüglich des Ni-Anteils sind lediglich Differenzen bei dem 2Ni/20-HPV und dem 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem vorhanden. Dagegen ist bei allen präparierten Ni-Katalysatoren nahezu keine Änderung des jeweiligen Si/Al-Verhältnisses im Vergleich zum jeweiligen Trägermaterial erkennbar.

Eine Änderung der strukturellen Oberflächenbeschaffenheit der Materialien durch die Imprägnierung mit Nickel ist anhand der Ergebnisse der N_2 -Physisorption deutlich erkennbar. Die verwendeten Trägermaterialien besitzen hohe BET-Oberflächen S_{BET} von 331 bis 495 $m^2 g^{-1}$ sowie hohe Porenvolumina V_P von 1,26 bis 1,57 $ml g^{-1}$. Die gemessenen Porendurchmesser d_P liegen allesamt über 2 nm, weshalb alle Materialien, nach der gängigen Definition der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), als mesoporöse Festkörper klassifiziert werden können.

Bei den Siralox 20 HPV und 40 HPV Katalysatorsystemen ist eine Abnahme von S_{BET} mit zunehmendem Ni-Gehalt erkennbar. Bei den auf Siralox 70 HPV basierenden Ni-Katalysatoren ist ein ähnlicher Trend zu beobachten, jedoch steigt der gemessene Wert für den 5Ni/70-HPV Katalysator entgegen den Erwartungen an. Die ermittelten Werte für V_P zeigen ein damit übereinstimmendes Verhalten, neben dem 5Ni/70-HPV Katalysator zeigt aber auch 5Ni/40-HPV einen höheren Wert als die korrespondierenden Katalysatorsysteme mit 2 Gew.% Nickel. Analog dazu kann auch bei den Porendurchmessern im Allgemeinen eine Reduzierung mit steigendem Ni-Gehalt der Materialien beobachtet werden. Jedoch hebt sich hier das 2Ni/20-HPV Katalysatorsystem mit dem höchsten Wert besonders hervor.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung und strukturelle Oberflächenbeschaffenheit der hergestellten Katalysatorsysteme und der jeweiligen Trägermaterialien.

Bezeichnung	ICP-OES		REM-EDS		N ₂ -Physisorption		
	Ni / Gew. %	Si/Al / mol mol ⁻¹	Ni / Gew. %	Si/Al / mol mol ⁻¹	S _{BET} / m ² g ⁻¹	V _P / ml g ⁻¹	d _P / nm
Siralox 20 HPV		0,2		0,2	495	1,26	7,3
1Ni/20-HPV	0,9	0,2	1,1	0,2	415	1,00	7,1
2Ni/20-HPV	2	0,2	2,2	0,2	414	1,02	7,8
5Ni/20-HPV	4	0,2	5,4	0,2	366	0,82	7,1
Siralox 40 HPV		0,6		0,6	455	1,57	9,5
1Ni/40-HPV	1	0,6	1,3	0,6	418	1,41	9,2
2Ni/40-HPV	1,9	0,6	3,6	0,7	373	1,14	7,1
5Ni/40-HPV	4,6	0,5	5,4	0,6	357	1,22	8,0
Siralox 70 HPV		1,6		1,7	331	1,44	11,6
1Ni/70-HPV	1	1,9	1,3	1,7	282	0,93	8,6
2Ni/70-HPV	2	1,4	2,4	1,7	286	0,93	8,3
5Ni/70-HPV	5	1,6	5,4	1,7	300	1,16	9,2

Die Verteilung des Nickels auf den Oberflächen der hergestellten Katalysatorsysteme ist in Abbildung 4.1 veranschaulicht. Dabei ist die Ni-Elementarverteilung in Türkis dargestellt, erwähnt sei der im Vergleich zu den restlichen Aufnahmen abweichende Maßstab in den Bildern (a) und (e). Alle Katalysatorsysteme zeigen eine sehr homogene Verteilung des Nickels. Die hellen Bereiche der Aufnahmen (d), (e), (f) und (g) wurden durch lokale Aufladung der untersuchten Proben hervorgerufen und geben nicht deren Struktur wieder. Darstellungen der Ni-Elementarverteilungen ohne überlagerte REM-Aufnahmen sind im Anhang A.3.2 aufgeführt.

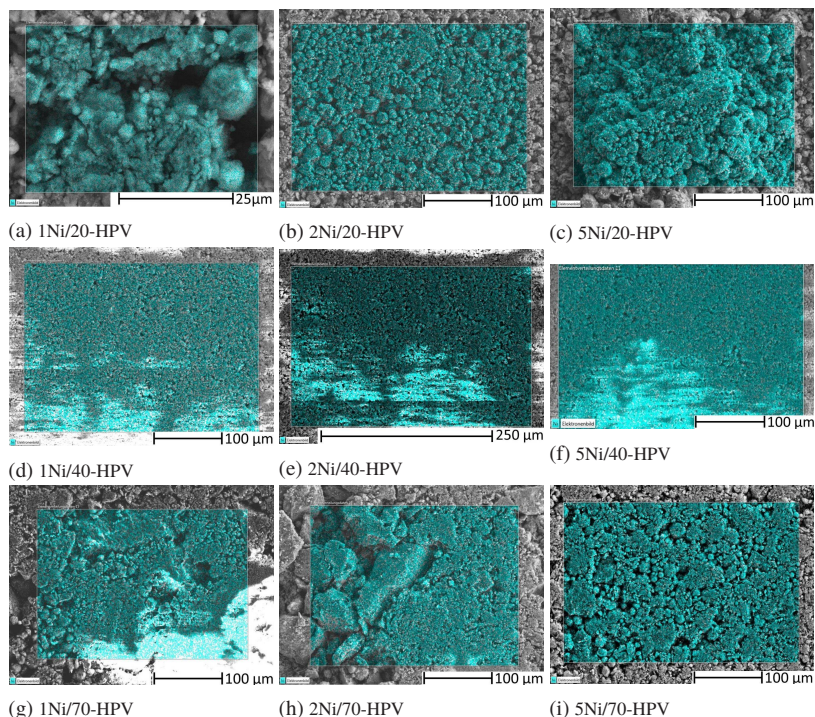


Abbildung 4.1: Nickel-Elementarverteilungen (Türkis) mit überlagerten REM-Aufnahmen der hergestellten Katalysatorsysteme.

XRD

Abbildung 4.2 zeigt die aufgenommenen Diffraktogramme der Katalysatorsysteme welche auf dem Siralox 20 HPV Trägermaterial basieren. Anhand der Abwesenheit von scharf ausgebildeten Beugungsreflexe ist die amorphe Struktur des Trägermaterials gut erkennbar. Im Bereich um $(2\theta) \approx 66^\circ$ ist der stark verbreiterte Peak von Al_2O_3 sichtbar. Dieser ist stärker ausgeprägt, als der SiO_2 -Peak welcher sich bei $(2\theta) \approx 25^\circ$ präsentiert. Die angewendete Imprägnierungsmethode mit Nickelnitrat führt zu keiner erkennbaren Veränderung der Struktur. Auch bei Ni-Anteilen von 5 Gew.% werden keine neu entstandenen Beugungsreflexe beobachtet.

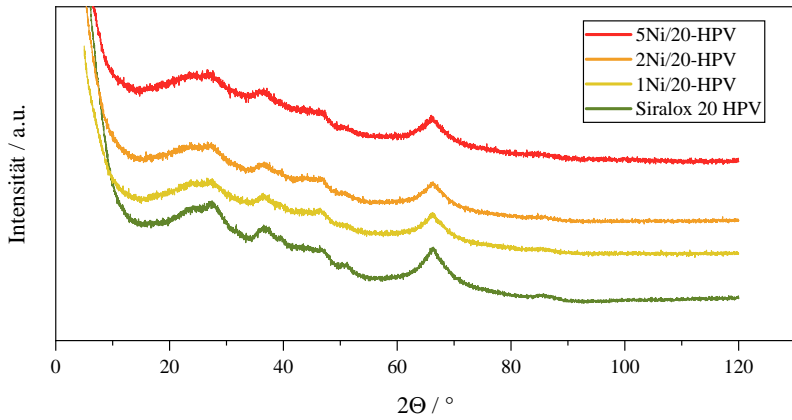


Abbildung 4.2: Diffraktogramme von Siralox 20 HPV und den darauf basierenden Ni-Katalysatoren.

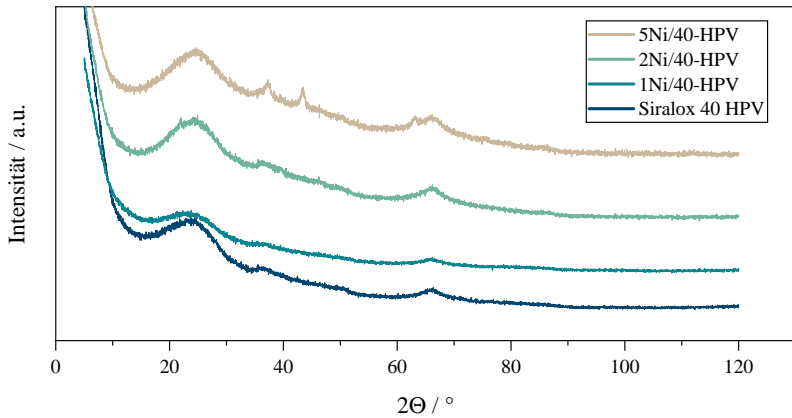


Abbildung 4.3: Diffraktogramme von Siralox 40 HPV und den darauf basierenden Ni-Katalysatoren.

In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie des Siralox 40 HPV Trägermaterials und der korrespondierenden Ni-Katalysatoren dargestellt. Auch hieraus ist die amorphe Struktur des Trägermaterials gut ableitbar. Im direkten Vergleich mit Siralox 20 HPV fällt auf, dass der verbreiterte SiO_2 -Peak ($2\theta \approx 25^\circ$) deutlicher ausgeprägt ist. Hingegen zeigt sich der Al_2O_3 -Peak geringer ausgebildet. Eine Veränderung der Struktur des Trägermaterials infolge der Imprägnierung mit Nickelnitrat ist nicht erkennbar, für Katalysatorsysteme mit 1 und 2 Gew. % Ni werden keine neu entstandenen Beugungsreflexe beobachtet. Jedoch sind bei 5Ni/40-HPV erstmals scharf ausgebildete Peaks bei $37,1^\circ$ und $43,4^\circ$ sowie ein weniger deutlich zu erkennender Peak bei 63° vorhanden. Diese Reflexionen können der (111)-Ebene, der (200)-Ebene sowie der (220)-Ebene von NiO (JCPDS Referenzkarte 00-047-1049) zugeordnet werden. Über die Scherrer-Gleichung kann eine mittlere Partikelgröße des NiO von etwa 13 nm berechnet werden.

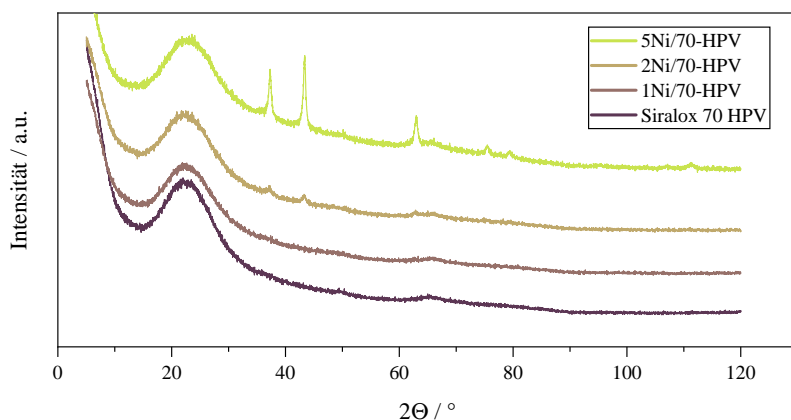


Abbildung 4.4: Diffraktogramme von Siralox 70 HPV und den darauf basierenden Ni-Katalysatoren.

Die aufgenommenen Diffraktogramme der auf Siralox 70 HPV basierenden Katalysatorsysteme sowie des Trägermaterials selbst sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Analog zu den beiden anderen Trägermaterialien weist Siralox 70 HPV eine amorphe Struktur auf, welche sich durch die Imprägnierung mit Nickel nicht ändert. Der verbreiterte Al_2O_3 -Reflex ist bei diesem Trägermaterial

kaum noch erkennbar, der verbreiterte SiO_2 -Reflex ist hingegen noch einmal deutlicher als bei Siralox 40 HPV ausgeprägt. Bereits bei einem Ni-Anteil von 2 Gew.% sind erste Reflexe von NiO zu erkennen. Jedoch sind diese Reflexe bei 37° ((111)-Ebene) und 43° ((200)-Ebene) nur schwach ausgebildet. Eine Steigerung des Ni-Anteils auf 5 Gew.% führt zu einem deutlichen Anstieg der Peakhöhen, bei diesem Katalysatorsystem sind die charakteristischen NiO-Reflexe am deutlichsten zu erkennen. Neben den bereits bei 5Ni/40-HPV auftretenden Reflexen bei 37° , 43° und 63° sind hier noch weitere Reflexe zu sehen, welche ebenfalls NiO (JCPDS Referenzkarte 00-047-1049) zugeordnet werden können. Diese weniger deutlich ausgeprägten Reflexe bei 76° , 80° und 111° können der (311)-Ebene, der (222)-Ebene und der (420)-Ebene zugeordnet werden. Die mittleren Partikelgrößen betragen nach Berechnung mit Hilfe der Scherrer-Gleichung etwa 18 bzw. 19 nm für 2Ni/70-HPV bzw. 5Ni/70-HPV.

NH_3 -TPD

Um die Acidität der hergestellten Katalysatorsysteme sowie der jeweiligen Trägermaterialien zu untersuchen, wurden NH_3 -TPD-Messungen durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt die dabei aufgenommenen WLD-Signale als Funktion der Desorptionstemperatur. Eine gegenüberstellende Darstellung der einzelnen Trägermaterialien sowie getrennte Abbildungen für die 3 Katalysatorgruppen sind im Anhang A.3.2 enthalten.

Die Fläche unter einer aufgenommenen Kurve entspricht dabei der Menge an desorbiertem NH_3 und steht damit in Korrelation zu der Anzahl an sauren Zentren des analysierten Materials. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine Unterscheidung zwischen Lewis und Brønstedt sauren Zentren mit dieser Charakterisierungsmethode nicht möglich ist. Die Desorptionstemperatur gibt Auskunft darüber wie stark die NH_3 -Moleküle an ein entsprechendes Zentrum adsorbiert sind. Eine höhere Desorptionstemperatur weist auf eine stärkere Chemisorption des NH_3 hin, was wiederum auf eine höhere Acidität schließen lässt.

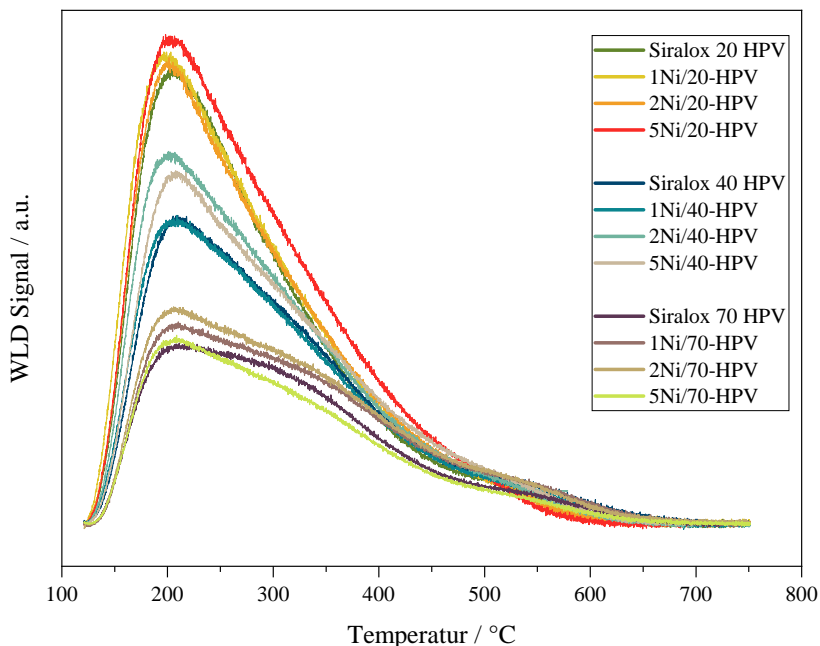


Abbildung 4.5: NH_3 -TPD Kurven der verwendeten Trägermaterialien und den daraus hergestellten Katalysatorsystemen.

Das Maximum aller Kurven liegt bei ca. 220 °C, diesem Temperaturbereich wird eine eher schwache Acidität zugeordnet. Alle untersuchten Materialien besitzen demnach einen überwiegend schwach sauren Charakter. Anhand der Peakhöhe bzw. des zugehörigen Flächenintegrals kann festgestellt werden, dass die Anzahl an sauren Zentren der Trägermaterialien in folgender Reihenfolge zunimmt: Siralox 70 HPV < Siralox 40 HPV < Siralox 20 HPV. Diese Anordnung korreliert mit dem sinkenden Si/Al-Verhältnis der Materialien.

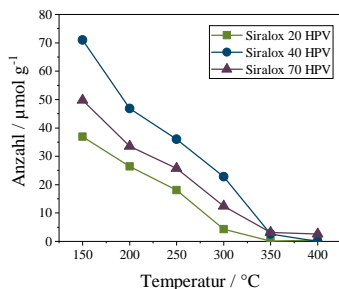
Bei Siralox 70 HPV können bei 350 und 550 °C überlagerte, schwach ausgeprägte Peaks erkannt werden. Dies deutet auf saure Zentren mit mittlerer und hoher Säurestärke hin, welche jedoch in geringerer Anzahl, gegenüber den schwach sauren Zentren, vorliegen. Die Anwesenheit von sauren Zentren mit mittlerer und hoher Stärke kann auch bei Siralox 40 HPV und 20 HPV festgestellt werden. Jedoch sind diese nicht als Schultern im Kurvenverlauf,

sondern eher als Tailing des Maximalpeaks erkennbar. Demnach fällt das Verhältnis von schwach zu mittel und stark sauren Zentren für Siralox 40 HPV und 20 HPV größer als für Siralox 70 HPV aus. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass alle Materialien bei 550 °C kalziniert wurden. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass neben NH_3 andere desorbierende Stoffe ab 550 °C durch den WLD erfasst werden.

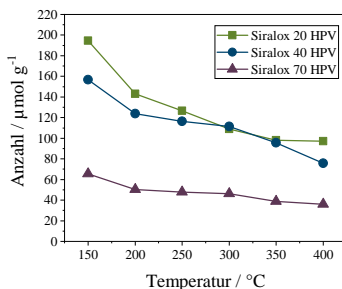
Das Hinzufügen der Ni-Komponente resultiert primär in einer Erhöhung des Maximums des jeweiligen Kurvenverlaufs, was einer erhöhten Anzahl an sauren Zentren entspricht. Eine eindeutige Korrelation zwischen dem Ni-Anteil und der erzielten Erhöhung scheint dabei jedoch nicht vorzuliegen. Die Veränderungen fallen jedoch relativ gering aus, weshalb die Anzahl und Art der sauren Zentren der einzelnen Katalysatorsysteme hauptsächlich durch das jeweilige Trägermaterial determiniert ist.

Pyridin-FTIR

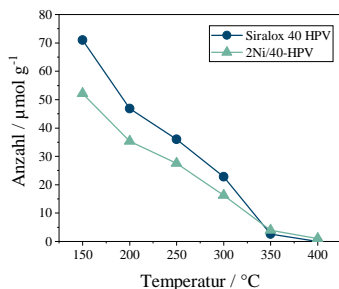
Die sauren Eigenschaften der Katalysatorsysteme scheinen hauptsächlich durch die jeweiligen Trägermaterialien beeinflusst zu sein. Um diese detaillierter zu charakterisieren wurden, Pyridin-Absorptionsspektroskopie-Messungen durchgeführt, der Vorteil dieser Untersuchungsmethode ist die Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen Brønstedt- und Lewis-Acidität. Ein Vergleich des 2Ni/40-HPV Katalysatorsystems mit dem Trägermaterial (Siralox 40 HPV) soll zeigen, wie sich die Einbringung der Ni-Komponente auf die Anzahl und Stärke der Brønstedt und Lewis sauren Zentren auswirkt. Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine ähnliche Beschaffenheit auf, weshalb die beobachteten qualitativen Veränderungen, infolge der Imprägnierung mit der Nickel-Komponente, im Prinzip auf die anderen Katalysatorsysteme übertragbar sein sollten.



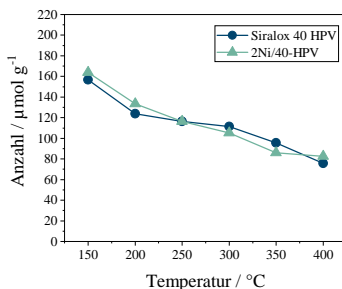
(a) Anzahl von Brønsted sauren Zentren.



(b) Anzahl von Lewis sauren Zentren.



(c) Anzahl der Brønsted sauren Zentren.



(d) Anzahl von Lewis sauren Zentren.

Abbildung 4.6: Quantitative Auswertung der Pyridin-FTIR-Analysen: Vergleich der Trägermaterialien (a) und (b) sowie Gegenüberstellung des 2Ni/40-HPV Katalysatorsystems und des Siralox 40 HPV Trägermaterials (c) und (d).

Die Abbildungen 4.6(a) und 4.6(b) zeigen die Anzahl der BSZ und LSZ der Trägermaterialien als Funktion der Desorptionstemperatur. Analog zur NH_3 -TPD kann eine höhere Desorptionstemperatur einer höheren Säurestärke zugeordnet werden. Demnach besitzen die BSZ aller Trägermaterialien eine überwiegend schwache und mittlere Acidität, starke BSZ sind kaum vorhanden. Siralox 40 HPV besitzt die höchste Anzahl an BSZ, gefolgt von Siralox 70 HPV und Siralox 20 HPV. Beim direkten Vergleich mit den LSZ in Abbildung 4.6(b) fällt zunächst deren deutlich höhere Anzahl auf, mit Ausnahme von Siralox 70 HPV fallen diese um mindestens den Faktor 2 größer aus. Neben der Anzahl besteht auch bei deren Stärke ein Unterschied. Der flachere Kurvenverlauf deutet daraufhin, dass neben schwach sauren auch eine relativ hohe Anzahl an

mittel und stark sauren Lewis Zentren vorhanden sind.

Demzufolge beruht die Acidität der Trägermaterialien überwiegend auf LSZ, BSZ tragen jedoch besonders im schwach sauren Bereich zu der Gesamtacidität bei. Eine Kombination der in Abbildung 4.6(a) und 4.6(b) dargestellten Werte gibt die qualitativ formulierten Aussagen über den Kurvenverlauf der NH_3 -TPD-Messungen der einzelnen Trägermaterialien gut wieder.

Abbildung 4.6(c) vergleicht die Anzahl von BSZ des 2Ni/40-HPV Katalysatorsystems mit dem zugrunde liegenden Trägermaterial (Siralox 40 HPV). Die Imprägnierung des Trägermaterials mit Nickel hat eine Reduktion der Anzahl an BSZ zur Folge, welche besonders bei schwach aciden Zentren (niedrige Desorptionstemperatur) ausgeprägt ist. In Abbildung 4.6(d) sind die Auswirkungen auf die LSZ dargestellt, im Vergleich zu den BSZ ist hier jedoch keine signifikante Veränderung beobachtbar. Eine detailliertere Beschreibung dieser Beobachtungen ist durch das Evaluieren der zugrunde liegenden Absorptionsspektren möglich, diese sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

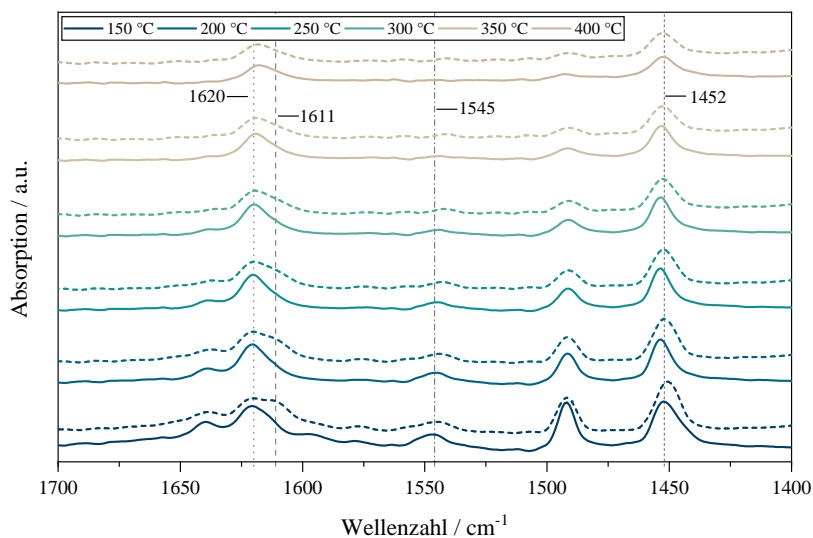


Abbildung 4.7: Pyridin-FTIR-Absorptionsspektren bei verschiedenen Desorptionstemperaturen für 2Ni/40-HPV (gestrichelte Linien) und das korrespondierende Trägermaterial Siralox 40 HPV (volle Linien) nach Subtraktion der jeweiligen Basislinien.

Bei einer Wellenzahl von 1545 cm^{-1} kann die Reduktion der Fläche der Absorptionsbanden der BSZ infolge der Imprägnierung des Trägermaterials mit Nickel erkannt werden. Die typische Absorptionsbande für an Al^{3+} (LSZ) assoziiertem Pyridin ist bei 1620 cm^{-1} sichtbar. Infolge der Ni-Imprägnierung tritt daneben eine neue Absorptionsbande bei 1611 cm^{-1} auf, welche an Ni^{2+} assoziiertem Pyridin zugeordnet werden kann [151, 152]. Diese neu gebildete Absorptionsbande verschwindet aber mit zunehmend höheren Desorptionstemperaturen, was auf ein schwach saures Zentrum hinweist. Die geringfügige Verschiebung der Bandenposition bei 1452 cm^{-1} (Pyridin an LSZ koordiniert) bei niedrigen Temperaturen von 2Ni/40-HPV gegenüber Siralox 40 HPV deutet ebenfalls daraufhin, dass die neu gebildeten LSZ von eher schwächerer Natur sind. Aufgrund der bereits hohen Anzahl an LSZ des Trägermaterials tragen diese neu gebildeten sauren Zentren jedoch zu keiner allzu signifikanten Änderung bei.

Wie bereits erwähnt, weisen alle Trägermaterialien eine ähnliche Beschaffenheit auf. Die bei dem 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem beobachteten Veränderungen der Acidität gegenüber Siralox 40 HPV, hervorgerufen durch die Imprägnierung mit Nickel, sind daher auch bei den beiden anderen Trägermaterialien zu erwarten. Demnach würde 5Ni/20-HPV, bestehend aus dem Trägermaterial mit geringster Anzahl an BSZ, infolge der hohen Ni-Beladung über die geringste Brønstedt-Acidität verfügen. Im Gegenzug sollte es sich bei 1Ni/40-HPV um das Brønstedt-sauerste Material handeln. Diese Herangehensweise erlaubt jedoch nur eine Abschätzung der Extremwerte, zu den restlichen Katalysatoren sind keine qualitativen Aussagen möglich.

Diskussion der Ergebnisse

Bei gesonderter Betrachtung der ICP-OES- und REM-EDS-Analysen fallen vereinzelt Abweichungen des Si/Al-Verhältnisses der Ni-Katalysatorsysteme im Vergleich zu den jeweiligen Trägermaterialien auf. Eine kombinierte Betrachtung erlaubt jedoch die Aussage, dass während der Katalysatorpräparation ein Austragen von Si- oder Al-Atomen aus dem Trägermaterial als unwahrscheinlich gilt.

Infolge der Ni-Beladung kann eine Reduzierung von BET-Oberfläche, Porenvolumen und -durchmesser mit zunehmendem Ni-Gehalt beobachtet werden. Vereinzelt sind jedoch Abweichungen von diesem beobachteten Trend zu er-

kennen. Bei den höheren Ni-Anteilen tragen mit Sicherheit Verdünnungseffekte zu der festgestellten Oberflächenreduzierung bei. Jedoch sind die sich daraus ergebenden Differenzen zu gering, um die Beobachtungen zu erklären. Die verringerten Porenvolumen deuten darauf hin, dass ein Verstopfen der Poren durch die hinzugefügte Ni-Komponente das generelle Absinken der Werte hervorrufen könnte. Die Abweichungen von dem beobachteten Trend könnten durch Inhomogenitäten in der Oberflächenstruktur der amorphen Trägermaterialien verursacht werden. Eine höhere spezifische Oberfläche der untersuchten Teilmenge einer Probe könnte die beschriebenen Effekte durchaus verschleiern. In den Diffraktogrammen der amorphen Trägermaterialien sind stark verbreiterte Peaks von SiO_2 bzw. Al_2O_3 erkennbar. Dies wird hervorgerufen durch die vorhandene Nahordnung bei gleichzeitig fehlender Fernordnung dieser Komponenten. Dadurch erfolgt die Beugung der Röntgenstrahlen über einen breiten Winkelbereich. Die Ausgeprägtheit der verbreiterten Reflexe korreliert dabei gut mit den SiO_2 - und Al_2O_3 -Anteilen im jeweiligen Trägermaterial. Mit abnehmenden Al-Anteilen der Katalysatorsysteme werden zunehmend scharf ausgeprägte NiO-Reflexe detektiert. Daraus kann gefolgert werden, dass die entstehende Nickel-Spezies zunächst an die Aluminiumkomponente angelagert wird und sich, wie auf den REM-EDS-Aufnahmen zu erkennen ist, dadurch homogen auf dem Trägermaterial verteilt. Nachdem diese Stellen vollständig besetzt sind erfolgt die Bildung von größeren und somit detektierbaren NiO-Partikeln. Dieses Verhalten wurde auch von Martínez et al. beschrieben [83]. Dieser Hypothese nach, wäre für die Bildung von NiO-Partikeln bei Trägermaterialien mit höheren Aluminiumgehalten eine höhere Ni-Beladung erforderlich. Dieses Verhalten ist anhand der aufgenommenen Diffraktogramme klar erkennbar. So sind für die auf 20 HPV basierenden Ni-Katalysatoren selbst bei Nickel-Anteilen von 5 Gew.% keine NiO-Reflexe zu beobachten, während diese für das aluminiumärmere 70 HPV Trägermaterial bereits bei einem Ni-Gehalt von 2 Gew.% auftreten. Die berechneten Partikelgrößen des NiO von 13 - 19 nm unterstützen die Aussage, dass eine Verstopfung von großen Poren des Trägermaterials möglich ist. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass die Bildung von kleinen feinverteilten NiO-Partikeln, welche durch XRD-Analysen nicht detektierbar sind, nicht ausgeschlossen werden kann. So wurden von Henry et al. für einen Ni-H- β Zeolithen (2,2 Gew.% Ni) im REM-EDS NiO-Nanopartikel mit weniger als 20 nm Durchmesser beobachtet, welche nicht per XRD nachgewiesen werden konnten [93].

Wie anhand der NH_3 -TPD Kurvenverläufe in Abbildung 4.5 zu sehen ist, führt das Hinzufügen der Ni-Komponente zu einer geringfügig höheren Gesamt-

acidität der Materialien. Auch Lallemand et al. beobachteten diesen Effekt bei Ionen-ausgetauschten dealuminierten Y-Zeolithen sowie bei MCM-22 und -36 Katalysatoren [107, 112]. Auffällig ist, dass bei den 40 HPV und 20 HPV Katalysatorsystemen die Höhe des Maximalpeaks (bei ca. 220 °C) für Ni-Beladungen von 1 und 2 Gew.% zunächst zunimmt, bei 5 Gew.% jedoch abnimmt. Wie bereits diskutiert, wurden für 5Ni/40-HPV und 5Ni/70-HPV in den Diffraktogrammen große NiO-Partikel angezeigt. Diese könnten selbst größere Mesoporen verstopfen und somit den Zugang zu den darin enthaltenen sauren Zentren blockieren, was zu der verringerten Anzahl an sauren Zentren führen kann. Jedoch sollte bedacht werden, dass die vermutete Inhomogenität der Trägermaterialien bei den gemessenen NH₃-TPD-Kurvenverläufen ebenso eine Rolle spielen kann.

Bei den Pyridin-FTIR-Messungen konnte eine Reduzierung der Anzahl an BSZ von nahezu 27 % von 2Ni/40-HPV gegenüber Siralox 40 HPV festgestellt werden. Dies kann nur zum Teil mit der verringerten Oberfläche begründet werden. Mitverantwortlich dafür könnte der Austausch von Ladungs-stabilisierenden Protonen (BSZ) durch die entstehende Ni-Spezies sein. Auch bei Katalysatorsystemen, welche keine reduzierte Oberfläche infolge der Ni-Beladung aufweisen, wurde dies beobachtet [83, 92]. Das gleichzeitige Auftreten der Absorptionsbande bei 1611 cm⁻¹, charakteristisch für an Ni²⁺ assoziiertem Pyridin, deutet daraufhin, dass dabei Ni²⁺-Spezies gebildet werden. Dies wurde auch von anderen Autoren beobachtet [83, 93]. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der gegenwärtigen Literatur Ni²⁺ als die aktive Ni-Komponente in der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung an SiO₂-Al₂O₃-haltigen Katalysatoren beschrieben wird (siehe Kapitel 2.3.1). Weiterhin untermauert diese Beobachtung die Annahme, dass die gebildete Ni-Spezies zunächst an die Aluminium-Komponente angelagert wird. Aufgrund der verringerten Oberfläche von 2Ni/40-HPV kann, analog zu den BSZ, eine reduzierte Anzahl an LSZ erwartet werden. Jedoch ist in Abbildung 4.7 (d) kein signifikanter Unterschied feststellbar. Wie bereits beschrieben werden durch die Imprägnierung mit Nickel neue LSZ hinzugefügt. Dies könnte einer eventuellen Reduzierung der LSZ, bedingt durch den Verlust aktiver Oberfläche, entgegenwirken und den beobachteten Kurvenverlauf erklären. Demgegenüber stehen jedoch die Ergebnisse der NH₃-TPD-Messungen, welche jedoch insgesamt eine Erhöhung der Anzahl an sauren Zentren attestieren. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt wäre, dass zusätzlich zu den LSZ an den Protonen-Austauschpositionen weitere LSZ in sehr kleinen Poren gebildet werden. Diese könnten für das NH₃ aber nicht für das größere Pyridin-Molekül zugänglich

sein. Bei diesen Annahmen handelt es sich jedoch um vage Vermutungen, zudem ist auch hier ein Einfluss der bereits mehrfach erwähnten Inhomogenität der Trägermaterialien wahrscheinlich.

Die diskutierten Befunde über die hergestellten Katalysatorsysteme können wie folgt zusammengefasst werden. Bei den hergestellten Materialien handelt es sich um amorphe, mesoporöse Silica-Aluminas mit hoher spezifischer Oberfläche. Die Ni-Komponente liegt fein verteilt und primär am Aluminium assoziiert vor. Bei höheren Ni-Beladungen kann die Bildung von NiO-Partikeln erfolgen. Die Charakterisierung gestaltete sich teilweise schwierig, da die Trägermaterialien hinsichtlich ihrer Oberflächenstruktur wahrscheinlich Inhomogenitäten aufweisen. Besonders bei der Beschreibung der Veränderung der sauren Eigenschaften infolge der Ni-Imprägnierung wurde dies bemerkbar. Während der Austausch von H^+ durch Ni^{2+} als wahrscheinlich gilt, bleiben die Auswirkungen auf die Anzahl von LSZ größtenteils ungeklärt. Jedoch wird die Gesamtacidität der Katalysatorsysteme überwiegend durch das Si/Al-Verhältnis der jeweiligen Trägermaterialien bestimmt. Hauptsächlich handelt es sich dabei um LSZ sowie schwach saure BSZ.

4.2 Katalysatorscreening

Das durchgeführte Katalysatorscreening hatte zum Ziel ein geeignetes Katalysatorsystem für die Synthese von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen zu finden. Wie in Kapitel 2.1 dargelegt, ist die Octanzahl eine der wichtigsten Eigenschaften eines Ottokraftstoffs. Um in dem angestrebten Verfahren (siehe Abbildung 1.1) eine hohe Wirtschaftlichkeit zu erreichen, soll die Weiterverarbeitung der Reaktionsprodukte nur aus einem Trenn- und Hydrierschritt bestehen. Die Molekülstruktur und somit die Octanzahl des erhaltenen Ottokraftstoffs wird daher nur durch die Oligomerisierungsreaktion beeinflusst. Dies macht eine hohe Selektivität zu verzweigten Oligomeren essentiell, weshalb der Verzweigungsgrad der erhaltenen Reaktionsprodukte das Hauptkriterium für die Auswahl eines geeigneten Katalysatorsystems darstellt. Weiterhin soll der erzielte Ethylen-Umsatz sowie die Ausbeute und Verteilung der Kettenlängen der Reaktionsprodukte im Siedebereich von Benzin (C_{5-12}) bei der Auswahl beachtet werden. Als zusätzliche Daten sind der zeitliche Verlauf der Selektivitäten zu Butenen und das sich daraus ergebende 2- zu 1-Buten-Verhältnis im

Anhang A.3.2 aufgeführt. In Tabelle 4.2 sind die beschriebenen Auswahlkriterien Stichwortartig zusammengefasst.

Bei der Literaturrecherche konnten 120 °C, 35 bar und eine *WHSV* von 2 h⁻¹ als oft genutzte Reaktionsbedingungen identifiziert werden, weshalb diese für das Katalysatorscreening herangezogen wurden.

Tabelle 4.2: Kriterien für die Auswahl eines geeigneten Katalysatorsystems. Eine Beschreibung der aufgeführten Kraftstoffeigenschaften ist in Kapitel 2.1 gegeben.

Kriterium	Hintergrund
Anteil verzweigter Isomere	Klopffestigkeit des Kraftstoffs
Ausbeute im Benzinbereich	Wirtschaftlichkeit des Verfahrens
Kettenlängenverteilung im Siedebereich von Benzin	Fahr- und Abgasverhalten des Kraftstoffs

In Abbildung 4.8 ist die Isomerenverteilung der hydrierten Reaktionsprodukte des Katalysatorscreenings dargestellt. Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, werden die erhaltenen Reaktionsprodukte hydriert, um eine Identifizierung der Strukturisomere zu ermöglichen. Da Skelettisomerisierungen bei der angewandten Hydriermethode ausgeschlossen werden können, siehe Kapitel 3.2.2, entspricht die gemessene Verteilung der Paraffinisomere der Strukturisomerenverteilung der ungesättigten Reaktionsprodukte. Obwohl diese Messdaten somit auf der Analyse von Paraffinen beruhen wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit, zugunsten einer besseren Überschaubarkeit, die Beschreibung und Diskussion von Isomerenverteilungen anhand von Olefinen geführt.

In der linken Hälfte von Abbildung 4.8 ist der Anteil von verzweigten Strukturisomeren in den Hauptproduktfraktionen mit 6 bis 12 C-Atomen dargestellt. Auf der rechten Seite ist die Zusammensetzung der gesamten C₈-Fraktion nach Anzahl der Seitenketten abgebildet. Im Falle der C₆-Fraktion ist eine ähnlich detaillierte Beschreibung nicht zielführend, da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich lineare und einfach verzweigte Hexen-Isomere beobachtet wurden. Dimethylbutene traten nur in Ausnahmefällen in sehr geringen Spuren auf. Die Strukturisomere der Produktfraktionen mit 10 oder mehr C-Atomen sind dagegen zu zahlreich, um eine eindeutige Identifizierung, mit vertretbarem Aufwand, zu ermöglichen.

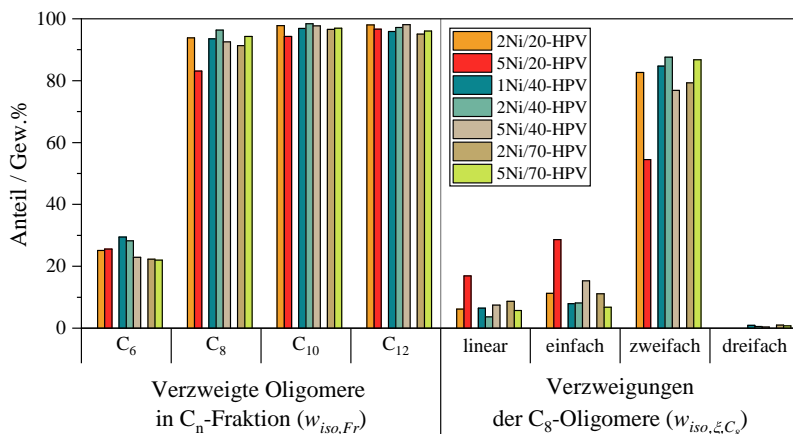


Abbildung 4.8: Strukturisomerenverteilungen für die getesteten Katalysatorsysteme.
Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$.

Für 1Ni/20-HPV und 1Ni/70-HPV konnten aufgrund der sehr geringen Ausbeuten an flüssigen Reaktionsprodukten keine Messdaten zur Isomerenverteilung erhoben werden.

Der Anteil von Methylpentenen in der C₆-Fraktion liegt für alle Katalysatorsysteme zwischen 20 und 30 Gew.%. 1Ni/40-HPV erzielt dabei den höchsten Wert, gefolgt von 2Ni/40-HPV. Die C₈-Fraktion weist einen deutlich höheren Anteil von verzweigten Isomeren auf, dieser liegt für alle Katalysatorsysteme bei über 80 Gew.%. Die höheren Produktfraktionen zeichnen sich durch einen nochmals leicht höheren Anteil an verzweigten Isomeren aus.

Die detaillierte Betrachtung der C₈-Fraktion zeigt, dass diese überwiegend aus zweifach verzweigten Strukturisomeren besteht. Mit Ausnahme von 5Ni/20-HPV stellen lineare und einfach verzweigte Oligomere nur einen kleinen Teil der Octene dar. Dreifach verzweigte Isomere sind generell nur in Spuren vorhanden. Bezogen auf die C₈-Fraktion führt der Einsatz von 2Ni/40-HPV und 5Ni/70-HPV zu den am stärksten verzweigten Oligomeren.

Die Unterschiede hinsichtlich der strukturellen Beschaffenheit der Oligomere fallen zwar relativ gering aus, jedoch können 1Ni/40-HPV, 2Ni/40-HPV und 5Ni/70-HPV als Favoriten identifiziert werden. Das letztgenannte Katalysatorsystem produziert jedoch einen geringeren Anteil an Methylpentenen.

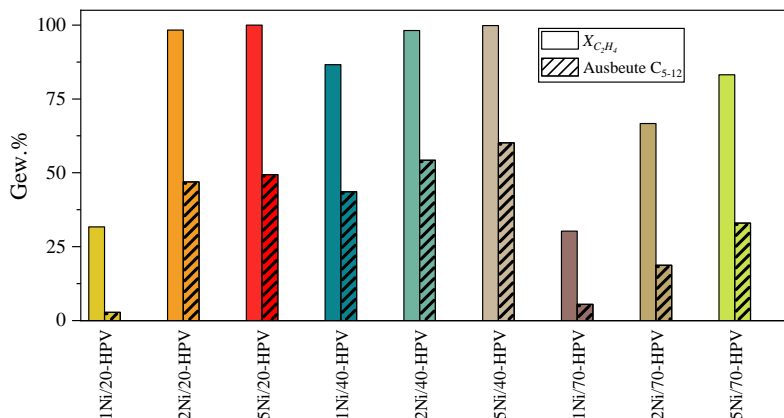


Abbildung 4.9: Erzielte Ethylen-Umsätze und Ausbeuten von Oligomeren im Siedebereich von Benzin (C_{5-12}) der getesteten Katalysatorsysteme. Der gezeigte Ethylen-Umsatz wurde bei einer Versuchszeit (ToS , Time on Stream) von 4 h ermittelt. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$.

Abbildung 4.9 stellt die Ethylen-Umsätze und die Ausbeuten im Siedebereich von Benzin der getesteten Katalysatorsysteme dar. Mit Ausnahme von 1Ni/20-HPV und 1Ni/70-HPV werden hohe Umsätze, teilweise bis über 99 Gew.%, erzielt. Katalysatoren basierend auf Siralox 20 HPV und 40 HPV übertreffen dabei die auf 70 HPV basierenden Materialien. Für Ni-Beladungen von 1 Gew.% wird innerhalb der jeweiligen Trägermaterialgruppe der geringste Umsatz beobachtet. Eine Darstellung der Ethylen-Umsätze in Abhängigkeit von der Versuchsdauer ist im Anhang A.3.2 enthalten.

Die den Umsatz betreffenden Aussagen können zum Teil auf die abgebildeten Ausbeuten übertragen werden. Wie bereits erwähnt, produzierten 1Ni/20-HPV und 1Ni/70-HPV nur geringe Mengen an flüssigen Oligomeren. Diese reichten nur für eine Analyse der Kettenlängenverteilung aus, weshalb die Ausbeute an C_{5-12} -Oligomeren, aber keine Isomerenverteilung angegeben werden kann. Die Verwendung von Siralox 70 HPV scheint zu den geringsten Ausbeuten zu führen. Mit Ausnahme von 1Ni/20-HPV sind die erzielten Werte der restlichen Katalysatorsysteme durchaus miteinander vergleichbar. Der Einsatz von 2Ni/40-HPV und 5Ni/40-HPV führt zu den höchsten Ausbeuten im Siedebereich von Benzin.

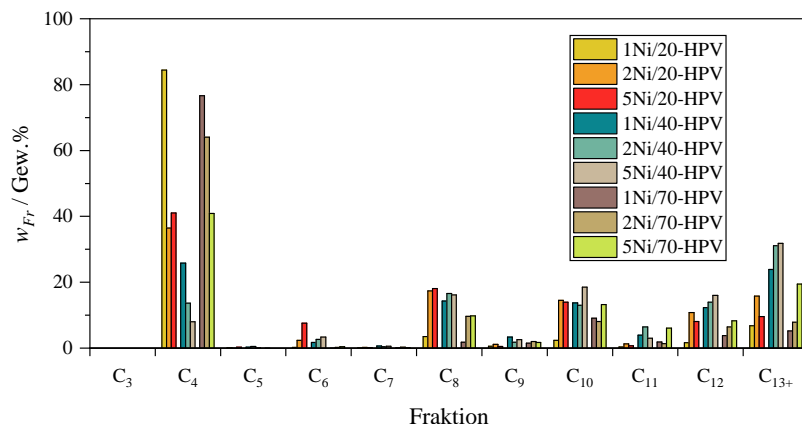


Abbildung 4.10: Kettenlängenverteilungen der getesteten Katalysatorsysteme. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$.

Abbildung 4.10 zeigt die erzielten Kettenlängenverteilungen der getesteten Katalysatorsysteme. Überwiegend treten Ketten mit einer geraden Anzahl an C-Atomen auf. Dabei stellen die C₄-Oligomere meist den Schwerpunkt der gesamten Kettenlängenverteilung dar. Der höhere Anteil der C₁₃₊-Fraktion gegenüber der C₁₂-Fraktion ist der Zusammenfassung von Kettenlängen mit 13 und mehr C-Atomen geschuldet. Besonders auffällig ist der allgemein niedrige Anteil der C₆-Fraktion, jedoch sticht hier 5Ni/20-HPV mit einem vergleichsweise hohen Anteil heraus. Die C₈-Fraktion nimmt dagegen einen deutlich höheren Anteil ein und stellt meist den Schwerpunkt der Kettenlängenverteilungen der Oligomere im Benzinbereich dar. Für 5Ni/40-HPV, 1Ni/70-HPV und 5Ni/70-HPV liegt dieser jedoch bei den C₁₀-Oligomeren. Nach Erreichen der jeweiligen Schwerpunkte nimmt der Anteil nachfolgender Fraktionen mit zunehmender Kettenlänge ab.

Ni-Anteile von 1 Gew.% erzielen die höchsten C₄-Anteile innerhalb der jeweiligen Trägermaterialgruppe. Eine Steigerung der Ni-Beladungen führt zu höheren Anteilen der flüssigen Reaktionsprodukte (C₅₊) zu lasten des Buten-Anteils. Dieser Trend ist besonders bei den auf 40 HPV und 70 HPV basierenden Katalysatorsystemen erkennbar.

Insgesamt führt der Einsatz der Siralox 40 HPV Katalysatorsysteme zu den geringsten Buten-Anteilen. Jedoch werden auch deutlich mehr C₁₃₊-Oligomere

gebildet, weshalb die Ausbeuten im Benzinbereich nicht signifikant höher als bei 2Ni/20-HPV und 5Ni/20-HPV sind.

Ketten mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen treten nur als Nebenprodukte auf, dabei nimmt deren Anteil mit zunehmender Kettenlänge zu. Propen wurde nur in nicht quantifizierbaren Spuren detektiert, während hingegen der Anteil von C₉- und C₁₁-Kohlenwasserstoffen teilweise den der C₆-Fraktion übertrifft. Der Einsatz der auf Siralox 20 HPV basierenden Katalysatorsysteme führt dabei zur geringsten Produktion von Ketten mit ungerader Anzahl an C-Atomen.

Im Hinblick auf die Verteilung der Reaktionsprodukte im Siedebereich von Benzin sind keine allzu gravierenden Unterschiede feststellbar. Deshalb soll zur Auswahl eines Katalysatorsystems vorrangig der Verzweigungsgrad und die Ausbeute an C₅₋₁₂-Oligomeren berücksichtigt werden. Das 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem zeigte den zweithöchsten Anteil an Methylpentenen, den höchsten Anteil an zweifach verzweigten Octenen sowie den höchsten Anteil an verzweigten Oligomeren in der C₁₀-Fraktion. Zudem zeigte es die zweithöchste Ausbeute an C₅₋₁₂-Oligomeren. Aufgrund dessen stellt es das vielversprechendste Material für die Oligomerisierung von Ethylen in Benzinkomponenten dar. Die weiteren Oligomerisierungsversuche in dieser Arbeit wurden daher mit 2Ni/40-HPV durchgeführt.

Diskussion der Ergebnisse

Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, weisen die C₆-Oligomere eine hohe Linearität auf. Für die Bildung von linearen Oligomeren muss die Bindung eines weiteren Ethylen-Monomers an ein endständiges C-Atom des Reaktionspartners erfolgen. Nach den Prinzipien der Carbeniumion-Chemie ist dies unwahrscheinlich, weshalb ein Ni-katalysierter Kettenaufbaumechanismus vermutet werden kann. Der sprunghafte Anstieg des Anteils verzweigter Strukturisomere bei der C₈-Fraktion lässt hingegen vermuten, dass ab dieser Kettenlänge kationische Reaktionsmechanismen eine dominierende Rolle einnehmen. Analog zur Bildung der linearen C₆-Oligomere kann auch, aufgrund der Prinzipien der Carbeniumion-Chemie, für die Bildung der linearen C₈-Oligomere ein Ni-katalysierter Reaktionsmechanismus vermutet werden.

Weiterhin fällt auf, dass der Anteil zweifach verzweigter C₈-Olefine wesentlich den der verzweigten C₆-Olefine übertrifft. Durch Addition eines Ethylen-Moleküls an ein Olefin kann, unabhängig vom zugrunde liegenden

Reaktionsmechanismus, maximal eine neue Seitenkette im Kohlenstoffgerüst gebildet werden. Voraussetzung dafür ist die Bildung der neuen C-C Bindung an einem nicht endständigen C-Atom. Dadurch ist die maximale Anzahl an Seitenketten eines Ethylen-Oligomers (Kettenlänge C_n) von dessen vorausgehendem Oligomer (Kettenlänge C_{n-2}) abhängig. Demnach können für die Bildung von zweifach verzweigten C_8 -Oligomeren, über diesen Reaktionspfad, nur Methylpentene als Edukte in Frage kommen. Da der Anteil von zweifach verzweigten C_8 -Oligomeren jedoch deutlich den der Methylpentene übertrifft, kann vermutet werden, dass der Großteil der C_8 -Fraktion über einen anderen Reaktionspfad gebildet wird. Diese Vermutung gilt jedoch nur unter der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Kettenfortpflanzungen mit Ethylen-Monomeren von Methylpentenen und n-Hexenen ähnlich sind.

Octene mit 3 Seitenketten (Trimethylpentene) treten nur als Nebenprodukte auf. Nach den bereits dargelegten Prinzipien über die maximale Anzahl an Seitenketten eines Ethylen-Oligomers sind iso-Butene bzw. Dimethylbutene zur Bildung von dreifach verzweigten Octenen erforderlich. Während des Katalysatorscreenings wurden beide Spezies jedoch nicht im Produktspektrum vorgefunden. Iso-Buten ist das reaktivste C_4 -Olefin an sauren Katalysatoren [153], was dessen Abwesenheit in den gasförmigen Reaktionsprodukten erklären könnte. Jedoch erfordert die Bildung von iso-Buten aus Ethylen eine Dimerisierung sowie eine anschließende Typ B Skelettisomerisierung (siehe Abbildung 2.13) welche besonders bei Butenen hohe Temperaturen erfordert [137]. Gegenüber höheren Olefinen beinhaltet die Skelettisomerisierung eines linearen Butens ein primäres Carbeniumion als Übergangszustand, weshalb diese nur erschwert abläuft. Aufgrund dessen ist es unwahrscheinlich, dass dreifach verzweigte Octene durch einen kationischen Kettenaufbaumechanismus ausgehend von iso-Buten gebildet werden. Denkbar wäre eine Typ B Skelettisomerisierung von Dimethylhexenen zu Trimethylpentenen, oder von Methylpentenen zu Dimethylbutenen und die anschließende Kettenfortpflanzung mit Ethylen zu Trimethylpentenen. Es wäre aber auch durchaus möglich, dass die dreifach verzweigten Octene aus Crackreaktionen von stark verzweigten höheren Oligomeren hervorgehen.

Für Katalysatorsysteme basierend auf dem Siralox 20 HPV Trägermaterial konnten keine dreifach verzweigten Octene beobachtet werden. Dieses Trägermaterial verfügt über die geringste Brønstedt-Acidität und könnte die erforderlichen Nebenreaktionen nicht ausreichend katalysieren. Bei den anderen Katalysatorsystemen kann eine Abnahme der dreifach verzweigten Octene mit zunehmendem Ni-Gehalt, und damit zu erwartender abnehmender

Brønstedt-Acidität, beobachtet werden. Bezüglich dieser Aussagen ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Anteil von Trimethylpentenen sehr gering ist und leicht durch Messfehler beeinträchtigt werden kann.

Wie in Abbildung 4.9 zu erkennen ist, erzielen Katalysatorsysteme mit 1 Gew.% Ni den geringsten Umsatz innerhalb ihrer Trägermaterialgruppe. Dies zeigt, dass die Ni-Komponente einen großen Einfluss auf die initiale Umsetzung des Ethylens ausübt. Dabei fällt auf, dass 1Ni/40-HPV einen wesentlich höheren Umsatz als 1Ni/20-HPV und 1Ni/70-HPV erzielt. Hulea et al. zeigten in ihren Arbeiten, dass das Verhältnis von Nickel zu den BSZ entscheidend für eine hohe Katalysatoraktivität ist [117]. Demnach könnte die vergleichsweise hohe Brønstedt-Acidität des Siralox 40 HPV Trägermaterials eine effektivere Nutzung der Ni-Komponente ermöglichen. Bei höheren Ni-Anteilen erzielen aber auch die Brønstedt-ärmeren Trägermaterialien, Siralox 20 HPV und 70 HPV, hohe Umsätze. Jedoch könnte der begünstigende Effekt der BSZ durch den höheren Umsatz, verursacht durch höhere Ni-Anteile, verschleiert werden. Die Katalysatorsysteme, welche auf dem Brønstedt-ärmsten Trägermaterial (Siralox 20 HPV) basieren, erzielen bezogen auf die Ni-Beladung, jedoch einen höheren Umsatz als die Siralox 70 HPV Katalysatoren, die theoretisch über eine mittlere Anzahl an BSZ verfügen sollten. Dies könnte auf die geringe BET-Oberfläche des Siralox 70 HPV zurückgeführt werden.

Die Korrelation der Ausbeute an C_{5-12} -KW mit $X_{C_2H_4}$ war durchaus zu erwarten, da die Bildung der höheren Oligomere eine Folgereaktion der initialen Ethylen-Umsetzung darstellt.

Die Selektivitäten zu den linearen Buten-Isomeren zeigten für alle Katalysatorsysteme folgende Reihenfolge: 1-Buten < cis-2-Buten < trans-2-Buten, siehe dazu die Abbildungen A.3.2.9, A.3.2.10 und A.3.2.11 im Anhang. Die Verhältnisse der 2- zu 1-Butene $v_{2/1-C_4H_8}$ liegen dabei nahe am thermodynamischen Gleichgewicht (GGW). Demnach scheint die Isomerisierung der C_4 -Doppelbindungen schneller als deren Weiterreaktion abzulaufen. Teilweise liegen die experimentell bestimmten Werte jedoch über dem berechneten thermodynamischen GGW-Verhältnis. Dazu sei erwähnt, dass mit der eingesetzten Analytik, aufgrund der geringen Stoffmengenströme, bei der Bestimmung des 1-Buten-Anteils kleinere Abweichungen zu erwarten sind. Da diese Größe bei der Berechnung von $v_{2/1-C_4H_8}$ den Nenner darstellt, führen selbst geringe Abweichungen zu einer relativ großen Änderung des experimentell bestimmten 2- zu 1-Buten-Verhältnisses. Dadurch ist es möglich, dass der experimentell bestimmte Wert von $v_{2/1-C_4H_8}$ geringfügig über dem berechneten thermodyna-

mischen GGW-Verhältnis liegt.

Die in Abbildung 4.10 gezeigten Kettenlängenverteilungen deuten daraufhin, dass die primär gebildeten Butene essentiell für den Aufbau der höheren Olefine sind. Die Butene können mittels Dimerisierungs-, Trimerisierungs und Alkylierungsreaktionen in höhere Olefine überführt werden. Nach dem aktuellen Stand der Wissenschaft erfolgt dies bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung größtenteils über sauer katalysierte Reaktionsmechanismen, einige Autoren vermuten, dass diese Reaktionen bevorzugt an den BSZ ablaufen [83, 91, 112, 119]. Daher scheint es logisch, dass Katalysatorsysteme welche auf dem Brønstedt-sauersten Material (Siralox 40 HPV) basieren, die geringsten C₄-Anteile im Produktspektrum aufweisen. Gemäß den Prinzipien der Carbeniumion-Chemie werden bei diesen Reaktionen überwiegend verzweigte Reaktionsprodukte erhalten. Hier besteht eine Parallele zur Oligomerisierung höherer Olefine an rein sauren Katalysatoren. In Kapitel 2.3.2 findet sich eine Diskussion der dafür in Frage kommenden Reaktionsmechanismen.

In diesem Zusammenhang sei der hohe Anteil an zweifach verzweigten Isomeren der C₈-Fraktion erwähnt. Der Großteil davon geht auf 3,4-Dimethylhexen zurück. Wie bereits diskutiert ist es unwahrscheinlich, dass die Mehrheit der C₈-Oligomere durch die Kopplung von Ethylen an Methylpentene gebildet wird. Da die C₄-Fraktion überwiegend aus 2-Butenen besteht und das Markownikow-Produkt ihrer Dimerisierung 3,4-Dimethylhexen darstellt (siehe Abbildung 2.11), liegt die Vermutung nahe, dass die zweifach verzweigten C₈-Oligomere größtenteils durch die Dimerisierung von 2-Butenen gebildet werden. Heveling et al. kamen auch zur Schlussfolgerung, dass die C₄-Dimerisierung zur Bildung der verzweigten Octene bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung beiträgt. [110]. In dieser Arbeit wurde jedoch nicht die Beschaffenheit der C₄- und C₈-Isomere detailliert beschrieben.

Diese These könnte erklären, weshalb 5Ni/20-HPV den geringsten Anteil an zweifach verzweigten C₈-Oligomeren im Produktspektrum erzielt. Wie in Kapitel 4.1 theoretisch herausgearbeitet wurde, besitzt dieses Katalysatorsystem die geringste Anzahl an BSZ. Dies hätte zur Folge, dass die sauer katalysierte Dimerisierung der 2-Butene, gegenüber den anderen Katalysatorsystemen, nur vermindert abläuft. Weiterhin würde der hohe Ni-Anteil die Dimerisierung der Butene über Ni-katalysierte Reaktionsmechanismen begünstigen. Wie von Forget et al. beschrieben sind über diesen Reaktionspfad aber auch verzweigte Octen-Isomere zugänglich, was den relativ hohen Anteil an einfach verzweigten Octenen erklären könnte [129].

Es kann geschlussfolgert werden, dass beim Übergang von der C₆- zur C₈-

Fraktion ein Wechsel von einem Ni-katalysierten in ein überwiegend sauer katalysiertes Regime stattfindet. Diesbezüglich ist der allgemein geringe Anteil der C₆-Fraktionen in allen Produktspektren aus Abbildung 4.10 interessant. Dies könnte sowohl durch ihre geringe Bildung als auch durch ihre schnelle Weiterreaktion verursacht sein.

Der Fall, dass Hexene nur in geringem Umfang gebildet werden setzt voraus, dass diese bei den Ni-katalysierten als auch bei sauer katalysierten Reaktionen nur als Nebenprodukte auftreten. Für den Ni-katalysierten Reaktionsmechanismus scheint dies plausibel. Nach typischen Polymer- bzw. Oligomerverteilungsfunktionen treten die Trimere (Hexene) gegenüber den Dimeren (Butene) in geringerer Anzahl auf. Die wenigen verzweigten C₆-Isomere sind prinzipiell sowohl über Nickel als auch sauer katalysierte Reaktionen zugänglich. Die Bildung von Methylpentenen durch eine Nickel-katalysierte Co-Dimerisierung von Ethylen und 2-Buten bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung ist in der Literatur mehrfach beschrieben [113, 117, 129]. Eine sauer katalysierte Kopplung von Ethylen an Buten findet dagegen keine Erwähnung und wird sogar von Toch et al. explizit ausgeschlossen, da diese Reaktion ein primäres und somit instabiles Carbeniumion beinhaltet [84]. Jedoch zeigten Shete et al., dass Ethylen bei der Oligomerisierung an rein sauren Katalysatoren bei Temperaturen um 150 °C eine, wenn auch nur geringfügige, Reaktivität zeigt [154]. In Anbetracht des geringen Anteils an Methylpentenen am gesamten Produktspektrum wäre deren sauer katalysierte Bildung daher durchaus denkbar. Jedoch ist eine schnelle Weiterreaktion der C₆-Fraktion als Ursache für deren geringen Anteil im Produktspektrum ebenfalls als nicht unwahrscheinlich anzusehen. So können die C₆-Oligomere durch Alkylierungen mit Butenen oder durch Dimerisierung mit einem weiteren Hexen-Molekül in C₁₀- bzw. C₁₂-KW überführt werden. Mit den bisher präsentierten Ergebnissen ist eine weitere Aufklärung dieses Sachverhaltes jedoch nicht möglich.

Die überwiegende Mehrheit der Reaktionsprodukte besitzen eine gerade Anzahl an C-Atomen. Dies war insofern erwartbar, da es sich dabei um ganzzahlige Vielfache des Ethylen-Monomers handelt. Wie in Kapitel 2.3 geschildert, können Crackreaktionen zu KW mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen führen. Die hier angewendete Reaktionstemperatur von 120 °C ist jedoch im Vergleich zu den typischen Temperaturen beim Cracken von Kohlenwasserstoffen als eher niedrig anzusehen. Der Anteil von Kohlenstoffketten mit ungerader Anzahl an C-Atomen stellt jedoch nur einen kleinen Teil des resultierenden Produktspektrums dar. Weiterhin lassen die sehr geringen Anteile von kurzketigen Olefinen mit ungerader C-Anzahl vermuten, dass bevorzugt langkettige

Oligomere gecrackt werden. Aufgrund der zunehmenden Reaktionsrate mit steigender Kettenlänge beim Cracken von Olefinen erscheint diese Vermutung plausibel [139]. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass kurzkettige Olefine mit ungerader C-Anzahl schnell zu höheren Olefinen weiterreagieren und deshalb nicht im finalen Produktspektrum vorzufinden sind.

Prinzipiell ist die Bildung von Olefinen mit ungerader C-Anzahl auch durch Metathesereaktionen denkbar. Für die Bildung von Propen aus Ethylen-Oligomeren sind bei niedrigen Temperaturen jedoch zusätzliche Metathese-Katalysatoren wie Molybdän- oder Rheniumoxid erforderlich [127, 155]. An rein Ni-haltigen Aluminosilicaten wird Propen nur bei höheren Temperaturen erhalten. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass dies auf Crackreaktionen und nicht wie ursprünglich vermutet auf Metathesereaktionen zurückzuführen ist [156–158]. Demzufolge können Metathesereaktionen als Ursprung für Reaktionsprodukte mit ungerader C-Anzahl ausgeschlossen werden.

4.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Neben einer Betrachtung über die Auswirkungen der Katalysatoreigenschaften auf deren Performance, konnten beim Katalysatorscreening Hypothesen über die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen erarbeitet werden. Das final erhaltene Produktspektrum resultiert aus zwei miteinander konkurrierenden Reaktionsmechanismen. Über einen Ni-katalysierten Mechanismus werden bevorzugt lineare und kurzkettige Oligomere erhalten. Bei den C₆-Oligomeren kann bereits ein Einfluss von sauer katalysierten Reaktionen vermutet werden, da die wenigen verzweigten C₆-Isomere aus der sauer katalysierten Koppelung von Buten und Ethylen stammen könnten. Oligomere mit 8 oder mehr C-Atomen werden dagegen überwiegend durch sauer katalysierte Reaktionen gebildet. Dabei scheint die Dimerisierung von Butenen für den Großteil der zweifach verzweigten C₈-Oligomere verantwortlich zu sein. Stark verzweigte Octene (Trimethylpentene) sind nur als Nebenprodukte vorzufinden.

Im Bezug auf die Synthese von Ottokraftstoffen ergibt sich daraus eine Vielzahl an offenen Fragestellungen hinsichtlich des Einflusses der Reaktionsbedingungen. Viele davon zielen auf eine Erhöhung des Verzweigungsgrades und somit auf eine Steigerung der Octanzahl ab. Eine Begünstigung der eventuell ablaufenden sauer katalysierten Aufbaureaktionen zu Hexenen könnte den Verzweigungsgrad der C₆-Fraktion erheblich steigern. Daneben gilt es zu

klären inwiefern die Beschaffenheit der Octen-Isomere beeinflusst werden kann. Sollte die Buten-Dimerisierung für den Aufbau der zweifach verzweigten C_8 -Oligomere verantwortlich sein, ist die Abhängigkeit dieser Dimerisierungsreaktion von den Reaktionsbedingungen von hohem Interesse. Daneben ist zu untersuchen, ob eine höhere Selektivität zu den erwünschten Trimethylpentenen erreicht werden kann. Wobei der Einfluss auf das Umsatzverhalten und die Selektivität zu Kohlenwasserstoffen im Benzinbereich näher zu beleuchten ist. Dabei gilt es die Stabilität des Katalysatorsystems im Auge zu behalten. In den nachfolgenden Kapiteln soll daher systematisch der Einfluss von Temperatur, Druck und Verweilzeit, bei Verwendung des 2Ni/40-HPV Katalysatorsystems, auf die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung beobachtet werden.

4.3.1 Temperatur

Aufgrund der auftretenden Verdrängungseffekte bei Beginn der Versuche (siehe Kapitel 3.2.3) ist eine Darstellung der zeitabhängigen Messdaten im frühen Verlauf eines Experiments nicht zielführend. Dazu zählen neben dem Ethylen-Umsatz auch die erzielten Selektivitäten der gasförmigen Reaktionsprodukte.

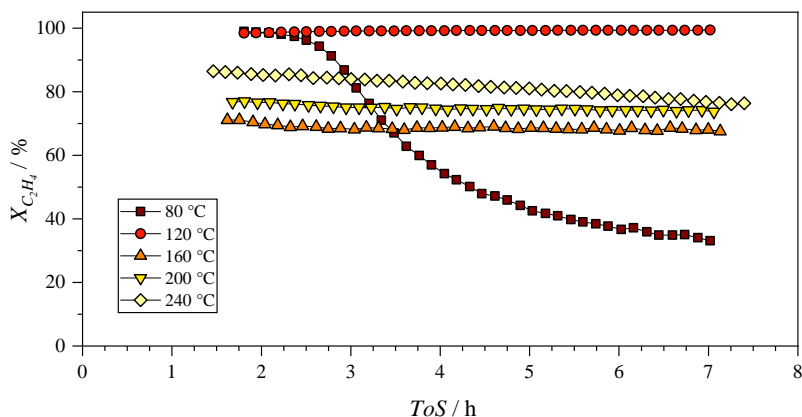


Abbildung 4.11: Verlauf des Ethylen-Umsatzes für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 35$ bar, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Abbildung 4.11 zeigt die Ethylen-Umsätze $X_{C_2H_4}$ für verschiedene Temperaturen bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar und $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Versuchszeit (Time on Stream, TOS). Für diese Versuche wurde eine höhere $WHSV$ gewählt, da das verwendete Katalysatorsystem (2Ni/40-HPV) bereits bei den Screening-Experimenten ($T_R = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35$ bar und $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$) einen nahezu vollständigen Ethylen-Umsatz ermöglichte. Auffällig ist das rasche Abnehmen von $X_{C_2H_4}$ bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, was auf eine Deaktivierung des Katalysators hindeutet. Zu Beginn wurde bei dieser Temperatur ein Umsatz von über 99 % beobachtet, welcher jedoch innerhalb von 7 h auf ca. 35 % absinkt. Ein konstanter $X_{C_2H_4}$ ist für diese Temperatur auch gegen Ende des Versuchs nicht zu beobachten. Die Änderung der Kurvensteigung lässt jedoch vermuten, dass die Deaktivierung im weiteren Verlauf weniger stark ausfallen könnte. Ungeachtet der höheren $WHSV$ wird auch in diesem Fall bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ein konstanter Umsatz von über 99 % erreicht. Eine Anhebung der Reaktionstemperatur auf $160 \text{ }^\circ\text{C}$ hat eine Reduzierung des Umsatzes auf 68 % zur Folge. Eine Erhöhung auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ führt dagegen wieder zu einer Zunahme. Jedoch fällt diese relativ gering aus, so dass ein Umsatz von annähernd 75 % erzielt wird. Bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt der Umsatz weiter geringfügig zu, der Höchstwert beträgt 86 %. Hier ist jedoch erneut ein Rückgang des Ethylen-Umsatzes mit zunehmender Versuchszeit beobachtbar, dieser ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Abbildung 4.12(a) ist das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen $v_{2/1-C_4H_8}$ über der Versuchszeit bei 35 bar und 8 h^{-1} für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei allen Temperaturen sind mehr 2- als 1-Butene vorhanden, die Verhältnisse fallen jedoch unterschiedlich aus. Auffällig ist das Absinken von $v_{2/1-C_4H_8}$ zu Beginn des Experiments bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$, gegen Ende lagen die Buten Isomere in folgender Reihenfolge vor: cis-2-Buten > trans-2-Buten > 1-Buten. Für höhere Temperaturen wurden keine Änderungen des Verhältnisses von 2- zu 1-Buten während der Versuche beobachtet. Die jeweiligen Werte nehmen mit zunehmender Temperatur ab und liegen dabei in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht vor, siehe weiter unten (Abbildung 4.19). Für Temperaturen über $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich demnach für $v_{2/1-C_4H_8}$ folgende Reihenfolge: $120 \text{ }^\circ\text{C} > 160 \text{ }^\circ\text{C} > 200 \text{ }^\circ\text{C} > 240 \text{ }^\circ\text{C}$. Entgegen den Beobachtungen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ lagen die linearen Buten-Isomere, entsprechend ihrem thermodynamischen Gleichgewicht, wie folgt vor: trans-2-Buten > cis-2-Buten > 1-Buten.

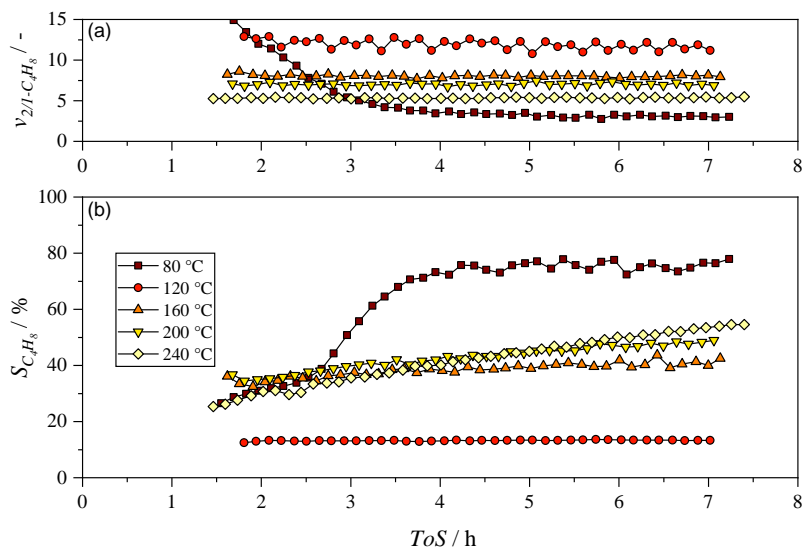


Abbildung 4.12: (a) Verlauf des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (b) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 35$ bar, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Abbildung 4.12(b) zeigt die per Online GC ermittelten Selektivitäten zur jeweiligen Buten-Fraktion. Bei 80 °C erfolgt ein gleichzeitiger Anstieg von $S_{C_4H_8}$ mit der Abnahme des zugehörigen Ethylen-Umsatzes. Ab ca. 4 h ToS ist ein nahezu konstanter Wert von ca. 75 % erkennbar. In dieser Messreihe wird bei 120 °C die niedrigste Buten-Selektivität erzielt, welche im Verlauf des Experiments einen konstanten Wert aufweist. Eine Temperatursteigerung auf 160 °C hat einen Anstieg von $S_{C_4H_8}$ auf ca. 40 % zur Folge. Bei 200 °C ist zu Beginn des Experiments kaum ein Unterschied zur erzielten Buten-Selektivität bei 160 °C feststellbar. Jedoch steigt $S_{C_4H_8}$ bei 200 °C mit zunehmender Versuchszeit leicht an, so dass gegen Ende ein höherer Wert als bei 160 °C erreicht wird. Bei einer erneuten Temperatursteigerung auf 240 °C ist zu Beginn eine niedrige Buten-Selektivität erkennbar, diese steigt aber mit zunehmender Versuchszeit an und verdoppelt ihren Wert am Ende.

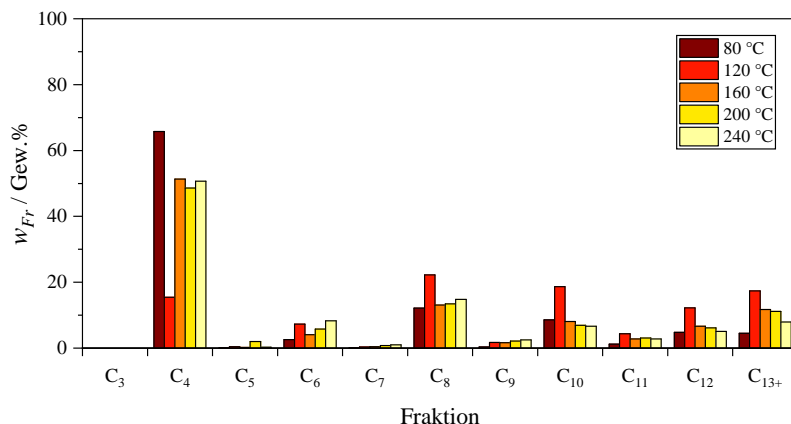


Abbildung 4.13: Kettenlängenverteilungen für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 35$ bar, $WHSV = 8$ h⁻¹.

Die final erhaltenen Kettenlängenverteilungen für Temperaturen von 80 bis 240 °C sind in Abbildung 4.13 zu sehen. Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen werden überwiegend Ketten mit einer geraden Anzahl an C-Atomen gebildet. Mit Ausnahme von 120 °C stellt die C₄-Fraktion das Hauptprodukt dar, bei 80 °C wird dabei der höchste C₄-Anteil erzielt. Für Temperaturen über 120 °C sind vergleichbare Werte für w_{C_4} zu erkennen, bei 120 °C werden insgesamt die meisten flüssigen Oligomere (C₅₊) produziert. Ähnlich zu den Screening-Experimenten (siehe Kapitel 4.2) fällt auch bei höheren Temperaturen der Anteil der C₆-Fraktion relativ gering aus. Insgesamt betrachtet, liegt der Kettenlängenschwerpunkt für Oligomere mit mehr als 5 C-Atomen immer bei den Octenen. Ab diesem Schwerpunkt nimmt der Anteil von Oligomeren, mit gerader Anzahl an C-Atomen, mit zunehmender Kettenlänge ab. Der hohe Anteil der C₁₃₊-Fraktion ist, wie bereits erläutert, der Zusammenfassung von höheren Oligomeren zu einer Fraktion geschuldet. Auffällig ist hier der geringe Wert von $w_{C_{13+}}$ bei 80 °C. Für Temperaturen über 120 °C sind hinsichtlich der erhaltenen Kettenlängenverteilungen nur geringe Temperatureinflüsse erkennbar, jedoch können die nachfolgenden Aussagen formuliert werden: Der Anteil der C₆- und der C₈-Fraktion nimmt mit steigender Temperatur leicht zu, der Anteil höherer Oligomere mit gerader Anzahl an C-Atomen nimmt hingegen ab. Hinsichtlich der KW mit ungerader C-Anzahl sind nur geringe

Einflüsse durch die Reaktortemperatur feststellbar, generell sind nur KW mit 9 und 11 C-Atomen in größerer Anzahl vorhanden.

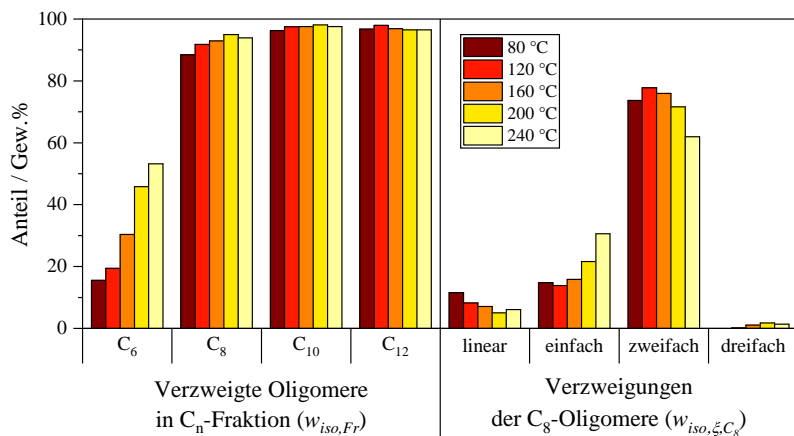


Abbildung 4.14: Strukturisomerenverteilungen für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 35$ bar, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Der Anteil an verzweigten Isomeren innerhalb der Hauptproduktfraktionen mit 6 und mehr C-Atomen ist in der linken Hälfte von Abbildung 4.14 für verschiedene Temperaturen bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar und $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$ abgebildet. Generell ist ein Anstieg von $w_{iso,Fr}$ mit zunehmender Temperatur erkennbar. Besonders ausgeprägt ist dieser bei der C₆-Fraktion. Im betrachteten Temperaturbereich kann der Anteil an Methylpentenen mehr als verdoppelt werden. Gegenüber der C₆-Fraktion ist, ähnlich wie bei den Screening-Experimenten, auch hier ein sprunghafter Anstieg von $w_{iso,Fr}$ bei der C₈-Fraktion zu erkennen. Weniger stark aber dennoch erkennbar fällt die Steigerung des Anteils verzweigter Octene infolge der Temperaturerhöhung aus. Bei den ohnehin hohen Werten von $w_{iso,Fr}$ für die C₁₀- und C₁₂-Fraktion ist hingegen ein nahezu konstantes Verhalten feststellbar.

Die Beschaffenheit der C₈-Fraktion zeigt hingegen ein komplexeres Verhalten. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen stellen zweifach verzweigte Octene die Mehrheit dar, gefolgt von einfach verzweigten und linearen Octenen. Dreifach verzweigte Octene treten weiterhin nur als Nebenprodukte auf. Eine Anhebung der Temperatur hat eine Abnahme des Anteils an zwei-

fach verzweigten und linearen Octenen zur Folge. Eine Ausnahme bildet hier der Anteil von zweifach verzweigten Octenen bei 80 °C. Der Anteil von einfach verzweigten Octenen steigt hingegen mit zunehmender Temperatur an. Eine Temperaturerhöhung zeigt kaum einen Einfluss auf den Anteil an Trimethylpentenen.

Der diskutierte Temperaturbereich wurde bei gleicher *WHSV* auch unter einem niedrigeren Ethylen-Partialdruck von 20 bar untersucht. Auf den Einfluss des verringerten Drucks wird gezielt in Kapitel 4.3.2 eingegangen, in diesem Kapitel sollen vorrangig die beobachteten Temperatureinflüsse beschrieben werden.

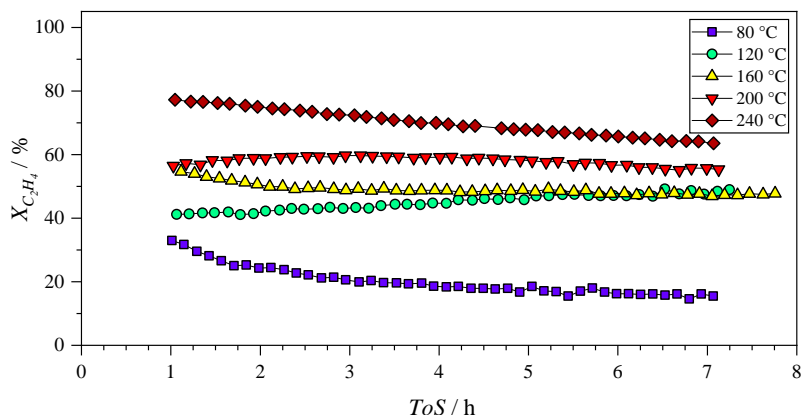


Abbildung 4.15: Verlauf des Ethylen-Umsatzes für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 20$ bar, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Abbildung 4.15 zeigt den Temperatureinfluss auf den Verlauf des Ethylen-Umsatzes bei $p_{C_2H_4} = 20$ bar und $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$. Bei diesem Ethylen-Partialdruck fallen die erzielten Umsätze insgesamt niedriger als bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar aus, zudem ist bei keiner Temperatur ein konstanter Verlauf zu beobachten. Auch hier ist zu Beginn des Experiments ein Rückgang von $X_{C_2H_4}$ bei 80 °C zu erkennen, welcher jedoch weniger stark ausgeprägt ist. Weiterhin ist der große Unterschied des erzielten Umsatzes bei 120 °C im Vergleich zu dem bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar gemessenen Verlauf auffällig. Gegenüber dem nahezu

vollständigen Ethylen-Umsatz beim höheren Ethylen-Partialdruck wird hier nur ein Umsatz von 40 % zu Beginn des Experiments beobachtet. Dieser nimmt mit fortschreitender Dauer des Versuchs geringfügig zu. Eine Steigerung auf 160 °C führt zunächst zu einer Zunahme des Umsatzes, dieser nimmt aber im Verlauf des Experiments leicht ab. Dadurch erreicht der Umsatz bei 160 °C gegen Ende des Versuchs einen wie im Fall von 120 °C vergleichbaren Wert. Bei 200 °C ist anfänglich kaum ein Unterschied zu 160 °C feststellbar, über die Versuchszeit ist zunächst ein Anstieg gefolgt von einem Rückgang beobachtbar. Dies führt dazu, dass im betrachteten Zeitraum, zu Beginn und am Ende des Experiments ein vergleichbar hoher Umsatz bei 200 °C erzielt wird. Eine nochmalige Temperatursteigerung hat erneut einen Anstieg des Umsatzes zur Folge. Ähnlich zum Versuch bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar ist auch hier bei 240 °C eine Abnahme von $X_{C_2H_4}$ mit zunehmender Versuchszeit festzustellen. Die negativen Steigungen beider Kurvenverläufe sind dabei vergleichbar.

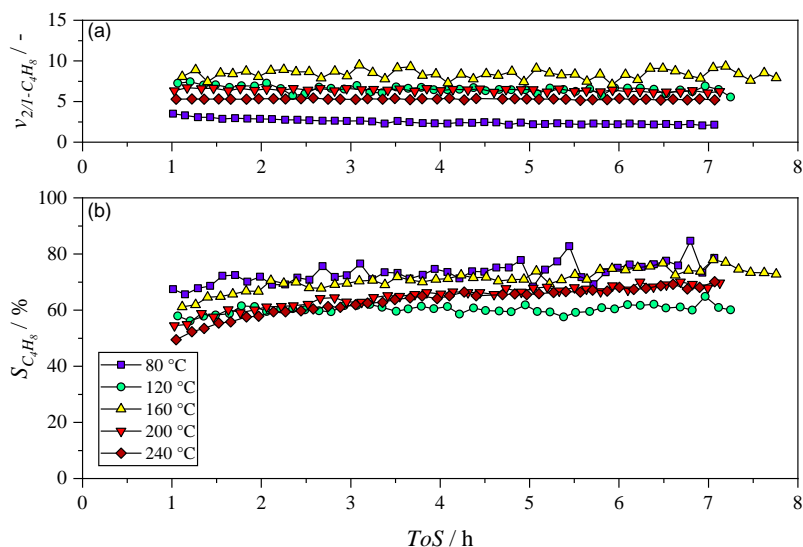


Abbildung 4.16: (a) Verlauf des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (b) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 20$ bar, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Die ermittelten Verhältnisse von 2- zu 1-Butenen für den untersuchten Temperaturbereich bei $p_{C_2H_4} = 20$ bar und $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$ sind in Abbildung 4.16(a) dargestellt. Bis auf die sehr geringe Abnahme zu Beginn bei 80°C zeigen alle Kurven einen konstanten Verlauf. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen wird bei 160°C das größte Verhältnis von 2- zu 1-Butenen erzielt. Darunter liegen die Ergebnisse bei 120 und 200°C , welche durchaus vergleichbare Werte aufweisen. Für 240°C wird nur ein geringfügig kleinerer Wert gemessen. Auch unter verringertem Ethylen-Partialdruck wird bei 80°C der geringste Wert von $v_{2/1-C_4H_8}$ erzielt. Bei diesem Ethylen-Partialdruck liegen die linearen Buten-Isomere erst ab 160°C nahe oder in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht vor, siehe Abbildung 4.19. Ab Temperaturen über 120°C liegen diese Isomere in folgender Reihenfolge vor: trans-2-Buten > cis-2-Buten > 1-Buten. Auch hier ist bei 80°C die gleiche Isomerenverteilung wie bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar vorzufinden: cis-2-Buten > trans-2-Buten > 1-Buten.

Im Vergleich zu den beobachteten Buten-Selektivitäten bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar sind bei einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar, bei gleicher $WHSV$, nur geringe Unterschiede feststellbar, wie in Abbildung 4.16(b) zu erkennen ist. Für 80 und 120°C sind nahezu konstante Verläufe zu beobachten. Die höchsten Buten-Selektivitäten werden bei 80 und 160°C erzielt. Bei Temperaturen ab 160°C kann über die Versuchszeit eine leichte Zunahme von $S_{C_4H_8}$ erkannt werden. Die Verläufe von 200 und 240°C sind dabei durchaus vergleichbar.

Die zugehörigen Kettenlängenverteilungen sind in Abbildung 4.17 veranschaulicht. Auch unter diesen Bedingungen stellt die C_4 -Fraktion das Hauptprodukt dar, generell ist jedoch eine niedrigere Produktion von flüssigen Reaktionsprodukten, im Vergleich zu $p_{C_2H_4} = 35$ bar, zu erkennen. Auffällig ist, dass bei 80°C die C_4 -Fraktion als einziges Produkt entsteht, die Buten-Selektivität jedoch nach Abbildung 4.16(b) lediglich ca. 75 % beträgt.

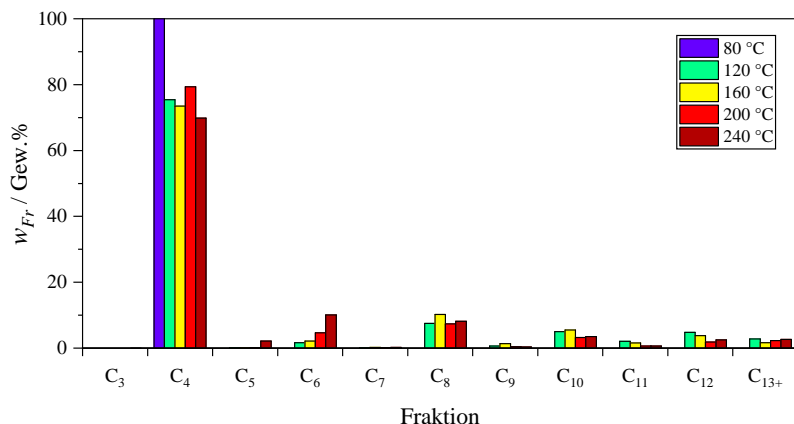


Abbildung 4.17: Kettenlängenverteilungen für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 20$ bar, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Diese Diskrepanz wird durch die Kombination von geringem $X_{C_2H_4}$ und hoher $S_{C_4H_8}$ verursacht. Auch bei sorgfältiger Versuchsdurchführung kann nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Mengen flüssiger Reaktionsprodukte in der Versuchsanlage zurückbleiben. Die niedrige Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten bei 80 °C führt dazu, dass deren Gewicht nicht bestimmt werden kann. Bei der Entleerung des Reaktors wurde zwar festgestellt, dass die Katalysatorschüttung mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm benetzt war, eine zielführende Gewichtsbestimmung war jedoch nicht möglich. Da somit bei der Berechnung von w_{Fr} nach den Gleichungen 3.10 und 3.11 die Masse m_{fl} mit dem Wert 0 eingeht, ergibt sich rein rechnerisch ein Gewichtsanteil von 100 % für die C₄-Fraktion. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass die Berechnung anderer Größen zur Versuchsauswertung von diesem Effekt nicht beeinflusst wird, siehe Abbildung 3.3. Dies erklärt auch, weshalb der C₄-Fraktion ein leicht höherer Gewichtsanteil über die Formel zu Kettenlängenverteilung berechnet werden kann, als es die Online gemessene Selektivität vermuten lässt.

Auch bei diesen Reaktionsbedingungen werden überwiegend Ketten mit gerader Anzahl an C-Atomen gebildet. Im Vergleich zu den Beobachtungen bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar ist ein wesentlich geringerer Anteil der C₁₃₊-Fraktion feststellbar. Im Allgemeinen sind keine großen Temperatureinflüsse erkennbar, einzig der hohe Anteil der C₅- und der C₆-Fraktion bei 240 °C hebt sich hervor.

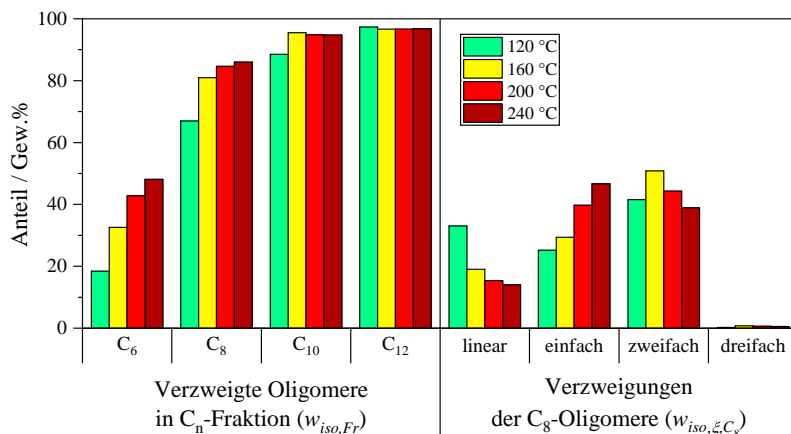


Abbildung 4.18: Strukturisomerenverteilungen für verschiedene Temperaturen. Weitere Reaktionsbedingungen: $p_{C_2H_4} = 20$ bar, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Auch bei einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar führt eine Temperaturerhöhung zu einer Zunahme des Anteils verzweigter Olefine, wie in Abbildung 4.18 in der linken Hälfte zu erkennen ist. Wie bereits erläutert, konnten keine Messdaten zur flüssigen Produktfraktion bei 80 °C erhoben werden, weshalb für diese Temperatur keine Isomerenverteilung angegeben werden kann. Erneut fällt die Steigerung von $w_{iso,Fr}$ infolge der Temperaturerhöhung besonders deutlich bei der C₆-Fraktion auf. Auch hier ist ein erheblicher Anstieg des Anteils verzweigter Isomere der C₈- gegenüber der C₆-Fraktion erkennbar. Ähnlich zu den vorherigen Beobachtungen zeichnen sich auch die C₁₀- und C₁₂-Fraktion durch einen hohen Anteil an verzweigten Oligomeren aus.

Bezüglich der Anteile von unterschiedlich verzweigten C₈-Oligomeren ist eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, wie bei den Versuchen mit $p_{C_2H_4} = 35$ bar zu erkennen. Der Anteil von zweifach verzweigten Octenen fällt jedoch insgesamt niedriger aus, das Maximum liegt hier bei 160 anstatt 120 °C. Bei 240 °C stellen erstmals die einfach verzweigten Octene die Mehrheit der C₈-Strukturisomere dar. Eine Temperaturabhängigkeit des Anteil an Trimethylpentenen ist auch hier nicht vorzufinden.

Diskussion der Ergebnisse

Die beobachtete Abnahme von $X_{C_2H_4}$ bei 80 °C, welche besonders stark bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar auftritt, deutet auf eine Deaktivierung des Katalysators hin. Verantwortlich dafür könnten langkettige Oligomere sein, welche bei dieser niedrigen Temperatur nicht mehr von der Katalysatoroberfläche desorbieren. In der Literatur wird mehrfach vermutet, dass die Bildung von langkettigen Oligomeren an den sauren Zentren des Katalysatorsystems abläuft. [83, 91, 107, 112, 117, 119]. Diese sauren Zentren könnten demzufolge durch Produktablagerungen im weiteren Verlauf eines Experiments nicht mehr zugänglich sein, was eine reduzierte Bildung von langkettigen Oligomeren zur Folge hätte. Die stark ansteigende Buten-Selektivität bei 80 °C und 35 bar unterstützt diese Vermutung, welche vom niedrigen Anteil der C_{13+} -Fraktion untermauert wird. Das mit fortschreitender Versuchszeit abnehmende Verhältnis der 2- zu 1-Butene bekräftigt ebenfalls diese Annahme. Es wurde beschrieben, dass die Doppelbindungsisomerisierung, des primär gebildeten 1-Butens, überwiegend an den sauren Zentren des Katalysatorsystems abläuft [108, 117]. Infolge einer Bedeckung der sauren Zentren dürfte die Doppelbindungsisomerisierung nur vermindert ablaufen und somit der Anteil an 2-Butenen absinken. Eine Abnahme von $v_{2/1-C_4H_8}$ mit zunehmender Versuchszeit infolge einer Deaktivierung der sauren Zentren konnte auch von Aid et al. beobachtet werden [116]. Bei einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar und somit geringerem Gesamtdruck, siehe Kapitel 3.2.3, ist die beobachtete Deaktivierung bei 80 °C weniger stark ausgeprägt. Unter diesen Bedingungen könnte die Bildung von langkettigen Oligomeren weniger begünstigt oder deren Desorption aufgrund des geringeren Gesamtdrucks erleichtert sein. In der Literatur werden niedrige Temperaturen mit hohen C_4 -Selektivitäten in Verbindung gebracht [107, 117, 126, 140, 141]. Ob dies durch eine etwaige Deaktivierung von bestimmten aktiven Zentren des Katalysators bedingt ist, wurde jedoch noch nicht detailliert untersucht.

Die bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar gemessenen Ethylen-Umsätze deuten darauf hin, dass zwei Temperaturregionen mit unterschiedlicher Aktivität existieren, Abbildung A.3.3.1 verdeutlicht dies. Da die dargestellten Punkte Messwerte bei $ToS = 4$ h repräsentieren, erscheint im Niedertemperaturbereich ($T \leq 160$ °C) ein Maximum bei 120 °C vorzuliegen. Heveling et al. beschrieben ein sehr ähnliches Temperaturverhalten des Ethylen-Umsatzes und konnten einen Beitrag von sauer katalysierten Reaktionen zum Produktspektrum des Hochtemperaturbereichs feststellen [110]. Ob das Verhalten des Umsatzes

im Niedertemperaturbereichs ebenfalls durch eine Katalysatordeaktivierung bedingt ist, geht aus dieser Veröffentlichung jedoch nicht hervor. Das Ansteigen von $X_{C_2H_4}$ bei Temperaturen über 160 °C könnte durch eine zusätzliche Umsetzung des Ethylens in sauer katalysierten Alkylierungsreaktionen hervorgerufen werden. Bei einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar ist eine hohe Aktivität im Niedertemperaturbereich jedoch nicht erkennbar, demnach begünstigt ein hoher Ethylen-Partialdruck bevorzugt die Katalysatoraktivität bei niedrigen Temperaturen.

Bei $p_{C_2H_4} = 20$ bar ist für Temperaturen von 120 bis 200 °C ein ungleiches Verhalten von $X_{C_2H_4}$ mit fortschreitender Versuchszeit zu erkennen. Dies kann durch viele Effekte hervorgerufen werden. Ein Anstieg des Umsatzes deutet in der Regel darauf hin, dass die katalytisch aktive Phase erst im Laufe des Experiments gebildet wird. Eine Abnahme weist dagegen auf eine Deaktivierung hin. Mit den vorhandenen Versuchsdaten kann das beobachtete Verhalten jedoch nicht weiter aufgeklärt werden. Bei einem Ethylen-Partialdruck von 35 bar ist dieses Verhalten der Ethylen-Umsätze, bei gleicher Temperatur, jedoch nicht zu beobachten. Der höhere Umsatz infolge des gesteigerten Partialdrucks könnte die auftretenden Phänomene verschleiern.

Unabhängig vom Ethylen-Partialdruck kann eine Deaktivierung des Katalysatorsystems bei 240 °C festgestellt werden. Die ansteigenden Buten-Selektivitäten deuten auch hier darauf hin, dass dies, ähnlich zur Deaktivierung bei 80 °C, durch Produktablagerungen auf der Katalysatoroberfläche verursacht sein könnte. Aufgrund der höheren Temperatur sollten dafür Oligomere mit einem deutlich höheren Molekulargewicht verantwortlich sein. Baker et al. zeigten, dass bereits nach wenigen Stunden Oligomere mit 20 und mehr C-Atomen in den Katalysatorporen vorzufinden sind [146]. Die Versuche wurden jedoch bei niedrigeren Temperaturen, höherer Verweilzeit aber bei vergleichbarem Druck durchgeführt. Eine ansteigende Buten-Selektivität ist auch bei 200 °C und 35 bar zu erkennen, was ebenfalls auf eine Bedeckung der sauren Zentren durch langkettige Oligomere hindeutet. Der erzielte Umsatz bleibt jedoch annähernd konstant. Möglich wäre dies nur wenn die Ni-Spezies, welche für die initiale Umsetzung des Ethylens verantwortlich ist, nicht von den gebildeten langkettigen Oligomeren bedeckt würde. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 lassen die Vermutung zu, dass die Ni-Spezies die Poren des Katalysatormaterials zum Teil verstopft und somit in Außenflächennähe vorliegen sollte. Die sauren Zentren hingegen könnten gleichmäßig auf der äußeren und inneren Oberfläche verteilt sein. Langkettige Oligomere könnten daher zuerst die Poren verstopfen und somit einen Teil der sauren Zentren unzugänglich machen, während die

Nickel-Spezies zunächst nicht davon betroffen ist.

Das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtsverhältnisses von 2- zu 1-Butenen deutet daraufhin, dass die Doppelbindungsisomerisierung der Butene im Vergleich zu deren Weiterreaktion schneller abläuft. Bei $p_{C_2H_4} = 20$ bar ist jedoch eine höhere Temperatur für das Erreichen des Gleichgewichtes erforderlich. Dies könnte durch den geringeren Partialdruck der Buten-Isomere, bedingt durch die niedrigeren Ethylen-Umsätze, bei diesen Reaktionsbedingungen verursacht sein.

Für $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $p_{C_2H_4} = 35$ bar ist die bisher geringste C_4 -Selektivität zu beobachten. Die zugehörige Kettenlängenverteilung weist einen hohen Anteil an flüssigen Oligomeren auf. Demnach wird unter diesen Bedingungen die Kettenfortpflanzung der Butene stark begünstigt. In der Literatur wird höheren Temperaturen eine erhöhte Produktion von langkettigen Oligomeren zugeordnet, siehe Kapitel 2.3.3. Bei den vorliegenden Versuchsergebnissen ist dies jedoch nicht festzustellen. Ab $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann dagegen ein leichter Anstieg von SC_{4H_8} mit zunehmender Versuchszeit beobachtet werden. Dies könnte bedeuten, dass bereits bei diesen Temperaturen eine Deaktivierung der BSZ stattfindet, welche für die Weiterreaktion der Butene zu höheren Oligomeren verantwortlich sind. Dennoch stellt die C_8 -Fraktion meist den Schwerpunkt der Kettenlängenverteilung der höheren Olefine dar, was die Annahme bekräftigt, dass die Buten-Dimerisierung wesentlich zur Bildung der höheren Olefine beiträgt.

Der größer werdende Anteil von verzweigten Oligomeren mit zunehmender Temperatur deutet auf eine Begünstigung von sauer katalysierten Kettenaufbaureaktionen hin. Besonders bei der C_6 -Fraktion ist dies deutlich, was hauptsächlich auf einen höheren Anteil von 3-Methylpentenen zurückzuführen ist. Daneben tritt auch 2-Methylpenten auf, dieses Strukturisomer liegt jedoch, besonders bei niedrigen Temperaturen, in deutlich geringeren Konzentrationen als 3-Methylpenten vor, siehe Tabelle A.3.3.1 im Anhang. Daher wäre es möglich, dass dieses Hexen-Isomer über eine Typ A Skelettisomerisierung (siehe Abbildung 2.12) aus 3-Methylpenten gebildet wird. Wie bereits in Kapitel 4.2 herausgearbeitet, ist die Bildung von Methylpentenen über Nickel als auch sauer katalysierte Reaktionspfade denkbar. Für 3-Methylpenten postulierten Andrei et al., dass diese Spezies über einen Metallacycle-Mechanismus an der Ni-Komponente gebildet wird [126]. Neueste Arbeiten bezüglich des Ni-katalysierten Reaktionsmechanismus kommen jedoch zum Ergebnis, dass ein Metallacycle-Mechanismus als unwahrscheinlich gilt, siehe Kapitel 2.3.2. Der Ursprung von 3-Methylpenten bleibt daher zunächst ungeklärt, jedoch

scheinen hohe Temperaturen den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zu begünstigen. In Kapitel 4.5.1 soll anhand weiterer Experimente die Bildung verzweigter Hexene diskutiert werden.

Insgesamt betrachtet steigt die Anzahl verzweigter Oligomere mit zunehmender Temperatur an. Insofern ist die gleichzeitige Abnahme des Anteils an zweifach verzweigten Octenen auffällig. Aufgrund der bisher herausgearbeiteten Erkenntnisse ist es sehr wahrscheinlich, dass die verzweigten Octene überwiegend durch die sauer katalysierte Buten-Dimerisierung gebildet werden. Infolge der Temperaturerhöhung werden aufgrund des sinkenden $v_{2/1-C_4H_8}$ Gleichgewichtes vermehrt 1-Butene gebildet. Gemäß den Prinzipien der Carbeniumion-Chemie würde dies zu einer vermehrten Bildung von Methylheptenen führen. In Kapitel 2.3.2 ist diese Reaktion mit den entsprechenden Markownikow-Produkten in Abbildung 2.11 veranschaulicht.

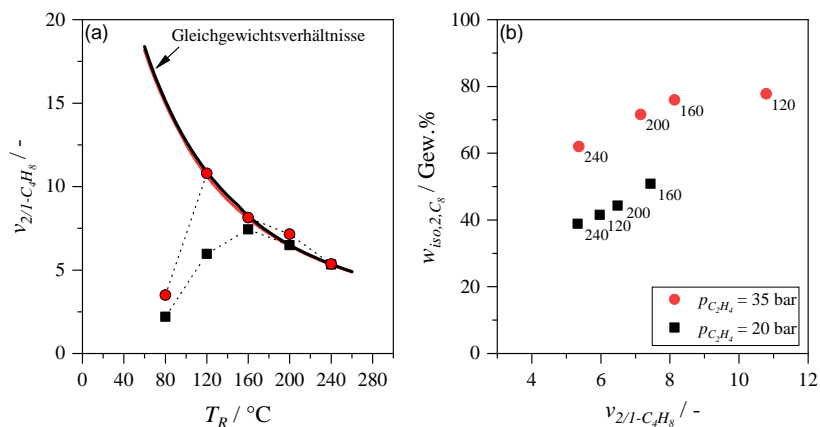


Abbildung 4.19: Diagramm (a) zeigt das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen für verschiedene Temperaturen und Drücke. Die Punkte markieren die im Experiment gemessenen Werte bei $T_{OS} = 5$ h, die vollen Linien in den korrespondierenden Farben geben die zugehörigen (in Aspen simulierte) Gleichgewichtsverhältnisse wieder. Diagramm (b) zeigt den Anteil von zweifach verzweigten C_8 -Oligomeren in Abhängigkeit des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses. Die Zahlenwerte unterhalb der Punkte geben die zugehörige Reaktionstemperatur in $^\circ C$ wieder. Sonstige Reaktionsbedingungen: $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$.

Um festzustellen ob der Anteil von 2-Butenen mit dem Anteil an zweifach verzweigten Octenen korreliert, wurde in Abbildung 4.19(a) der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das 2- zu 1-Buten-Verhältnis und in Abbildung 4.19(b) der Anteil an zweifach verzweigten Octenen $w_{iso,2,C_8}$ in Abhängigkeit dieses Verhältnisses dargestellt. Die Katalysatordeaktivierung bei 80 °C und $p_{C_2H_4} = 35$ bar führte zu einer sehr starken Änderung des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses, weshalb keine Darstellung dieser Reaktionsbedingungen in (b) erfolgte. Bei gleicher Temperatur aber einem niedrigeren Ethylen-Partialdruck von 20 bar wurden keine flüssigen Oligomere gebildet, weshalb auch zu diesen Reaktionsparametern kein Eintrag im Diagramm zu finden ist. Wie bereits herausgearbeitet, liegen bei Temperaturen ab 120 bzw. 160 °C die Butene in der Nähe ihres thermodynamischen GGW vor, was dazu führt, dass bei höheren Temperaturen vermehrt 1-Butene gebildet werden. So liegt bei 35 bar und 120 °C das höchste 2- zu 1-Buten-Verhältnis vor, welches mit steigender Temperatur abnimmt. Bei $p_{C_2H_4} = 20$ bar hingegen wird erst für 160 °C der höchste Wert von $v_{2/1-C_4H_8}$ erzielt, da bei niedrigeren Temperaturen das GGW noch nicht erreicht wird. Für die beobachtete Abnahme von $v_{2/1-C_4H_8}$ ergibt sich dadurch keine geordnete Temperaturreihenfolge, das 2- zu 1-Buten Verhältnis nimmt mit folgenden Temperaturen ab: 160 °C > 200 °C > 120 °C > 240 °C.

Wie aus 4.19(b) ersichtlich ist, nimmt der Anteil an zweifach verzweigten Octenen mit steigendem 2- zu 1-Buten-Verhältnis, und dadurch mit der jeweiligen Temperaturreihenfolge, zu. Mit Ausnahme von 120 °C bei 35 bar scheint dabei ein fast linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen zu bestehen. Die nur geringe beobachtete Steigerung von $w_{iso,2,C_8}$ beim Wechsel von 160 nach 120 °C könnte durch Deaktivierungsvorgänge am Katalysator verursacht sein, welche jedoch mit den bisher vorhandenen Ergebnissen nicht weiter aufgeklärt werden können. Der allgemein höhere Anteil an zweifach verzweigten Octenen bei einem Ethylen-Partialdruck von 35 bar kann darauf zurückzuführen sein, dass die Buten-Dimerisierung durch höhere Drücke begünstigt wird. Die Auswirkungen des Drucks werden gezielt in Kapitel 4.3.2 diskutiert. Diagramm 4.19 zeigt somit, dass eine Korrelation zwischen dem 2- zu 1-Buten-Verhältnis und dem Anteil an zweifach verzweigten Octenen vorliegt. Die diskutierten Sachverhalte untermauern somit die Annahme, dass die Dimerisierung der Butene erheblich zur Bildung der C_8 -Fraktion beiträgt und das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen entscheidend für die Bildung zweifach verzweigter Octene ist.

4.3.2 Druck

In diesem Kapitel soll der Druckeinfluss auf die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung untersucht werden. Sofern nicht spezifisch angegeben, wurden alle Versuche im Rahmen dieser Arbeit mit einem y_{Ar} von 10 Vol. % durchgeführt, eine Erhöhung des Ethylen-Partialdrucks entspricht daher auch einer Erhöhung des Gesamtdrucks.

Zusätzlich zu den hier gezeigten Ergebnissen sind noch weitere experimentelle Daten im Anhang A.3.3.1 dargestellt, diese beschreiben den Druckeinfluss für $T_R = 120\text{ °C}$ bei $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$. Anhand dieser Ergebnisse ergeben sich jedoch die gleichen Schlussfolgerungen. Die Ergebnisse tragen somit nicht zu einem weiteren Erkenntnisgewinn bei, weshalb auf deren ausführliche Diskussion verzichtet wird.

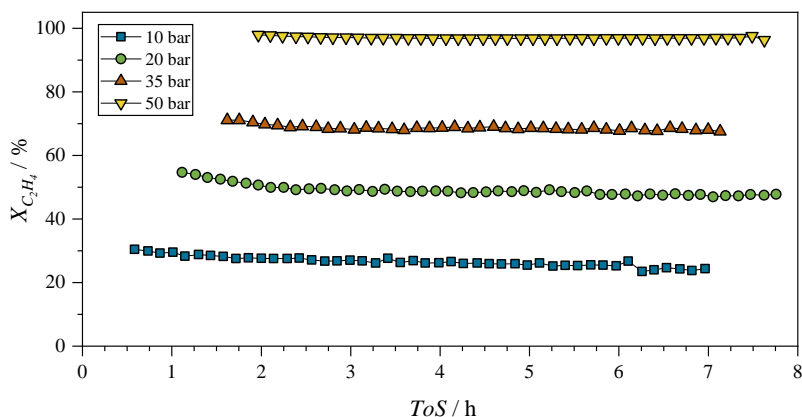


Abbildung 4.20: Verlauf des Ethylen-Umsatzes für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160\text{ °C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

Bei niedrigen Drücken ist eine Erfassung der gasförmigen Reaktionsprodukte bereits zu einem früheren Zeitpunkt, als bei Experimenten unter hohem Druck, möglich. Da bei niedrigen Drücken die Volumenströme im Reaktor entsprechend größer ausfallen, wird zur Verdrängung des, bei Versuchsbeginn im Reaktor vorhandenen, Argonvolumens weniger Zeit benötigt. Abbildung 4.20

zeigt den Einfluss des Ethylen-Partialdrucks auf den Ethylen-Umsatz bei 160 °C und einer $WHSV$ von 8 h^{-1} . Eine Steigerung von $X_{C_2H_4}$ mit zunehmendem Druck ist eindeutig erkennbar. Bis zu einem Druck von 35 bar kann zu Beginn der Versuche ein leichter Rückgang des Ethylen-Umsatzes erkannt werden, im weiteren Verlauf bleibt dieser jedoch nahezu konstant. Bei 50 bar wird ein Ethylen-Umsatz von über 99 % erreicht.

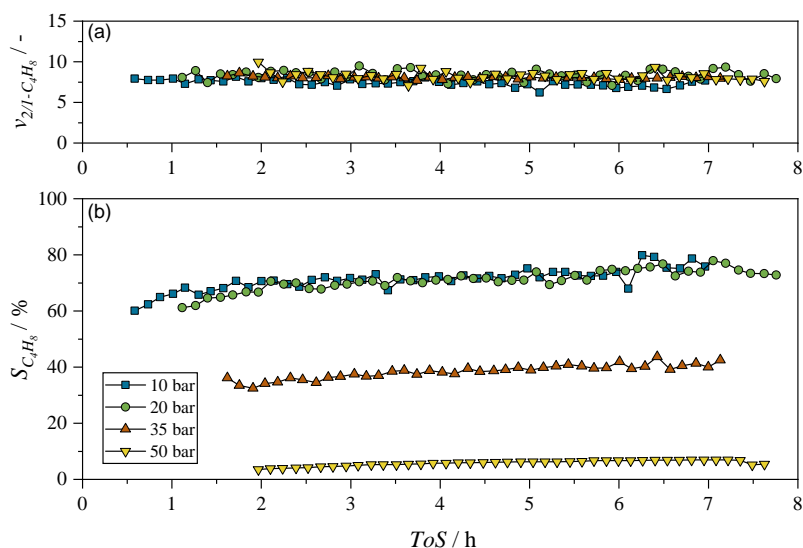


Abbildung 4.21: (a) Verlauf des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (b) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160\text{ °C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

Bei einer Temperatur von 160 °C und einer $WHSV$ von 8 h^{-1} zeigt der Druck keinen Einfluss auf das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen, wie in Abbildung 4.21(a) zu erkennen ist. Die jeweiligen Werte entsprechen dabei dem thermodynamischen Gleichgewicht, welches kaum einem Druckeinfluss unterliegt, siehe dazu Abbildung 4.19.

Die zugehörigen Buten-Selektivitäten sind in Abbildung 4.21(b) dargestellt. Bei Ethylen-Partialdrücken von 10 und 20 bar ist nahezu kein Unterschied feststellbar. Für höhere Drücke hingegen kann eine Reduzierung von $S_{C_4H_8}$ mit

zunehmendem Ethylen-Partialdruck beobachtet werden. Ein Druck von 50 bar führt zu einer sehr niedrigen Buten-Selektivität, gegen Ende des Experiments weist diese nur ca. 8 % auf. Unabhängig vom Druck kann bei allen Versuchen eine leichte Zunahme von SC_4H_8 mit steigender ToS erkannt werden.

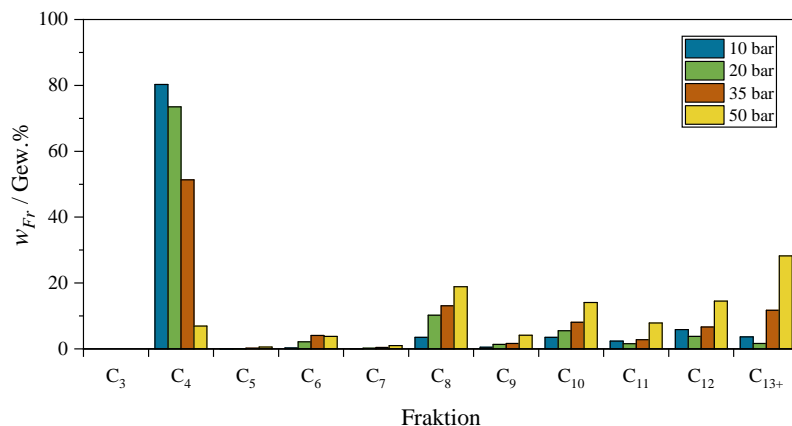


Abbildung 4.22: Kettenlängenverteilungen für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160\text{ °C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

Der Einfluss des Ethylen-Partialdrucks auf die erhaltenen Kettenlängenverteilungen ist in Abbildung 4.22 veranschaulicht. Im Gegensatz zur Variation der Temperatur zeigt eine Änderung von $p_{C_2H_4}$ einen großen Einfluss auf die Verteilung der Reaktionsprodukte. Die geringen Abweichungen von w_{C_4} gegenüber den zugehörigen und gleich hohen Werten von SC_4H_8 , bei Ethylen-Partialdrücken von 10 und 20 bar, können durch die geringen Flüssigkeitsausbeuten bedingt sein. Wie bereits erläutert, ist es möglich, dass trotz sorgfältiger Versuchsdurchführung, nicht alle flüssigen Oligomere bei der Gewichtsbestimmung am Ende eines Experiments erfasst werden, was zu einem höheren Wert von w_{C_4} gegenüber SC_4H_8 führen kann. Generell führt eine Druckerhöhung zu einer Verringerung des C₄-Anteils und damit zu einem höheren Anteil an flüssigen Reaktionsprodukten. Dies ist besonders beim Wechsel von $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$ auf 50 bar gut zu erkennen, bei 50 bar stellt die C₄-Fraktion nicht mehr das Hauptprodukt dar. Auch unter diesen Bedingungen ist der Anteil der C₆-Fraktion auffallend niedrig, zudem scheint diese einem relativ geringen

Druckeinfluss zu unterliegen. Bei Ethylen-Partialdrücken bis zu 35 bar stellt die C_8 -Fraktion weiterhin den Schwerpunkt der flüssigen Reaktionsprodukte dar. Infolge der Druckerhöhung wächst der Anteil der C_{13+} -Fraktion stark an, bis diese bei $p_{C_2H_4} = 50$ bar die Hauptproduktfraktion darstellt. Ketten mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen sind auch unter diesen Bedingungen nur in geringer Anzahl vorhanden, hohe Drücke scheinen jedoch deren Bildung zu begünstigen. Dies betrifft jedoch hauptsächlich nur die C_9 - und C_{11} -Fraktion, wohingegen die C_{11} -Fraktion bei einem Ethylen-Partialdruck von 50 bar einen höheren Anteil einnimmt, im Vergleich zur zugehörigen C_4 - oder C_6 -Fraktion. Pentene und Heptene sind hingegen auch bei hohen Drücken nur in Spuren vorhanden.

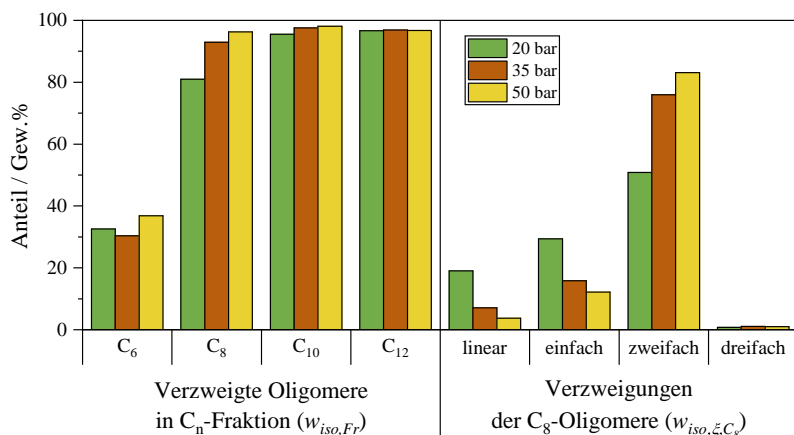


Abbildung 4.23: Strukturisomerenverteilungen für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160$ °C, $WHSV = 8$ h⁻¹.

Abbildung 4.23 zeigt den Einfluss des Ethylen-Partialdrucks auf die strukturelle Beschaffenheit der Oligomere, für $p_{C_2H_4} = 10$ bar konnten jedoch aufgrund der geringen Flüssigkeitsausbeute keine Daten zur Isomerenverteilung erhoben werden. Im Hinblick auf den Anteil an Methylpentenen kann kein eindeutiger Trend identifiziert werden, die Werte selbst liegen zudem nahe beieinander. Auch bei einer Reaktortemperatur von 120 °C, siehe Abbildung A.3.3.5 im Anhang, ist nahezu kein Einfluss des Drucks auf den Anteil verzweigter Oligomere in der C_6 -Fraktion zu beobachten. Der oft beschriebene sprunghafte

Anstieg von verzweigten Oligomeren der C₈- gegenüber der C₆-Fraktion ist auch hier deutlich erkennbar. Bei der C₈-Fraktion ist ein Anstieg von $w_{iso,Fr}$ mit zunehmendem Druck erkennbar, hingegen zeigen die C₁₀- und C₁₂-Fraktionen einen konstant hohen Anteil an verzweigten Oligomeren.

Infolge der Druckerhöhung steigt der Anteil an zweifach verzweigten Octenen an, insgesamt kann deren Anteil von 50 auf nahezu 82 Gew.% erhöht werden. Der Anteil an linearen und einfach verzweigten Octenen nimmt hingegen ab. Trimethylpentene treten weiterhin nur als Nebenprodukte auf, ein Druckeinfluss auf deren Anteil ist nicht erkennbar.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zunahme von $X_{C_2H_4}$ mit steigendem Druck war zu erwarten, da der höhere Ethylen-Partialdruck die initiale Umsetzung des Ethylens beschleunigen sollte. Die Lage des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses nahe am thermodynamischen Gleichgewicht deutet daraufhin, dass auch bei niedrigen Drücken die Doppelbindungsisomerisierung der Butene schneller als deren Weiterreaktion abläuft. Anhand der Kettenlängenverteilungen kann erkannt werden, dass mit zunehmendem Druck das Kettenwachstum stark begünstigt wird. Der geringer werdende Anteil der C₄-Fraktion untermauert die Annahme, dass die Butene zum Aufbau der langkettigen Oligomere beitragen.

Ähnlich zu den Beobachtungen der vorherigen Experimente weist die C₆-Fraktion einen relativ niedrigen Anteil auf. In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass dies entweder durch ihre schnelle Weiterreaktion oder durch ihre geringe Bildung verursacht sein könnte. Eine Druckänderung führt jedenfalls nicht zu einer signifikanten Änderung des Gewichtsanteils der Hexene.

Der Anteil von Kohlenwasserstoffen mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen nimmt mit steigendem Druck zu. Dies könnte auf eine Begünstigung von Crackreaktionen zurückzuführen sein. Bemerkenswert ist jedoch dabei, dass eine Druckerhöhung diese Reaktionen stärker als eine Temperaturerhöhung zu begünstigen scheint, was aus einem Vergleich der Abbildungen 4.13 und 4.22 hervorgeht. Eine Erklärung hierfür wäre, dass infolge des gesteigerten Drucks wesentlich mehr langkettige Oligomere für die Crackreaktionen zur Verfügung stehen. Dies ist insofern vorteilhaft, da für Crackreaktionen die Reaktionsrate mit der Kettenlänge der Edukte zunimmt [139]. Besonders bei $p_{C_2H_4} = 50$ bar wird die Bildung langkettiger Oligomere begünstigt, hier sind auch die

größten Anteile von Kohlenwasserstoffen mit ungerader Anzahl an C-Atomen zu beobachten. Der geringe Anteil an kurzkettigen KW mit ungerader Anzahl an C-Atomen ($C \leq 7$) könnte durch ihre schnelle Weiterreaktion verursacht sein. Es wäre jedoch auch denkbar, dass nur sehr lange KW aufgespalten und dadurch hauptsächlich Crackprodukte mit mehr als 7 C-Atomen erhalten werden.

Nahezu kein Einfluss des Drucks ist auf den Anteil an verzweigten Hexenen zu beobachten. Dies kann bedeuten, dass die Bildung von linearen und verzweigten Hexenen, bei gleicher Temperatur, gleichermaßen vom Druck beeinflusst wird. Die Diskussion der erhaltenen Kettenlängenverteilungen erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Buten-Dimerisierung durch hohe Drücke begünstigt wird. In den vorherigen Kapiteln konnte herausgearbeitet werden, dass es sich dabei überwiegend um sauer katalysierte Reaktionen handeln sollte. Der sinkende Anteil an linearen Octenen deutet daraufhin, dass diese Reaktionen mit zunehmendem Druck begünstigt werden. Es erscheint daher zunächst nicht plausibel, dass der Anteil an zweifach verzweigten Octenen ansteigt während der Anteil von einfach verzweigten abnimmt. Die in Kapitel 4.3.1 erarbeitete These zur sauer katalysierten Buten-Dimerisierung kann diesen Sachverhalt jedoch erklären. Aufgrund des hohen 2- zu 1-Buten-Verhältnisses ist davon auszugehen, dass überproportional mehr zweifach als einfach verzweigte Octene gebildet werden. Aufgrund der zusätzlich umgesetzten Butene resultiert dies in einem sinkenden Anteil von einfach verzweigten Octenen, während der Anteil von zweifach verzweigten zunimmt.

4.3.3 Verweilzeit

Zur Beschreibung der pro Zeiteinheit in den Reaktor einströmenden Eduktmenge wird in dieser Arbeit die *WHSV*, siehe Gleichung 3.1, herangezogen. Sie beschreibt den Massenstrom an Ethylen bezogen auf die eingesetzte Katalysatormasse. Bei gleichbleibender Katalysatormasse und Reaktorgeometrie kann diese prinzipiell als Kehrwert der Verweilzeit verstanden werden. Eine höhere *WHSV* entspricht demnach einer kürzeren Verweilzeit und umgekehrt. Zusätzlich zu den hier gezeigten Ergebnissen sind noch weitere experimentelle Daten im Anhang A.3.3.2 dargestellt, welche den Einfluss der Verweilzeit bei $T_R = 120\text{ °C}$ und $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$ beschreiben. Aufgrund des gesteigerten Drucks zeigen diese Ergebnisse die Auswirkungen der Verweilzeitänderung bei

einer stärker begünstigten Kettenfortpflanzung. Nicht alle dieser Versuchsreihe zugehörigen Diagramme tragen jedoch zu einem weiteren Erkenntnisgewinn bei. Anstelle einer ausführlichen Diskussion wird deshalb in der folgenden Ergebnisbeschreibung nur auf einzelne Abbildungen verwiesen.

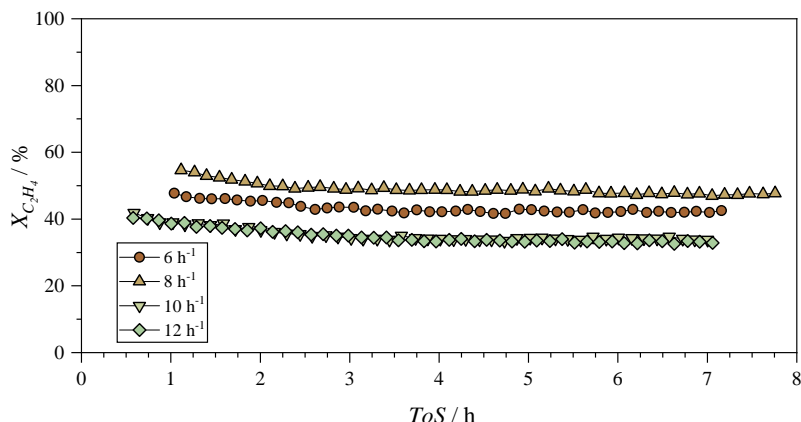


Abbildung 4.24: Verlauf des Ethylen-Umsatzes für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$.

Abbildung 4.24 beschreibt den Einfluss der *WHSV* auf den Ethylen-Umsatz bei 160 °C und $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$. Bei allen Umsatzkurven ist zu Beginn ein leichter Rückgang erkennbar, gegen Ende kann jedoch ein konstanter Wert von $X_{C_2H_4}$ festgestellt werden. Infolge der Verweilzeitänderung ist kein eindeutiger Trend des erzielten Ethylen-Umsatzes beobachtbar. Für die längste Verweilzeit, entsprechend $WHSV = 6\text{ h}^{-1}$, wird ein Umsatz von ca. 42 % erzielt. Eine Reduzierung der Verweilzeit, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$, resultiert zunächst in einer geringfügigen Steigerung des Umsatzes auf ca. 48 %. Wird die Verweilzeit weiter verringert ist jedoch ein absinken von $X_{C_2H_4}$ zu beobachten, wobei ein geringerer Wert als bei $WHSV = 6\text{ h}^{-1}$ erzielt wird. Zwischen den erzielten Umsätzen bei $WHSV = 10$ und 12 h^{-1} ist dabei kaum ein Unterschied festzustellen. Der Einfluss der Verweilzeit auf den Ethylen-Umsatz bei 120 °C und $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$ ist in Abbildung A.3.3.6 dargestellt. Bei den untersuchten Bedingungen wird ein nahezu vollständiger Umsatz des Ethylens erzielt, die initiale Dimerisierungsreaktion scheint demnach im untersuchten Parameterbereich

vergleichsweise schnell abzulaufen. Die Formulierung weiterer Aussagen über die Abhängigkeit von $X_{C_2H_4}$ von der Verweilzeit ist aufgrund dessen nicht möglich.

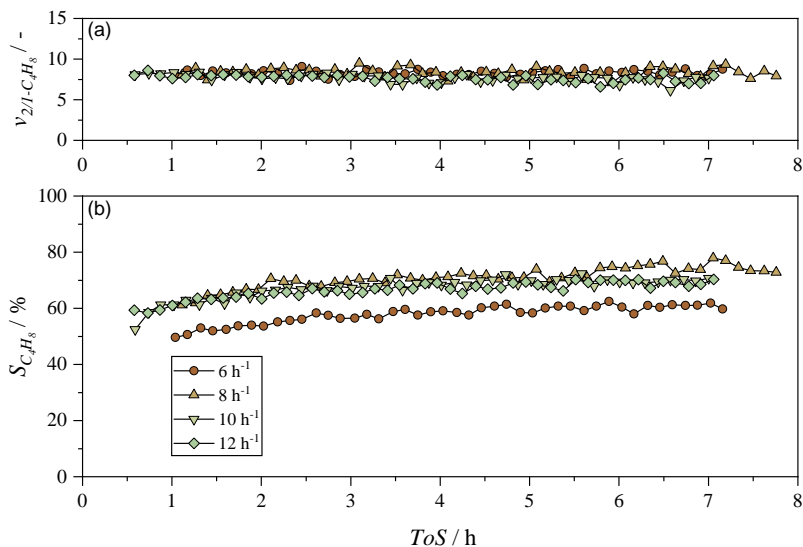


Abbildung 4.25: (a) Verlauf des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (b) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160$ °C, $p_{C_2H_4} = 20$ bar.

In Abbildung 4.25(a) sind die 2- zu 1-Buten-Verhältnisse für verschiedene Werte der $WHSV$ bei 160 °C und einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar dargestellt. Auch unter diesen Bedingungen liegen die jeweiligen Werte für $v_{2/1-C_4H_8}$ nahe am thermodynamischen Gleichgewicht. Dies ist auch bei 120 °C und $p_{C_2H_4} = 35$ bar für den untersuchten Verweilzeitbereich zu beobachten, siehe Abbildung A.3.3.7(a).

Die Auswirkungen der Verweilzeitänderung auf die Buten-Selektivität bei 160 °C und $p_{C_2H_4} = 20$ bar sind in Abbildung 4.25(b) veranschaulicht. Unabhängig von der $WHSV$ ist mit zunehmender ToS ein leichter Anstieg von $S_{C_4H_8}$ zu erkennen. Eine Erhöhung der $WHSV$ von 6 auf 8 h^{-1} führt zu einer leichten Anhebung von $S_{C_4H_8}$. Weitere Steigerungen führen jedoch zu

keinem beobachtbaren Effekt. Bei einem höheren Ethylen-Partialdruck hingegen ist eine schrittweise Steigerung der Buten-Selektivität erkennbar, wie in Abbildung A.3.3.7(b) zu sehen ist. Aufgrund des höheren $p_{C_2H_4}$ wird unter diesen Bedingungen die Kettenfortpflanzung stärker begünstigt, weshalb die Buten-Selektivitäten insgesamt niedriger ausfallen. Zudem wurden längere Verweilzeiten bei diesen Bedingungen untersucht.

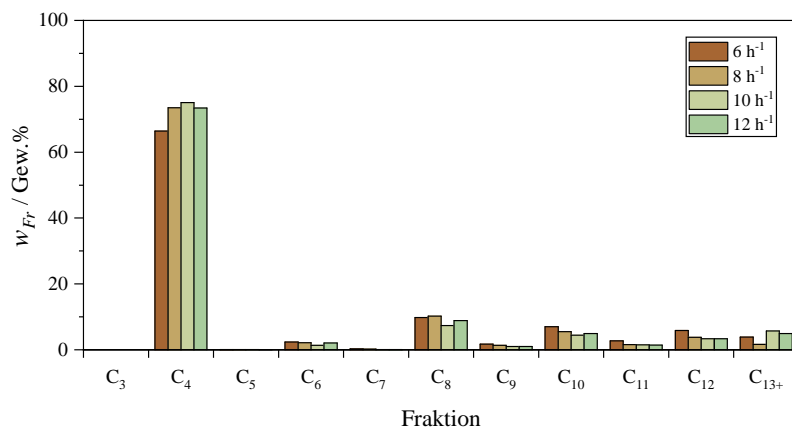


Abbildung 4.26: Kettenlängenverteilungen für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$.

In Abbildung 4.26 ist erkennbar, dass bei 160 °C und $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$ die Verweilzeit keinen signifikanten Einfluss auf die Kettenlängenverteilung ausübt. Bei 120 °C und $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$ ist die Kettenfortpflanzung hingegen stärker ausgeprägt, wie anhand der niedrigeren C₄-Anteile in Abbildung A.3.3.8 zu erkennen ist. Unter diesen Bedingungen führt eine längere Verweilzeit, also eine geringere *WHSV*, zu einer erhöhten Produktion von langkettigen Oligomeren. Gut erkennbar ist dies am steigenden Anteil der C₁₃₊-Fraktion während die Anteile kurzketziger Oligomere, besonders der C₆- und C₈-Fraktion, abnimmt.

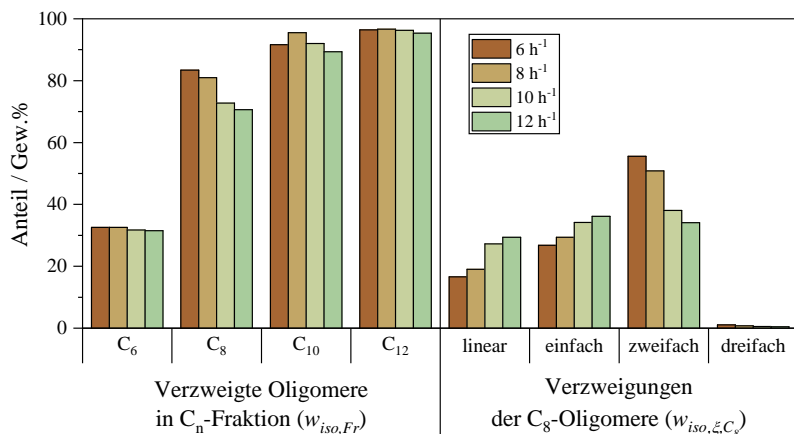


Abbildung 4.27: Strukturisomerenverteilungen für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 160\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$.

Der Einfluss der Verweilzeit auf die strukturelle Beschaffenheit der Reaktionsprodukte bei 160 °C und einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar ist in Abbildung 4.27 veranschaulicht. Unter diesen Bedingungen kann keine Änderung des Anteils verzweigter C₆-Oligomere erkannt werden. Hingegen ist für höhere Oligomere, besonders bei den Octenen, eine Reduzierung von $w_{iso,Fr}$ mit sinkender Verweilzeit zu beobachten. Deutlich erkennbar ist, dass dabei der Anteil an zweifach verzweigten C₈-Oligomeren von 55 auf 34 Gew.% reduziert wird. Parallel dazu steigt der Anteil von linearen und einfach verzweigten C₈-Oligomeren an.

Abbildung A.3.3.9 zeigt, dass dieses Verhalten auch bei 120 °C und $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$ zu beobachten ist. Die Reduzierung des Anteils zweifach verzweigter Octene fällt im untersuchten Verweilzeitbereich jedoch weniger drastisch aus. Entgegen den Beobachtungen bei 160 °C und $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$ (Abbildung 4.27) ist eine Verringerung des Anteils verzweigter C₆-Oligomere zu erkennen.

Diskussion der Ergebnisse

Der leichte Rückgang des Ethylen-Umsatzes bei $p_{C_2H_4} = 20$ bar und 160°C wurde bereits in Kapitel 4.3.1 erwähnt und kann mit den vorhandenen Daten nicht weiter aufgeklärt werden. Die in Abbildung 4.24 dargestellten Versuche zeigen jedoch, dass das beobachtete Phänomen unabhängig von der Verweilzeit auftritt. Ungewöhnlich ist der gesteigerte Umsatz infolge der Erhöhung der *WHSV* von 6 auf 8 h^{-1} . Dagegen ist der darauffolgende Rückgang von $X_{C_2H_4}$ bei einer weiteren Steigerung der *WHSV* typisch für den Einfluss der Verweilzeit. Aufgrund der kürzeren Verweilzeit besteht für die Ethylen-Moleküle eine geringere Wahrscheinlichkeit zur Adsorption an der Katalysatoroberfläche und deren anschließende Umsetzung. Infolgedessen kann nur eine geringere Stoffmenge umgesetzt werden. Der kaum erkennbare Unterschied der Umsatzverläufe bei *WHSV*-Werten von 10 und 12 h^{-1} könnte bedeuten, dass im untersuchten Parameterbereich Stofftransportlimitierungen auftreten. Jan et al. beobachteten ein ähnliches Verhalten, jedoch wurde herausgefunden, dass Transportlimitierungen nicht dafür verantwortlich sein sollten [140].

Auch für die in diesem Kapitel gezeigten Experimente liegt das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen nahe oder am thermodynamischen Gleichgewicht. Dies zeigt erneut, dass die Doppelbindungsisomerisierung der Butene schnell abläuft.

Bei einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar wird bei *WHSV*-Werten von 8, 10 und 12 h^{-1} eine ähnlich hohe Buten-Selektivität erzielt. Dies könnte durch die, aufgrund des geringen Drucks, wenig ausgeprägte Kettenfortpflanzung verursacht sein. Lediglich bei einer *WHSV* von 6 h^{-1} ist eine geringe SC_4H_8 zu beobachten, was darauf hindeuten könnte, dass die Weiterreaktion der Butene durch lange Verweilzeiten begünstigt wird und dementsprechend langsam abläuft. Bei einem Ethylen-Partialdruck von 35 bar wird die Kettenfortpflanzung, folglich die Weiterreaktion der Butene, stärker begünstigt. Unter diesen Bedingungen ist klar erkennbar, dass längere Verweilzeiten eine niedrigere Buten-Selektivität zur Folge haben. All dies untermauert die Annahme, dass die Weiterreaktion der Butene eher langsam abläuft. Eine verringerte Buten-Selektivität bei längeren Verweilzeiten wurde auch von Lee et al. beobachtet [92].

Bei einem Ethylen-Partialdruck von 20 bar sind keine signifikanten Einflüsse der Verweilzeit auf die erhaltene Kettenlängenverteilung beobachtbar, was auf das geringe Kettenwachstum bei niedrigen Drücken zurückgeführt werden kann. Hingegen ist bei $p_{C_2H_4} = 35$ bar zu erkennen, dass lange Verweilzeiten

die Weiterreaktion von kurzkettigen hin zu langkettigen Oligomeren begünstigt. In diesem Zusammenhang ist der starke Anstieg der C₆-Fraktion bei einer Verkürzung der Verweilzeit (entsprechend einer Erhöhung der *WHSV*) interessant. Dieser fällt im Vergleich zu den anderen Oligomerfraktionen deutlich größer aus, insgesamt erhöht sich w_{C_6} um das 3,5-fache bei einer *WHSV* Änderung von 2 nach 10 h⁻¹. In Kapitel 4.2 wurde die Vermutung geäußert, dass der geringe Anteil der C₆-Fraktion im erhaltenen Produktspektrum durch deren schnelle Weiterreaktion bedingt sei. Der höhere C₆-Anteil bei kurzen Verweilzeiten scheint dies wiederzugeben und die Vermutung zu untermauern. Eine Abhängigkeit des Anteils verzweigter C₆-Oligomere scheint nur bei Ethylen-Partialdrücken über 20 bar vorzuliegen. Jedoch wurden diese Versuche bei längeren Verweilzeiten sowie einer niedrigeren Temperatur durchgeführt. Besonders bei sehr langen Verweilzeiten wird ein hoher Wert von w_{iso,C_6} erzielt, dies lässt die Vermutung zu, dass verzweigte Hexene durch eine Typ B Skelettisomerisierung aus linearen Hexenen gebildet werden könnten.

Die bisher diskutierten Ergebnisse deuten darauf hin, dass verzweigte Octene überwiegend durch die sauer katalysierte Buten-Dimerisierung gebildet werden. Der Anstieg linearer und einfach verzweigter Octene mit abnehmender Verweilzeit lässt vermuten, dass deren Bildung schneller als die der zweifach verzweigten Octene abläuft.

4.4 Langzeitversuch

Eines der Ziele dieser Arbeit ist es, benzinartige Paraffine mit hohem Verzweigungsgrad aus Ethylen herzustellen und deren Eignung als Ottokraftstoff zu evaluieren. In den vorherigen Kapiteln konnte ein dafür geeignetes Katalysatorsystem ausgewählt sowie der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Beschaffenheit der Oligomere aufgeklärt werden. Um die Langzeitstabilität des Katalysatorsystems zu bewerten und um ausreichend Reaktionsprodukte zur Charakterisierung der hydrierten Benzinfraktion bereitstellen zu können, wurde ein Langzeitversuch durchgeführt.

Hinsichtlich eines hohen Verzweigungsgrades, gleichbedeutend mit einer hohen Octanzahl, sollten hohe Temperaturen vermieden werden, da diese zu einem geringen Anteil an zweifach verzweigten Octenen führen. Hohe Temperaturen führen zwar zu einem höheren Anteil an verzweigten Oligomeren innerhalb der C₆-Fraktion, gegenüber der C₈-Fraktion stellt diese jedoch einen deutlich geringeren Teil der Reaktionsprodukte im Siedebereich von Benzin dar. Aus diesem Grund wurde ein hoher Anteil an zweifach verzweigten Octenen stärker gewichtet. Weiterhin führen hohe Drücke zu einer hohen Ausbeute an flüssigen Oligomeren sowie einem gesteigerten Anteil an verzweigten Oligomeren mit mehr als 6 C-Atomen. Prinzipiell sind lange Verweilzeiten vorteilhaft für die Synthese von verzweigten Oligomeren, jedoch wird das Produktspektrum hin zu längeren KW verschoben, was wiederum eine Reduzierung der Octanzahl zur Folge haben kann.

Für den Langzeitversuch wurden deshalb eine Reaktortemperatur von 120 °C, ein Ethylen-Partialdruck von 50 bar und eine *WHSV* von 8 h⁻¹ ausgewählt. Ein Experiment mit diesen Parametern wurde bereits zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsparameter durchgeführt, siehe Kapitel A.3.3.1, jedoch mit kurzer Katalysatorstandzeit (*ToS* < 8 h). Dieses soll als Vergleich hinzugezogen werden.

Die im Laufe des Langzeitversuchs gesammelten Reaktionsprodukte wurden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben aufgearbeitet und die kraftstoffrelevanten Eigenschaften der erhaltenen Benzinfraktion charakterisiert. Die zugehörigen Ergebnisse sowie eine Beurteilung über die Eignung als Ottokraftstoff sind im Unterkapitel 4.4.1 aufgeführt.

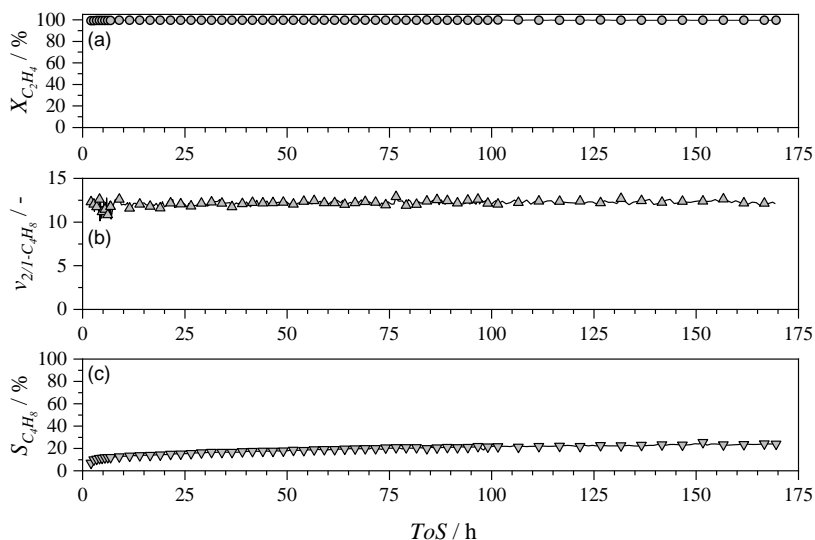


Abbildung 4.28: (a) Verlauf von Ethylen-Umsatz, (b) des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (c) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion während des Langzeitversuchs. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 50\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

In Abbildung 4.28 sind die per Online GC erfassten Daten des Langzeitversuchs dargestellt. Über 169 Stunden wurde ein konstanter Ethylen-Umsatz von über 99 % erzielt. Bis auf anfängliche Schwankungen zeigte auch das 2- zu 1-Buten-Verhältnis einen konstanten Wert der nahe am thermodynamischen Gleichgewicht lag. Hingegen ist für die Buten-Selektivität ein Anstieg mit zunehmender Versuchszeit erkennbar. Zu Beginn betrug $S_{C_4H_8}$ 7 % und erreichte gegen Ende des Versuchs 23 %.

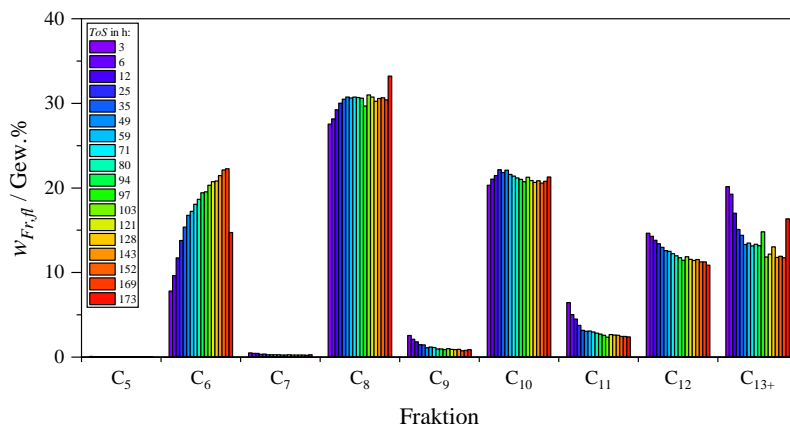


Abbildung 4.29: Entwicklung der Kettenlängenverteilung der flüssigen Reaktionsprodukte während des Langzeitversuchs. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 50\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

Abbildung 4.29 zeigt die Kettenlängenverteilung der flüssigen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Die final erhaltene Kettenlängenverteilung aller Reaktionsprodukte ist in Abbildung A.3.4.1 im Anhang dargestellt. Während des Langzeitversuchs wurden in unregelmäßigen Zeitintervallen wachsartige KW in den flüssigen Reaktionsprodukten vorgefunden. Diese konnten jedoch mit der verwendeten Chromatographiemethode nicht analysiert werden. Um diese dennoch bei der Kettenlängenverteilungen zu berücksichtigen wurde deren Gewicht bestimmt und zur C_{13+} -Fraktion addiert. Beim kürzeren Experiment unter diesen Reaktionsbedingungen wurden keine Wachse vorgefunden. Die Kettenlängenverteilung änderte sich über die Versuchszeit. Für Oligomere mit bis zu 8 C-Atomen ist ein Anstieg zu beobachten, welcher besonders deutlich bei der C_6 -Fraktion ausfällt. Die Gewichtsanteile höherer Oligomere hingegen zeigen einen Rückgang, vor allem bei der C_{13+} -Fraktion ist dieser stark ausgeprägt. Auch für höhere Oligomere mit ungerader Anzahl an C-Atomen ist ein sinkender Gewichtsanteil erkennbar. Der merkbliche Anstieg der C_8 - und der C_{13+} -Fraktion bei 173 h ToS könnte auf die Freisetzung akkumulierter langkettiger Kohlenwasserstoffe beim Spülen des Reaktors gegen Versuchsende zurückzuführen sein.

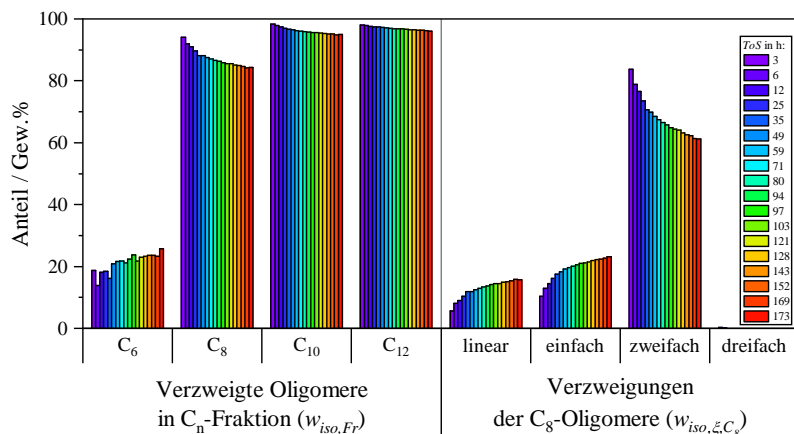


Abbildung 4.30: Entwicklung der Strukturisomerenverteilung während des Langzeitversuchs. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 50\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

Die Entwicklung der strukturellen Beschaffenheit der Oligomere ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Mit zunehmender Versuchszeit steigt der Anteil verzweigter Oligomere innerhalb der C_6 -Fraktion leicht an, bei den höheren Oligomeren sinkt $w_{iso,Fr}$ hingegen ab. Am stärksten ist dieser Rückgang bei der C_8 -Fraktion zu beobachten. Die detaillierte Analyse der C_8 -Fraktion zeigt, dass der Anteil von linearen und einfach verzweigten Octenen zunimmt während der Anteil zweifach verzweigter Octene abnimmt. Trimethylpentene treten nur in Spuren innerhalb der ersten 6 Stunden des Versuchs auf.

Diskussion der Ergebnisse

Die Veränderungen des Produktspektrums fallen mit zunehmender ToS geringer aus. Dies könnte bedeuten, dass der verwendete Katalysator nach einer initialen Deaktivierungsphase eine konstante Performance zeigt. Eine Änderung der Kettenlängenverteilung bei annähernd konstantem Umsatz wurde bisher nur von Babu et al. beobachtet [125]. Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Änderungen der Kettenlängenverteilung sind jedoch gegensätzlich zum hier gezeigten Verhalten.

Die bisher diskutierten Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass höhere Oligomere überwiegend durch die Weiterreaktion der Butene an den BSZ des Katalysatorsystems gebildet werden. Die im Langzeitversuch beobachtete Zunahme von $S_{C_4H_8}$ bei gleichzeitiger Abnahme der Gewichtsanteile von höheren Oligomeren, besonders erkennbar bei der C_{12} - und C_{13+} -Fraktion, würde demnach bedeuten, dass ein Teil dieser BSZ mit zunehmender ToF deaktiviert. Eine Bedeckung durch Oligomere mit hohem Molekulargewicht könnte dafür verantwortlich sein, da der hohe Druck die Desorption dieser Reaktionsprodukte zusätzlich erschweren könnte. Eine Zunahme von $S_{C_4H_8}$ mit steigender Katalysatorstandzeit wurde auch in [116] und [124] beschrieben. Die Autoren von [116] machten ebenfalls eine Deaktivierung der sauren Zentren dafür verantwortlich. In den beiden Veröffentlichungen wurde jedoch im Unterschied zu den hier gezeigten Ergebnissen kein Anstieg der C_6 -Fraktion beobachtet.

Entgegen der Produktverteilung, sind beim Ethylen-Umsatz keine Auswirkungen der eintretenden Deaktivierung erkennbar. Eine hohe Aktivität der Ni-Komponente kann jedoch auftretende Deaktivierungseffekte verschleiern, weshalb nicht geklärt werden kann, ob die Ni-Komponente von der Deaktivierung betroffen ist.

Bemerkenswert ist der leicht ansteigende Anteil an verzweigten Hexenen. Der Ursprung der Methylpentene konnte mit den bisherigen Versuchsergebnissen noch nicht weiter aufgeklärt werden. In Kapitel 4.2 wurde unter anderem vermutet, dass die sauer katalysierte Alkylierung von Ethylen mit Buten zu verzweigten Hexenen führt. Durch die eintretende Katalysatordeaktivierung würden mehr Butene für diese Reaktion zur Verfügung stehen. Die Deaktivierung betrifft jedoch in erster Linie die sauren Zentren des Katalysators, was daran zweifeln lässt, ob der Anstieg von $w_{C_6,iso}$ durch sauer katalysierte Reaktionen verursacht sein kann. Weiterhin ist es auch möglich, dass eine Weiterreaktion der verzweigten Hexene an den sauren Zentren durch die eintretende Deaktivierung unterbunden wird und deren Anteil dadurch scheinbar zunimmt. Gegenüber den linearen Hexenen können verzweigte Hexene ein tertiäres Carbeniumion bilden, weshalb verzweigte Hexene bei sauer katalysierten Reaktionen bevorzugt werden sollten. Die Abnahme des Anteils von zweifach verzweigten Octenen kann auf die Deaktivierung der BSZ zurückgeführt werden. Infolgedessen können die dort nicht umgesetzten Butene andere Kopplungsreaktionen eingehen. Der Anstieg von linearen Octenen deutet daraufhin, dass diese an der Ni-Komponente umgesetzt werden. Auch der Anteil von einfach verzweigten

Octenen nimmt zu. Daher scheint es möglich, dass diese zum Teil auch über einen Ni-katalysierten Mechanismus zugänglich sind.

4.4.1 Analyse der Benzinfraktion

In Tabelle 4.3 sind die Eigenschaften der, aus dem Langzeitversuch hervorgehenden, hydrierten Ethylen-Oligomerbenzinfraktion aufgelistet. Zum Vergleich sind die Eigenschaften des Silura Ethylen-Oligomerbenzins (siehe 2.3.5), die typischen Werte für herkömmliche Benzine sowie die Anforderungen der DIN EN 228 angegeben. Auffallend ist die niedrige Research-Octanzahl (ROZ), welche weit unter dem Minimalwert von 95 liegt. Der exakte Wert der Octanzahl des hydrierten Ethylen-Oligomerbenzins konnte nicht bestimmt werden, da dieser außerhalb des Messbereichs lag. Die geringe Octanzahl kann durch viele Faktoren verursacht sein. Zum einem führt die durchgeführte Hydrierung der ungesättigten Oligomere zu einer Reduktion der Octanzahl. In den Tabellen 2.6 und A.1.0.1 sind Beispiele dazu gegeben. Weiterhin enthält die Oligomerbenzinfraktion einen hohen Anteil an langkettigen Paraffinen (siehe dazu die nachfolgende Diskussion der Siedekurve), welche prinzipiell eine niedrigere Octanzahl als kurzkettige Paraffine besitzen. Die Abwesenheit von stark verzweigten Isomeren (Trimethylpentane) ist mit Sicherheit auch für die niedrige Octanzahl verantwortlich. In der Literatur wurde bisher nur von Heveling et al. eine Octanzahl für ein aromatenfreies Ethylen-Oligomerbenzin beschrieben, diese lag bei 86,2 [110]. Untersucht wurde eine unhydrierte Benzinfraktion, die maximale Kettenlänge der Oligomere sowie deren strukturelle Beschaffenheit gehen aus dieser Publikation jedoch nicht hervor. Weiterhin weichen der Dampfdruck und der Flammpunkt, der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Benzinfraktion, von den typischen Werten ab, was auch durch den geringen Anteil an kurzkettigen Komponenten verursacht sein dürfte. Die Dichte, der untere Heizwert und die Viskosität hingegen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Anforderungen der DIN EN 228 bzw. mit den typischen Werten. Weiterhin werden die Anforderungen an die Oxidationsstabilität und Korrosionswirkung erfüllt.

Tabelle 4.3: Eigenschaften der hergestellten hydrierten Ethylen-Oligomerbenzinfraction. Zum Vergleich sind die Eigenschaften des Silura Ethylen-Oligomerbenzins, typische Werte für herkömmliche Benzine sowie einige Anforderungen der DIN EN 228 aufgelistet.

Eigenschaft	Hydr. Ethylen-Oligomerbenzin	Silura Ethylen-Oligomerbenzin ^a	Typischer Wert ^b	DIN EN 228 ^c	Einheit
Research-Octanzahl (ROZ)	< 50	96,9		> 95	--
Dichte	722 ^d		720 - 780 ^e	720 - 775	kg m ⁻³
Unterer Heizwert	45,98		43,4		MJ kg ⁻¹
DVPE-Dampfdruck	23,7	64 ^f	55 - 103 ^f	45 - 100	kPa
Viskosität ^g	0,48		0,5 - 0,6		mPa s
Flammpunkt	-21		-43		°C
Zündtemperatur	255		293 ^h		°C
Oxidationsstabilität	> 360	> 240		> 360	min
Korrosionswirkung auf Kupfer	1			1	Klasse

^a [147]. ^b Sofern nicht spezifisch angegeben wurden die Daten aus [22] entnommen. ^c [23]. ^d Gemessen bei 15 °C. ^e Gemessen bei 20 °C. ^f Reid-Dampfdruck (37,8 °C). ^g Gemessen bei 40 °C. ^h [20].

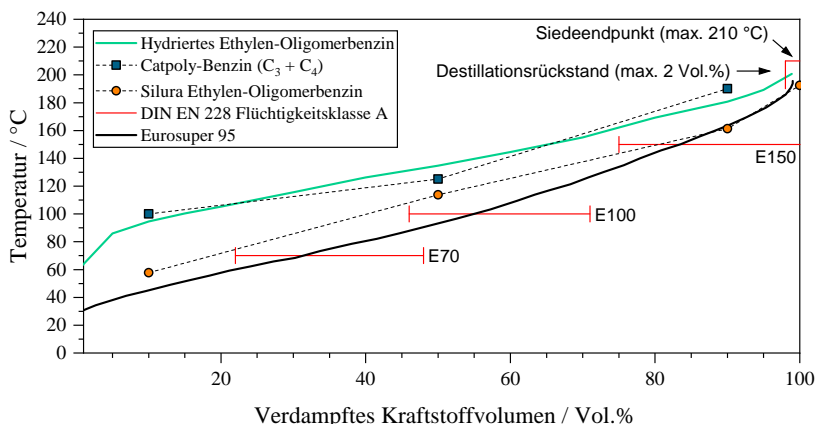


Abbildung 4.31: Siedekurven des hydrierten Ethylen-Oligomerbenzins, eines Catpoly-Benzins, des Silura Ethylen-Oligomerbenzins sowie eines herkömmlichen Superbenzins [16, 60, 147]. Weiterhin sind die Grenzbereiche für das Siedeverhalten der DIN EN 228 Flüchtigkeitsklasse A eingezeichnet [23].

Abbildung 4.31 zeigt die Siedekurve des hydrierten Ethylen-Oligomerbenzins. Weiterhin sind in dieser Abbildung punktweise der Siedeverlauf eines Catpoly-Benzins aus der Oligomerisierung von Propen und Buten, punktweise der Siedeverlauf des Silura Ethylen-Oligomerbenzins, die Anforderungen der DIN EN 228 Flüchtigkeitsklasse A („Sommerbenzin“) sowie der Siedeverlauf eines typischen Eurosuper 95 Benzins dargestellt. Die Abwesenheit von kurzkettigen Komponenten im Ethylen-Oligomerbenzin resultiert in einem, für herkömmliche Benzine, hohen Siedebeginn bei ca. 58 °C. Dies spiegelt sich auch in dessen relativ niedrigem Dampfdruck wieder. Insgesamt handelt es sich um ein eher „schweres“ Benzin, welches die Anforderungen der DIN EN 228 an das Siedeverhalten, mit Ausnahme von Destillationsrückstand und Siedeendpunkt, nicht erfüllt. Es gleicht vielmehr dem Catpoly-Benzin, weitere Eigenschaften zu diesem Kraftstoff sind in Tabelle 2.8 zu finden.

Anhand der vorliegenden Analyseergebnisse scheint die gesamte hydrierte C₅₋₁₂-Fraktion aus der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung nicht zur direkten Verwendung als Kraftstoff in Ottomotoren geeignet. Der größte Nachteil dürfte die geringe Octanzahl darstellen. Weiterhin könnte der hohe Anteil an schwersiedenden Komponenten zu einem höheren Anteil an KW in den Motorabgasen führen, siehe dazu Tabelle 2.5. Um dennoch eine Verwendung der Reaktionsprodukte der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung als Ottokraftstoff zu ermöglichen, bieten sich verschiedene Optionen an:

1. Verzicht auf Hydrierung zu Paraffinen und nur geringe Zumischung der gesamten C₅₋₁₂-Fraktion in herkömmliche Benzine.
2. Verzicht auf Hydrierung zu Paraffinen und Zumischung kurzkettiger Komponenten in herkömmliche Benzine.
3. Isomerisierung der kurzkettigen Komponenten, der erhaltene Kraftstoff würde dem Isomerisat entsprechen (siehe Abbildung 2.1 und Tabelle 2.2) und könnte zur Benzinabmischung eingesetzt werden.

Der Verzicht auf eine Hydrierung des Oligomerbenzins muss nicht zwangsläufig zu einer Verschlechterung der Abgasemissionen führen, siehe dazu Kapitel 2.1.2. Werden lediglich die kurzkettigen Komponenten eingesetzt, so ist mit einer Verringerung der Ausbeute zu rechnen, falls keine Weiterverarbeitung der restlichen Produkte (z.B. Cracken) erfolgt. Insgesamt muss jedoch festgestellt werden, dass das in Kapitel 1 vorgeschlagene Verfahren nicht direkt zu geeigneten Benzinkomponenten aus Ethylen führt.

4.5 Zusätzliche Untersuchungen zum Reaktionsnetzwerk

In den vorherigen Kapiteln wurden verschiedene Thesen über die zugrunde liegenden Reaktionspfade bzw. -mechanismen für die Bildung einiger Hauptproduktfraktionen herausgearbeitet. Die Entstehung von Trimethylpentenen und verzweigten Hexenen konnte jedoch noch nicht weiter aufgeklärt werden. Weiterhin ist unklar, ob bei höheren Temperaturen eine Umsetzung des Ethylens an den sauren Zentren des Katalysators zum gesteigerten Umsatz beiträgt. Die Entstehung von Reaktionsprodukten mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen ist wahrscheinlich auf Crackreaktionen zurückzuführen, hierbei ist jedoch noch zu untersuchen ob kurz- oder langkettige Oligomere die Edukte für diese Reaktionen darstellen. In den folgenden Kapiteln werden weitere Experimente zur Aufklärung der Reaktionspfade beschrieben. Aus den daraus folgenden Beobachtungen soll ein Reaktionsnetzwerk entwickelt werden, welches detailliert die einzelnen Hauptkomponenten der C₆- und der C₈-Fraktion sowie die höheren Oligomere als zusammengefasste Fraktionen abbildet.

4.5.1 Oligomerisierung im Zweibett-Verfahren

Für die folgenden Versuche wurde direkt nach der Katalysatorschüttung, bestehend aus 2Ni/40-HPV und SiC, eine zweite Katalysatorschüttung, bestehend aus dem Siralox 40 HPV Trägermaterial und SiC, platziert. Mit diesem Zweibett-Verfahren wurden 2 Versuche bei einem Massenverhältnis von 2Ni/40-HPV zu Siralox 40 HPV von 1:1 und 1:2 durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen lagen bei $T_R = 200\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$ und einer, auf den Ni-Katalysator bezogenen, $WHSV$ von 8 h^{-1} . Das unter diesen Bedingungen in Kapitel 4.3.1 gezeigte Experiment (nur 2Ni/40-HPV als katalytisch aktives Material) sollte dabei als Referenz herangezogen werden.

In den vorherigen Versuchen wurde das katalytisch aktive Material mit SiC im Volumenverhältnis $b = 10$ ($V_{SiC} : V_{Kat}$) gemischt. Diese hohe Verdünnung konnte, bei entsprechender Reduzierung der Länge der Auslaufschüttung $l_{R,aus}$, für beide Katalysatorschüttungen bei einem Massenverhältnis von 2Ni/40-HPV zu Siralox 40 HPV von 1:1 beibehalten werden. Bei dem höheren Massenverhältnis von 2:1 wurde b für die Siralox 40 HPV Schüttung entsprechend reduziert, da die Gesamtlänge des resultierenden Festbetts auf 90 cm limitiert

war. Die Masse von 2Ni/40-HPV wurde konstant bei 2 g gehalten, weshalb die Zugabe von weiterem Katalysatorträgermaterial prinzipiell als Verweilzeitverlängerung der Reaktanden an den sauren Zentren verstanden werden kann. Dadurch dürften nur die sauer katalysierten Reaktionen begünstigt werden, was deren gezielte Beobachtung erleichtern sollte.

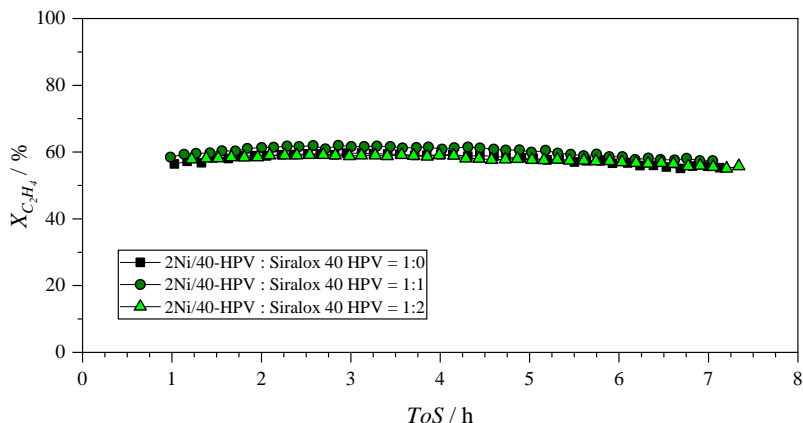


Abbildung 4.32: Verlauf des Ethylen-Umsatzes für verschiedene 2Ni/40-HPV zu Siralox 40 HPV Massenverhältnisse. Reaktionsbedingungen: $T_R = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$. Die $WHSV$ ist auf die Masse des Ni-Katalysatorsystems bezogen.

Abbildung 4.32 zeigt die erzielten Umsätze der Ethylen-Oligomerisierung im Zweibett-Verfahren und des Referenzversuchs. Es ist kein signifikanter Unterschied von $X_{C_2H_4}$ zu beobachten. Bei allen Versuchen ist die bereits in Kapitel 4.3.1 diskutierte leichte Zunahme des Umsatzes zu Beginn des Experiments, gefolgt von einer leichten Abnahme im Lauf der Versuchszeit zu erkennen. Dies zeigt auch, dass dieser Verlauf reproduzierbar ist und kein einmaliges Phänomen darstellt.

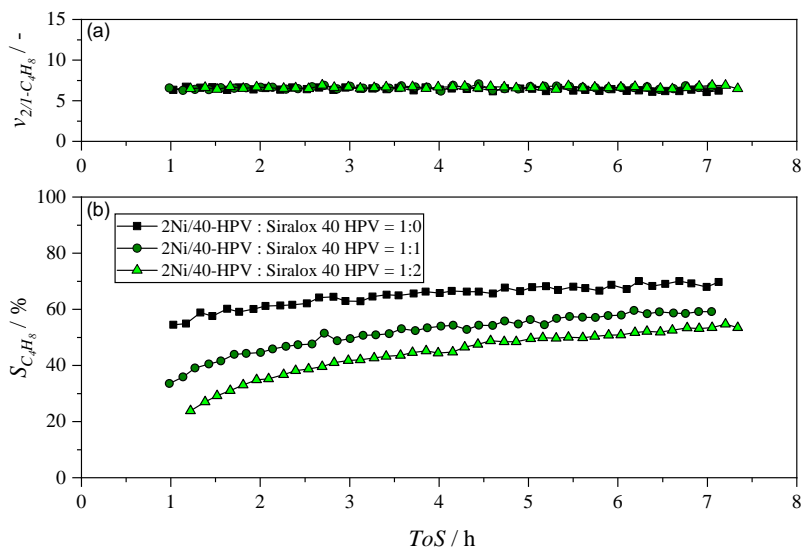


Abbildung 4.33: (a) Verlauf des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (b) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion für verschiedene 2Ni/40-HPV zu Siralox 40 HPV Massenverhältnisse. Reaktionsbedingungen: $T_R = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$. Die $WHSV$ ist auf die Masse des Ni-Katalysatorsystems bezogen.

Das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen wird durch die Zugabe von Siralox 40 HPV nicht beeinflusst, wie aus Abbildung 4.33(a) ersichtlich ist. Die erzielten Werte entsprechen dem thermodynamischen GGW. Die Buten-Selektivität hingegen nimmt mit zunehmender Siralox 40 HPV Menge ab, wie in Abbildung 4.33(b) zu sehen ist. Ähnlich zum Referenzexperiment steigt $S_{C_4H_8}$ jeweils mit fortschreitender Versuchsdauer an.

Die zugehörigen Kettenlängenverteilungen sind in Abbildung 4.34 dargestellt. Bei der C_6 -Fraktion ist eine geringfügige Reduzierung mit zunehmender Menge an Siralox 40 HPV beobachtbar. Hingegen zeigen die Anteile von Oligomeren mit mehr als 6 C-Atomen eine deutliche Steigerung. Die C_8 -Fraktion stellt weiterhin den Schwerpunkt der Kettenlängenverteilung der flüssigen Oligomere dar. Auch bei Reaktionsprodukten mit ungerader Anzahl an C-Atomen ist ein Anstieg erkennbar, besonders ausgeprägt ist dieser bei der C_9 - und C_{11} -Fraktion.

Abbildung 4.35 zeigt die Verteilung der Strukturisomere der Reaktionsprodukte. Bei der C₆- und der C₈-Fraktion ist ein Anstieg von $w_{iso,Fr}$ mit zunehmender Masse von Siralox 40 HPV zu erkennen. Der deutliche höhere Anteil von verzweigten Isomeren der Octene gegenüber den Hexenen bleibt weiterhin bestehen. Auch bei den Decenen ist durch die Zugabe von Siralox 40 HPV eine Steigerung zu erkennen. Die genaue Betrachtung der strukturellen Beschaffenheit der Octene zeigt deutlich, dass der Anteil von zweifach verzweigten Isomeren mit zunehmender Menge an Siralox 40 HPV ansteigt. Trimethylpentene sind weiterhin nur in geringen Mengen vorhanden, jedoch ist auch hier ein Anstieg erkennbar. Der Anteil von linearen und einfach verzweigten Octenen nimmt hingegen ab.

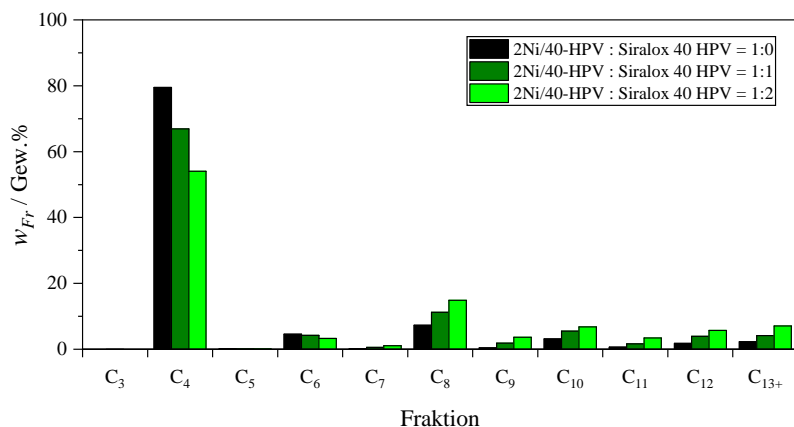


Abbildung 4.34: Kettenlängenverteilungen für verschiedene 2Ni/40-HPV zu Siralox 40 HPV Massenverhältnisse. Reaktionsbedingungen: $T_R = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$. Die $WHSV$ ist auf die Masse des Ni-Katalysatorsystems bezogen.

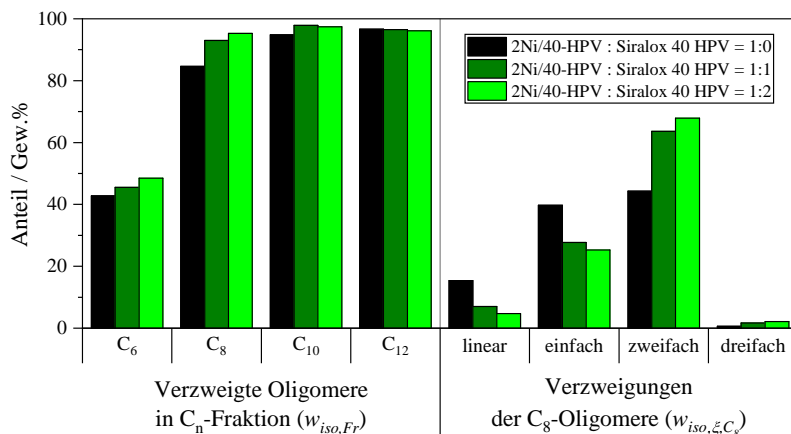


Abbildung 4.35: Strukturisomerenverteilungen für verschiedene 2Ni/40-HPV zu Siralox 40 HPV Massenverhältnisse. Reaktionsbedingungen: $T_R = 200\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$. Die $WHSV$ ist auf die Masse des Ni-Katalysatorsystems bezogen.

Diskussion der Ergebnisse

Trotz zusätzlich vorhandener sauren Zentren ist kein erhöhter Ethylen-Umsatz zu beobachten. Dies deutet daraufhin, dass bei höheren Temperaturen keine zusätzliche Umsetzung des Ethylens an diesen stattfindet. Eine Bildung von verzweigten Hexenen durch die sauer katalysierte Kopplung von Ethylen an Buten scheint daher unwahrscheinlich. Tabelle A.3.5.1 im Anhang zeigt, dass infolge der Zugabe von Siralox 40 HPV vermehrt 2-Methylpentene und 2,3-Dimethylbutene in der C₆-Fraktion zu finden sind. Diese Strukturisomere sind nicht über einen Kettenaufbaumechanismus ausgehend von Ethylen zugänglich. Der beobachtete Anstieg von verzweigten Hexenen könnte demnach auf Typ B Skelettisomerisierungen zurückzuführen sein. Es ist jedoch auch denkbar, dass dieser Anstieg durch Crackreaktionen verursacht sein kann, die zu verzweigten Hexenen führen. Insgesamt betrachtet, fällt der Anstieg von w_{iso,C_6} jedoch gering aus, was vermuten lässt, dass der Großteil der verzweigten Hexene durch einen Nickel-katalysierten Reaktionsmechanismus gebildet wird.

Die sinkende Buten-Selektivität und der zunehmende Anteil an C_{8+} -Oligomeren bei konstantem Ethylen-Umsatz unterstützt die Annahme, dass die höheren Oligomere hauptsächlich durch die Kettenfortpflanzung mit Butenen an den sauren Zentren des Katalysatorsystems gebildet werden. Eine Reduzierung des Buten-Anteils bei gleichzeitigem Anstieg an höheren Oligomeren im Produktspektrum, durch Zugabe von rein saurem Katalysatormaterial, wurde auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet [95, 123].

Infolge der begünstigten C_4 -Dimerisierung steigt der Anteil von verzweigten höheren Oligomeren an. Die Veränderung des Gewichtsanteils von linearen, einfach und zweifach verzweigten C_8 -Oligomeren kann abermals mit der in Kapitel 4.3.1 aufgestellten These zur Buten-Dimerisierung erklärt werden. Der steigende Anteil von Trimethylpentenen könnte, analog zu den verzweigten Hexenen, auf Typ B Skelettisomerisierungen oder Crackreaktionen zurückzuführen sein.

4.5.2 Oligomerisierung höherer Olefine

Um Folge- und Nebenreaktionen der höheren Oligomere weiter aufzuklären, wurden höhere Olefine am gleichen Katalysatorsystem umgesetzt. Die Edukte sollten dabei Produktfraktionen aus der Ethylen-Oligomerisierung simulieren. Die Reaktionsbedingungen wurden ausgewählten Ethylen-Oligomerisierungsexperimenten nachempfunden. Die Untersuchung der Crackreaktionen stellten das vorrangige Ziel dieser Versuche dar, weshalb Reaktionsbedingungen ausgewählt wurden, welche die Bildung von Reaktionsprodukten mit ungerader Anzahl an C-Atomen begünstigten. Als Referenzversuche wurden deshalb die bei $T_R = 160\text{ °C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$ und $p_{C_2H_4} = 35$ sowie 50 bar durchgeführten Ethylen-Oligomerisierungen (siehe Kapitel 4.3.2) ausgewählt. Die Produktspektren der Referenzexperimente dienten als Muster für die Konzentrationen der höheren Olefine in den nachfolgenden Versuchen. Jeweils eine Fraktion wurde durch eine Modellsubstanz ersetzt und mit einer nicht an der Reaktion teilnehmenden Komponente verdünnt. Dadurch konnten die Konzentration sowie die Verweilzeit der Modellsubstanz entsprechend eingestellt werden. Die zugehörigen Annahmen und Berechnungen sind im Anhang A.2.2 aufgeführt. Als Modellsubstanzen wurden 1-Octen verdünnt in n-Pentan und 1-Hexadecen verdünnt in n-Heptan eingesetzt. Das 1-Hexadecen wurde stellvertretend für die C_{13+} -Fraktion ausgewählt. Aufgrund von Fehlfunktionen der HPLC-Pumpe und

des Kühlsystems konnte die Auswertung dieser Versuche jedoch nur qualitativ erfolgen, was einem Erkenntnisgewinn jedoch nicht im Wege steht.

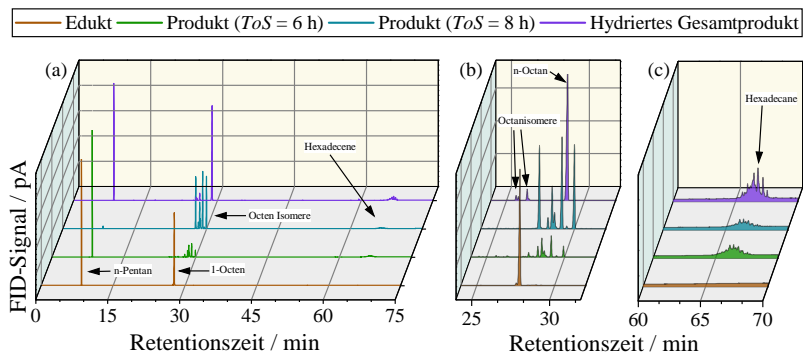


Abbildung 4.36: Aufgenommene Chromatogramme der Umsetzung von 27,11 Gew.% 1-Octen in n-Pentan am 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem. (a) zeigt die vollständigen Chromatogramme, die vergrößerten Ausschnitte (b) und (c) ermöglichen eine detailliertere Betrachtung. Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_{Ar} = 36,1 \text{ ml}_N \text{ min}^{-1}$, $\dot{V}_{fI} = 0,25 \text{ ml min}^{-1}$, $T_R = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 50 \text{ bar}$.

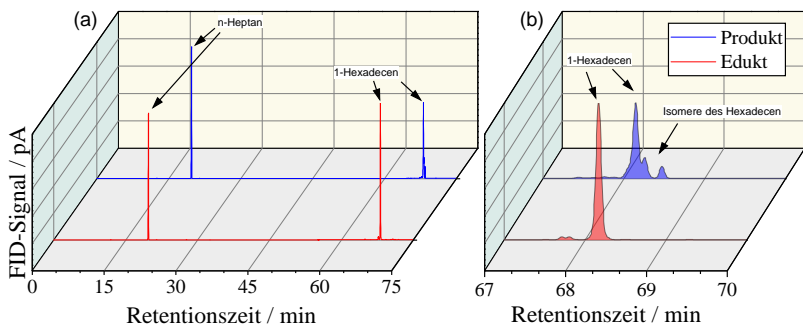


Abbildung 4.37: Aufgenommene Chromatogramme der Umsetzung von 49,3 Gew.% 1-Hexadecen in n-Heptan am 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem. (a) zeigt die vollständigen Chromatogramme, der vergrößerte Ausschnitt (b) ermöglicht eine detailliertere Betrachtung. Reaktionsbedingungen: $\dot{V}_{Ar} = 117,4 \text{ ml}_N \text{ min}^{-1}$, $\dot{V}_{fI} = 0,11 \text{ ml min}^{-1}$, $T_R = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35 \text{ bar}$.

Zur Beschreibung der Versuchsergebnisse sind die aufgenommenen Chromatogramme (FID-Signale) der Edukte und der flüssigen Reaktionsprodukte dargestellt. Um eine bessere Veranschaulichung zu ermöglichen sind Teilbereiche der Chromatogramme in den Abbildungen (b) und (c) vergrößert. Die ermittelten Daten des Online GC sind nicht abgebildet, da keine gasförmigen Reaktionsprodukte detektiert wurden.

Abbildung 4.36 zeigt die erhaltenen Chromatogramme der Oligomerisierung von 1-Octen. Bei diesem Versuch wurde bei $ToS = 6$ und 8 h der Sammelbehälter entleert und die zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Reaktionsprodukte analysiert. In Abbildung 4.36(b) ist gerade noch erkennbar, dass bereits Spuren von Isomeren des 1-Octens im Eduktgemisch vorhanden sind. Dabei handelt es sich um Doppelbindungsisomere sowie Spuren von 3-Methylheptenen, wie eine Analyse des hydrierten Eduktes zeigte. Die Chromatogramme der direkten Reaktionsprodukte zeigen, dass eine Umsetzung des 1-Octens in verschiedene C_8 -Isomere stattfindet. Weiterhin ist anhand der Peaks in 4.36(c) erkennbar, dass die Dimerisierung der Octene zu Hexadecen abläuft. Die Produktzusammensetzung bei $ToS = 8$ h weist einen erheblich niedrigeren Anteil von n-Pentan und einen höheren Anteil der Octene und Hexadecene auf. Dies ist auf einen Ausfall des Kühlsystems zurückzuführen, infolge dessen ein Teil des n-Pentans aus dem Sammelbehälter verdampfte. Im Chromatogramm des hydrierten Gesamtprodukts sind bei Retentionszeiten von 25 bis 26 min Strukturisomere des Octans, hauptsächlich Methylheptane, zu erkennen. Kohlenwasserstoffe mit einer anderen Anzahl an C-Atomen als 8 oder 16 konnten im Produktspektrum nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 4.37 zeigt die Chromatogramme des Edukt- und Produktgemisches der Umsetzung von 1-Hexadecen am 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem. Auf eine Hydrierung des Reaktionsproduktes wurde verzichtet, da eine Unterscheidung von C_{16} -Strukturisomeren mit der eingesetzten Analytik nicht möglich war. Das Chromatogramm der Reaktionsprodukte in Abbildung 4.37(b) zeigt, dass auch hier eine Umsetzung des endständigen Olefins in verschiedene Isomere erfolgt. Ähnlich zu dem vorhergegangenen Versuch konnten aber auch hier keine Kohlenwasserstoffe mit einer niedrigeren Anzahl an C-Atomen, im Vergleich zum eingesetzten Edukt, vorgefunden werden.

Diskussion der Ergebnisse

Da Skelettisomerisierungen bei der angewandten Hydriermethode ausgeschlossen werden können, siehe Kapitel 3.2.2, entspricht die gemessene Verteilung der Paraffinisomere der Strukturisomerenverteilung der ungesättigten Reaktionsprodukte. Obwohl diese Messdaten somit auf der Analyse von Paraffinen beruhen, wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit zugunsten einer besseren Überschaubarkeit, die Beschreibung und Diskussion von Isomerenverteilungen anhand von Olefinen geführt.

Neben der Doppelbindungsisomerisierung müssen auch Typ B Skelettisomerisierungen stattfinden, da das Produkt der 1-Octen Oligomerisierung deutlich mehr C₈-Strukturisomere enthält als im Edukt vorhanden sind. Die gebildeten Methylheptene liegen gegenüber dem n-Octen jedoch nur in sehr geringen Mengen vor, was darauf hindeutet, dass Typ B Skelettisomerisierungen insgesamt nur in geringem Umfang ablaufen. Diese Isomerisierungsreaktionen könnten daher für den geringen Anstieg der verzweigten Hexene bei der Oligomerisierung im Zweibett-Verfahren verantwortlich sein.

Unabhängig von der Kettenlänge werden unter diesen Reaktionsbedingungen keine linearen Olefine aufgespalten. Der Reaktionsmechanismus des Crackens linearer Olefine führt zu einem primären und somit instabilen Carbeniumion, siehe Abbildung A.1.0.1 im Anhang. Nach der von Weitkamp et al. eingeführten Nomenklatur wird dies als Typ D β -Spaltung bezeichnet und stellt den langsamsten bzw. am unwahrscheinlichsten ablaufenden Crackmechanismus dar [138]. Beim Cracken von verzweigten Olefinen können hingegen, abhängig von der Anzahl an Seitenketten und Molekülstruktur, höhere und somit stabilere Carbeniumionen gebildet werden. Je nach Art der beteiligten Carbeniumionen sind dabei β -Spaltungen nach Typ A, B und C möglich, welche mit alphabetischer Reihenfolge abnehmende Reaktionsraten zueinander aufweisen. Weitere Ausführungen dazu sind in Kapitel 2.3.2 enthalten, für weitergehende Beschreibungen sei auf die Veröffentlichungen von Weitkamp et al. und Buchanan et al. verwiesen [138, 139]. Durch die Dimerisierung des 1-Octens zu Hexadecen, sowie die ablaufenden Typ B Skelettisomerisierungen an den sauren Zentren des Katalysatorsystems, sind zwar verzweigte Olefine im Reaktionsgemisch enthalten, jedoch scheint deren Konzentration zu gering um Crackreaktionen ausreichend zu begünstigen. Aus den Ergebnissen kann daher geschlussfolgert werden, dass bei der heterogen katalysierten Ethylen-

Oligomerisierung nicht die an der Ni-Spezies gebildeten linearen Oligomere sondern verzweigte Oligomere gecrackt werden sollten.

4.5.3 Vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk

Basierend auf den Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel wurde das in Abbildung 4.38 dargestellte Reaktionsnetzwerk entwickelt, welches die Hauptreaktionspfade der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung darstellt. Bei den flüssigen Reaktionsprodukten wurden bis zur C₁₀-Fraktion alle Komponenten berücksichtigt, welche mehr als 0,5 Gew.% zum gesamten Produktspektrum der flüssigen Reaktionsprodukte (C₅₊) beitragen. Höhere Oligomere wurden zu einzelnen Fraktionen zusammengefasst. Tabelle A.3.3.1 im Anhang gibt die erhaltenen Strukturisomerenverteilungen der C₆- und C₈-Fraktionen der in Kapitel 4.3 beschriebenen Experimente wieder. Bei dieser Tabelle ist jedoch zu beachten, dass die Gewichtsanteile auf die jeweiligen Fraktionen bezogen sind und nicht die Anteile am gesamten Produktspektrum der flüssigen Reaktionsprodukte wiedergeben. Weiterhin wird zwischen Nickel-katalysierten Reaktionen (grüne Pfeile) und sauer katalysierten Reaktionen (rote Pfeile) unterschieden. Bei den Butenen wurde die Position der Doppelbindung berücksichtigt da diese, wie in Kapitel 4.3.1 erläutert, einen entscheidenden Einfluss auf die Anzahl an Seitenketten der C₈-Oligomere ausübt. Bei Oligomeren mit mehr als 4 C-Atomen erlauben die Messdaten keinen Rückschluss auf die Position der π -Bindungen, weshalb bei den Darstellungen der Strukturisomere stellvertretend nur eine Position abgebildet ist. Aufgrund der ablaufenden Doppelbindungsisomerisierung ist jedoch davon auszugehen, dass eine Vielzahl an Isomeren mit gleicher Struktur aber unterschiedlichen Positionen der Doppelbindung existieren. Die im Anhang dargestellten Chromatogramme der ungesättigten und hydrierten flüssigen Reaktionsprodukte (Abbildung A.2.3.3) verdeutlichen dies. Nachfolgend wird das entwickelte Reaktionsnetzwerk stufenweise diskutiert, über die beschriebenen Reaktionsmechanismen sind weitere Ausführungen in Kapitel 2.3.2 enthalten.

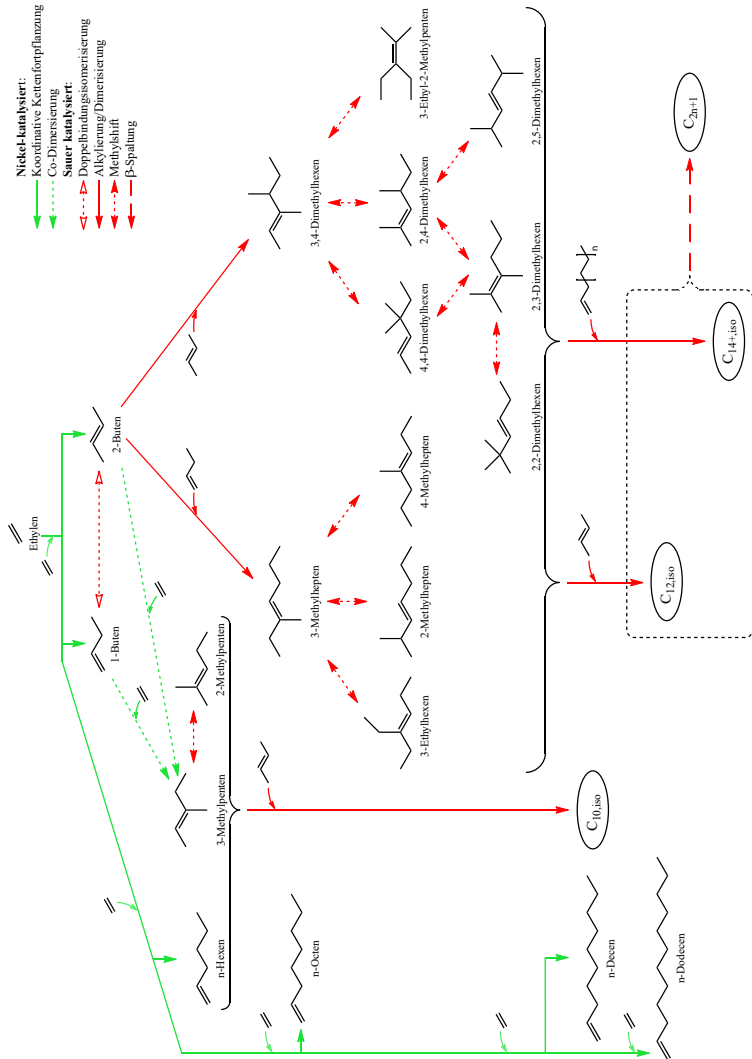


Abbildung 4.38: Hauptreaktionen der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung am 2Ni/40-HPV Katalysatorsystem. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur für die Butene die Doppelbindungsisomere dargestellt.

Der erste Schritt stellt die initiale Umsetzung des Ethylens zu Butenen an der aktiven Ni-Spezies dar. Nach dem aktuellen Stand der Wissenschaft erfolgt dies über den Cossee-Arlman-Mechanismus [93, 101–103, 129]. Dabei können sowohl 1- als auch 2-Butene erhalten werden. Die in Kapitel 4.3.1 beobachtete Änderung von $v_{2/1-C_4H_8}$ infolge der eintretenden Katalysatordeaktivierung bei $T_R = 80\text{ °C}$ und $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$ deutet jedoch daraufhin, dass zusätzlich eine sauer katalysierte Umlagerung der Doppelbindung abläuft. Abhängig von den Reaktionsbedingungen erreicht das Verhältnis der 2- zu 1-Butene dabei das thermodynamische Gleichgewicht.

Die Bildung der C_6 -Fraktion erfolgt über Nickel-katalysierte Reaktionen. Das lineare Hexen-Molekül entsteht dabei durch die Kettenfortpflanzung mit einem weiteren Ethylen-Monomer. Die Bildung von linearen Oligomeren über einen sauer katalysierten Reaktionsmechanismus kann ausgeschlossen werden, da die Kopplung eines Ethylen-Monomers an ein endständiges C-Atom des vorhergehenden Oligomers bei kationischen Reaktionsmechanismen unwahrscheinlich ist. Dagegen ist die Kopplung an nicht endständige C-Atome potentiell denkbar, was zu verzweigten Reaktionsprodukten führen würde. Dies würde jedoch die Bildung eines primären Carbeniumions beinhalten, welches eine geringe Stabilität aufweist. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.5.1 haben gezeigt, dass die Bildung verzweigter Hexene durch diesen Reaktionspfad kaum abzulaufen scheint. Andrei et al. vermuteten, dass die Bildung des 3-Methylpentens über einen Metallacycle-Mechanismus erfolgt [126]. Dies ist jedoch konträr zur in der Literatur weit verbreiteten Auffassung, dass ein Cossee-Arlman-Mechanismus abläuft [93, 101–103, 129]. Forget et al. beschrieben, dass die Bildung von 3-Methylpenten über eine, nach dem Cossee-Arlman-Mechanismus abgeleitete, Co-Dimerisierung von Ethylen und 1- sowie 2- Buten erfolgen kann [129]. Den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.1 zur Folge scheinen hohe Temperaturen dies zu begünstigen. Neben 3-Methylpenten tritt auch 2-Methylpenten auf, dies liegt jedoch, besonders bei niedrigen Temperaturen, in deutlich geringeren Konzentrationen vor. Es liegt daher nahe, dass dieses Isomer über einen Methyl-Shift (Typ A Skelettisomerisierung) als Folgereaktion aus dem gebildeten 3-Methylpenten hervorgeht. Die Bildung verzweigter Hexene über eine Typ B Skelettisomerisierung aus linearen Hexenen ist zwar auch grundsätzlich möglich, jedoch konnte in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 herausgearbeitet werden, dass Typ B Skelettisomerisierungen nur in geringem Umfang ablaufen. Zudem sind diese langsamer als Typ A Skelettisomerisierungen [136]. Daher kommen Typ B Skelettisomerisierungen nicht als Hauptreaktionspfade in Frage. Die Bildung von linearen höheren Oligomeren erfolgt durch die Kettenfort-

pflanzung mit weiteren Ethylen-Monomeren an der Nickel-Spezies. Wie bereits dargelegt, ist die Entstehung von linearen Oligomeren nur über einen koordinativen Reaktionsmechanismus möglich. Das vorgeschlagene Reaktionsnetzwerk beschreibt dies nur bis zu den Dodecenen. Die verwendete GC-Methode ermöglichte keine ausreichende Trennung der höheren Produktfraktionen, weshalb die Anwesenheit von linearen Oligomeren mit mehr als 12 C-Atomen nicht nachgewiesen ist. Eine Weiterreaktion der linearen Oligomere mit verfügbaren Butenen über sauer katalysierte Reaktionen ist prinzipiell möglich. Die linearen Oligomere bilden jedoch nur sekundäre Carbeniumionen. Bereits verzweigte Oligomere können hingegen tertiäre und somit stabilere Carbeniumionen bilden, weshalb diese bei den sauer katalysierten Reaktionen bevorzugt werden sollten. Weiterhin nehmen die linearen Oligomere, mit Ausnahme des n-Hexens, nur einen geringen Teil der jeweiligen Kettenlängenfraktion ein. Die Weiterreaktion von linearen Oligomeren mit mehr als 6 C-Atomen wird daher nicht als Hauptreaktionspfad betrachtet.

Die Ergebnisse aus den Kapiteln 4.2 und 4.3.2 deuten darauf hin, dass verzweigte Oligomere mit 8 und mehr C-Atomen überwiegend durch Buten-Dimerisierungen und -Alkylierungen gebildet werden. Diese Reaktionen sind sowohl über Nickel- als auch sauer katalysierte Reaktionsmechanismen möglich [132, 159]. In Kapitel 4.2 konnte jedoch herausgearbeitet werden, dass die vergleichsweise hohe Anzahl an BSZ des 2Ni/40-HPV Katalysatorsystems diese Reaktionen stark begünstigt. Hulea et al. stellten ebenfalls fest, dass eine hohe Anzahl an Brønstedt sauren Zentren die Weiterreaktion der Butene bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung begünstigt [117]. Den Autoren zur Folge gilt dies auch für die gebildeten Hexene. Weiterhin nimmt die Reaktivität von Olefinen bei koordinativer Dimerisierung in folgender Reihenfolge ab: $C_2 \gg C_3 > n-C_4 \gg \text{iso-}C_4, C_6, C_8$ [159]. Demzufolge sollte an der Ni-Spezies die Umsetzung von verfügbarem Ethylen gegenüber Butenen bevorzugt erfolgen. Aus den dargelegten Gründen wird daher angenommen, dass der Aufbau von verzweigten Oligomeren mit 8 oder mehr C-Atomen überwiegend an den sauren Zentren des Katalysatorsystems stattfindet. Das Reaktionsnetzwerk berücksichtigt die Dimerisierungen von 2-Butenen sowie die Kopplung von 1- an 2-Buten. Die Dimerisierung von 1-Butenen wird hingegen vernachlässigt, da 1-Butene gegenüber den 2-Butenen in deutlich geringerer Anzahl vorliegen.

Die Markownikow-Addition zweier Buten-Moleküle führt, je nach Lage der Doppelbindung, zu Methylheptenen oder 3,4-Dimethylhexenen, siehe Kapitel 2.3.2. In Kapitel 4.3.1 wurde gezeigt, dass das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen

einen direkten Einfluss auf den Anteil an zweifach verzweigten Octenen ausübt. Das entwickelte Reaktionsnetzwerk veranschaulicht diesen Sachverhalt deutlich. Die Buten-Dimerisierung sowie anschließend mögliche Alkylierungen werden durch hohe Drücke begünstigt, wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.2 vermuten lassen. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.3, scheinen die sauer katalysierten Reaktionen im Vergleich zur koordinativen Kettenfortpflanzung an der Ni-Spezies langsamer abzulaufen. Ausgehend von 3,4-Dimethylhexen sind über Methyl-Shift-Reaktionen eine Vielzahl an Strukturisomeren zugänglich. Wie Tabelle A.3.3.1 erkennen lässt, begünstigen hohe Temperaturen diese Umlagerungsreaktionen. Dies wurde auch von Golombok und de Bruijn bei der Buten-Dimerisierung an nickelfreiem Silica-Alumina beobachtet [160]. 3-Methylhepten und 3,4-Dimethylhexen konnten auch von Nadolny et al. bei der Buten-Dimerisierung an einem amorphen Aluminosilicat als primäre Reaktionsprodukte identifiziert werden [161]. Der selbe Zusammenhang zwischen Lage der Buten-Doppelbindungen und der Anzahl an Seitenketten der entstehenden C₈-Oligomere wurde von den Autoren beobachtet. Weiterhin wurden auch die Bildung der C₈-Isomere 4,4-Dimethylhexen, 2,2-Dimethylhexen, 2,3-Dimethylhexen und 3-Ethyl-2-Methylpenten durch Methyl-Shift-Reaktionen beschrieben. Für die Bildung des 3-Ethyl-2-Methylpentens wurde ein [1,4]-Methyl-Shift, über einen ringförmigen Übergangszustand, vorgeschlagen. An dieser Stelle ist die bereits mehrfach erwähnte Parallele der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung zur Oligomerisierung höherer Olefine klar erkennbar. Auch von 3-Methylpenten ausgehend sind verschiedene einfach verzweigte C₈-Isomere über Methyl-Shift-Reaktionen zugänglich. Ähnlich zur Bildung des 3-Ethyl-2-Methylpentens könnte die Umlagerung einer Methylgruppe über einen ringförmigen Übergangszustand für die Bildung des 3-Ethylhexens verantwortlich sein. Die Bildung durch eine sauer katalysierte Kopplung von Ethylen an das dritte C-Atom eines linearen Hexens kann ausgeschlossen werden, da diese Reaktion ein primäres und somit instabiles Carbeniumion beinhaltet. Über weitere sauer katalysierte Alkylierungsreaktionen der C₆- und der C₈-Oligomere mit Butenen oder höheren Oligomeren kann im weiteren Verlauf die Bildung von höheren verzweigten Kohlenwasserstoffen erfolgen.

In der Diskussion der Versuchsergebnisse von Kapitel 4.2 wurde dargelegt, dass das Ablaufen von Metathesereaktionen bei dem eingesetzten Katalysatorsystem und den angewandten Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich ist. Demzufolge können Kohlenwasserstoffe mit ungerader Anzahl an C-Atomen nur durch Crackreaktionen erhalten werden. Weiterhin haben die Ergebnisse aus

Kapitel 4.5.2 gezeigt, dass lineare Olefine nicht als Edukte für diese Reaktionen fungieren. Dies konnte mit der von Weitkamp et al. eingeführten Klassifizierung von β -Spaltungen erklärt werden [138]. Weiterhin ermöglicht die Anwendung dieser Terminologie auf die vorliegenden Isomere der jeweiligen Kettenlängenfraktionen eine Vorhersage der infrage kommenden Eduktfraktionen für die ablaufenden Crackreaktionen. Dabei soll die von Buchanan et al. erweiterte Klassifizierung von β -Spaltungen verwendet werden [139], welche bereits in Kapitel 2.3.2 näher beschrieben wurde. Da die Reaktionstemperaturen der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung deutlich unter den typischen Temperaturen beim Cracken von Kohlenwasserstoffen liegen, erfolgt die Vorhersage der möglichen Eduktfraktionen unter der Annahme, dass nur der energetisch günstigste Typ von β -Spaltungen (Typ A) als Hauptreaktion abläuft.

Abbildung A.1.0.1 zeigt die möglichen β -Spaltungen der Isomere der C_6 - und der C_8 -Fraktion bzw. ihrer Carbeniumionen. Im Falle der Hexene sind größtenteils Typ D β -Spaltungen möglich, bei den Octenen bereits Typ C und B₁. Insgesamt erlaubt die strukturelle Beschaffenheit der C_6 - und C_8 -Fraktion jedoch keine Typ A β -Spaltungen. Abbildung A.3.6.1 zeigt die Markownikow-Produkte der Addition von 2-Butenen an verzweigte Hexene sowie deren möglichen β -Spaltungen. Nach dem entwickelten Reaktionsnetzwerk stellen diese Additions-Produkte die Hauptbestandteile der C_{10} -Fraktion dar. Auf eine gleichartige Darstellung der Markownikow-Produkte von n-Hexen und 2-Buten wurde verzichtet, da aufgrund der nicht vorhandenen Seitenketten des n-Hexens, sich keine Vorteile bezüglich der β -Spaltungs Typen ergeben. Auch für C_{10} -Kohlenwasserstoffe sind demnach keine Typ A β -Spaltungen möglich. In Abbildung A.3.6.2 sind ausgewählte Beispiele für die Alkylierung von verzweigten C_8 -Isomeren mit 2-Buten und 3-Methylpenten sowie die anschließenden β -Spaltungen der entsprechenden Markownikow-Produkte dargestellt. Hier sind erstmals Typ A β -Spaltungen möglich, demnach werden hauptsächlich verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 12 oder mehr C-Atomen aufgespalten. Dies lässt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.2 vereinbaren: Infolge des gesteigerten Drucks werden vermehrt langkettige und verzweigtere Oligomere gebildet, welche in anschließenden Crackreaktionen weiter umgesetzt werden, was den beobachteten Anstieg von Kohlenwasserstoffen mit ungerader Anzahl an C-Atomen zur Folge hat.

Das entwickelte Reaktionsnetzwerk für die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung bildet alle Hauptkomponenten der C_6 - und der C_8 -Fraktion

ab, beschreibt den Einfluss der Lage der Doppelbindungen der Butene auf den Verzweigungsgrad der C₈-Oligomere und prognostiziert die Edukte für Crackreaktionen über ein mechanistisches Modell.

4.6 Kostenschätzung

Um die ungefähre Größenordnung der Herstellungskosten von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen zu ermitteln, wurde eine Kostenschätzung durchgeführt. Wie in Kapitel 4.4.1 herausgearbeitet, erfüllt die direkt erhaltene Benzinfraktion nicht alle Anforderungen an herkömmliche Benzine. Durch die teilweise Abtrennung von C₁₂-Paraffinen könnte der Verlauf der Siedekurve an die gültigen Normen angepasst werden. Dies kann auch eine geringfügige Anhebung der Octanzahl zur Folge haben, welche dennoch weiterhin zu niedrig bleiben dürfte. Vor einer eventuellen Kommerzialisierung muss dieses Problem aber gelöst werden. Eine Verbesserung der Octanzahl steht jedoch außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, weshalb die Kostenschätzung unter der Prämisse durchgeführt wurde, dass dieses Problem, z.B. durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt oder durch die Beimischung weiterer Edukte, gelöst werden kann. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Für die großtechnische Synthese von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen wurde das in Abbildung 4.39 dargestellte Verfahrensbild entwickelt, alle aufgeführten Apparate wurden bei der Abschätzung der Herstellungskosten berücksichtigt.

Ausgangspunkt ist das aus der Ethanol-Dehydratisierung stammende Ethylen, welches mit einem Druck von ca. 7 bar die letzte Fraktionierungskolonne des Dehydratisierungsprozesses verlässt [162]. Mit dem Verdichter V 1 wird das Ethylen zusammen mit den zurückgeführten Butenen zunächst auf 50 bar verdichtet und anschließend in dem Wärmeübertrager WÜ 1 auf 120 °C herabgekühlt. In dem Oligomerisierungsreaktor R 1 erfolgt darauf die Umsetzung des Gemisches zu höheren Olefinen.

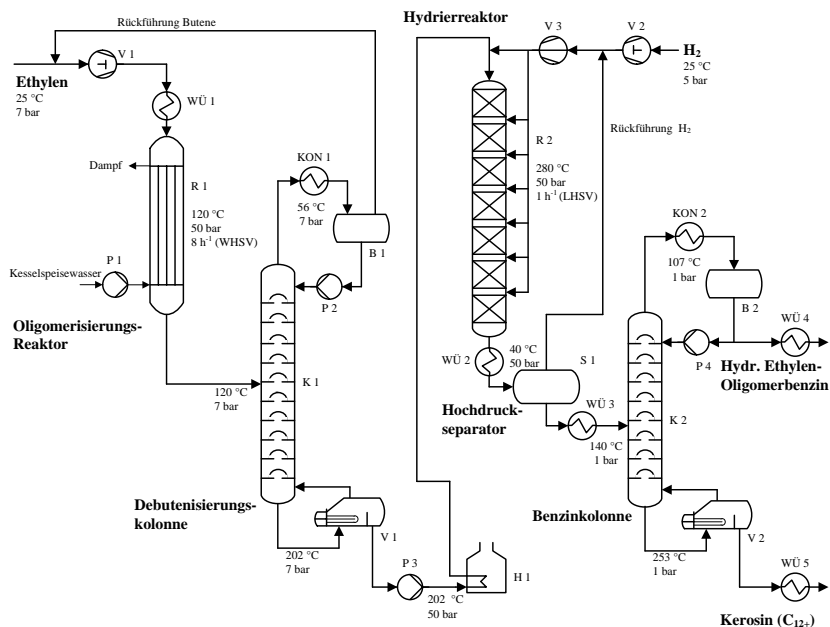


Abbildung 4.39: Vorgeschlagenes Verfahren zur Gewinnung von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen.

Langzeiterfahrungen für den eingesetzten Oligomerisierungskatalysator (2Ni/40-HPV) liegen nur bei $T_R = 120\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 50\text{ bar}$ und $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$ vor, siehe Kapitel 4.4. Unter diesen Bedingungen zeigte der Katalysator eine geringfügige Deaktivierung, wodurch sich insbesondere der Anteil der C_6 -Oligomere zu Beginn änderte. Jedoch scheint sich im weiteren Verlauf des Experiments die Produktverteilung zu stabilisieren. Basierend auf diesen Erfahrungen wurde eine Katalysatorstandzeit von einem Jahr veranschlagt und die erhaltene Produktverteilung bei diesen Reaktionsbedingungen für die Kostenschätzung herangezogen. Für die Oligomerisierung eines Ethylen/Buten-Gemisches an diesem Katalysatorsystem liegen jedoch keine experimentellen Daten vor. Auf Basis des in Kapitel 4.5.3 herausgearbeiteten Reaktionsnetzwerkes wurde angenommen, dass die zurückgeführten Butene vollständig umgesetzt und dabei zu 2/3 in Octene und zu 1/3 in Dodecene überführt werden. Die zurückgeführten

Butene enthalten Spuren von Pentenen, für diese wurde ein vollständiger Umsatz zu Decenen angenommen. Weiterhin haben die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.1 gezeigt, dass hohe Temperaturen zu weniger verzweigten C₈-Oligomeren führen. Aus diesem Grund wurde R 1 als siedewassergekühlter Rohrbündelreaktor ausgeführt, um einen annähernd isothermen Betrieb zu ermöglichen.

Aus dem Austrittsstrom von R 1 werden in der darauffolgenden Debutenisierungskolonne K 1 die zurückzuführenden Butene abgetrennt. Die Pumpe P 3 erhöht den Druck des verbleibenden Olefingemisches auf 50 bar, bevor dieses in dem Heizofen H 1 auf 280 °C vorgewärmt wird. Anschließend erfolgt die Überführung der Olefine in Paraffine im Hydrierreaktor R 2. Das erhaltene Wasserstoff/Paraffin-Gemisch wird im Wärmeübertrager WÜ 2 auf 40 °C herabgekühlt, um den Dampfdruck der flüssigen Paraffine niedrig zu halten. Danach wird im Hochdruckseparator S 1 der gasförmige Wasserstoff von den flüssigen Paraffinen abgetrennt. Dieser abgetrennte Wasserstoffstrom wird mit frisch zugeführtem Wasserstoff gemischt, welcher zuvor in V 2 auf 50 bar verdichtet wurde. Der gesamte Wasserstoffstrom wird über den Verdichter V 3 dem Hydrierreaktor R 2 zugeführt. Nach Verlassen des Hochdruckseparators S 1 wird das Paraffingemisch in WÜ 3 auf 140 °C vorgewärmt und in die Benzinkolonne K 2 eingeleitet. In dieser werden neben den Komponenten außerhalb des Siedebereichs von Benzin (C₁₃₊) zusätzlich ungefähr die Hälfte der Dodecane abgetrennt, um die Siedekurve der erhaltenen Benzinfraktion an gültige Normen anzupassen. Die Benzin- und Kerosinfraktion werden nach Verlassen der Kolonne in den Wärmeübertragern WÜ 4 und 5 auf 55 °C gekühlt und dem Tanklager zugeführt.

Das Vorgehen für die Apparateauslegung und Abschätzung der Herstellungskosten (Total Cost of Production) ist in [163] beschrieben. Um eine gute Nachvollziehbarkeit der angewandten Methoden zu gewährleisten, wurden die in der Literatur verwendeten englischsprachigen technischen und ökonomischen Begriffe für die weiteren Beschreibungen nicht übersetzt.

In einem frühen Entwicklungsstadium ist die Dimensionierung der Hauptapparate nur unter verschiedensten Annahmen und Vereinfachungen möglich, diese sind im Anhang A.3.7 anhand der jeweiligen Apparate erläutert. Die anschließende Berechnung der gesamten Investitionskosten erfolgte über eine faktorielle Methode, die zu erwartende Genauigkeit einer solchen Klasse 4 Kostenschätzung beläuft sich dabei auf -30 bis +50 % [164].

Für die Kostenschätzung wurde zunächst ein Referenzfall definiert, welcher den aktuellen Stand der Technik repräsentieren soll, Tabelle 4.4 zeigt die dafür gewählten Rahmenbedingungen. Um eine hohe Wirtschaftlichkeit zu ermöglichen, ist die Errichtung der Syntheseanlage in unmittelbarer Nähe zu einer Ethylen-Quelle erforderlich. Daher wurde angenommen, dass die Errichtung neben einer bereits bestehenden Ethanol-Dehydratisierungsanlage erfolgt. Aus diesem Grund wurde die Berechnung der Massenströme auf Basis des verfügbaren Ethylens durchgeführt. Nach Haro et al. beträgt dies bei heutigen Anlagen typischerweise 9,9 bis 38,9 t h⁻¹ bzw. 79200 - 311200 t a⁻¹ (bei 8000 h a⁻¹) [162]. Nach dem aktuellen Stand der Technik wird das nicht fossile Ethylen aus fermentativ gewonnenem EtOH der ersten Generation hergestellt [13, 14].

Tabelle 4.4: Rahmenbedingungen des Referenzfalls.

Standort	Brasilien ^a
Eduktmenge	300000 t _{Ethylen} a ⁻¹
Anlagenverfügbarkeit	8000 h a ⁻¹
Ethylen-Quelle	Dehydratisierung von EtOH (erste Generation)
Wasserstoff-Quelle	Dampfreformierung von Erdgas (Methan)
Bezugszeit für Preise / Kosten ^b	(Dezember) 2019
Wechselkurs € - \$	0,9 ^c

^a Der in [163] angegebene Standortfaktor für Brasilien wurde mit Hilfe der Wechselkurse auf das Bezugsjahr angepasst. ^b Sofern nicht gesondert angegeben. ^c [165].

Basierend auf den in Kapitel A.3.7 näher beschriebenen Annahmen ergeben sich für den Referenzfall die in Tabelle 4.5 aufgelisteten Prozessströme. Die benötigten Massenströme der Kühl- und Heizmedien fallen vergleichsweise groß aus, was durch das nicht berücksichtigte Wärmeübertragernetzwerk bedingt sein dürfte. Weiterhin fällt auch der hohe Katalysatorbedarf bei der Olefin-Hydrierung auf. Dies ist durch die vorsichtige Abschätzung der *LHSV* von R 2 mit 1 h⁻¹ bedingt.

Tabelle 4.5: Auflistung der Massenströme, Utilities und Consumables des vorgeschlagenen Verfahrens.

Kategorie	Bezeichnung	Wert	Einheit
Massenströme	Ethylen	37,5	t h ⁻¹
	Wasserstoff	0,61	t h ⁻¹
	Benzin	-30,81	t h ⁻¹
	Kerosin	-7,3	t h ⁻¹
Utilities	Kühlwasser 30 °C	1708,4	t h ⁻¹
	Kühlwasser 10 °C	886,65	t h ⁻¹
	Kesselspeisewasser	15,18	t h ⁻¹
	HD-Dampf (44 bar)	21,66	t h ⁻¹
	Erdgas	284	m ³ h ⁻¹
	Elektrizität ^a	3,6	MW
Consumables	Oligomerisierungskatalysator ^b	4687,5	kg a ⁻¹
	Hydrierkatalysator ^c	38264,26	kg a ⁻¹

^a Strombedarf der Verdichter V 1 bis V 3 und Pumpen P 1 bis P 4. Der Strombedarf für die Bereitstellung der Utilities ist bei deren Erzeugungspreis berücksichtigt. ^b Katalysatorstandzeit 1 Jahr. ^c Katalysatorstandzeit 2 Jahre.

Ausgehend von den Massenbilanzen des vorgeschlagenen Verfahrens wurden die in Abbildung 4.39 dargestellten Hauptapparate dimensioniert. Mithilfe der in [163] beschriebenen faktoriellen Methode wurden aus den ermittelten Apparatkosten die Investitionskosten abgeschätzt. Zur Berechnung der Inside Battery Limits (ISBL) Capital Cost wurde ein Lang-Faktor (LF) von 4,57 verwendet. Die Outside Battery Limits (OSBL) Capital Cost wurden als 40 % der ISBL Capital Costs angenommen. Als Preisindizes für die Apparatkosten diente der Nelson-Farrar Refinery Index (Stand April 2017) [166, 167]. Tabelle 4.6 listet die berechneten Investitionskosten sowie die dabei verwendeten Faktoren auf.

Die Kosten für Rohmaterialien und Güter sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Daraus folgend ergeben sich für den Referenzfall die in Tabelle 4.8 dargestellte Kostenstruktur und Herstellungskosten (Total Cost of Production, kurz TCOP) für die Synthese von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen.

Tabelle 4.6: Kapital- bzw. Investitionskosten des Referenzfalls.

Bezeichnung	Wert / Mio.€
Apparatekosten	8,972
ISBL Capital Cost (LF = 4,57)	41,002
OSBL Capital Cost (40 % von ISBL)	16,401
Engineering (25 % von ISBL + OSBL)	14,351
Contingency (10 % von ISBL + OSBL)	5,74
Total Fixed Capital Cost (TFCC)	77,494
Working Capital (15% von TFCC)	11,6241

Tabelle 4.7: Kosten für Rohmaterialien und Güter des Referenzfalls.

Kategorie	Bezeichnung	Kosten	Quelle
Rohmaterialien	Ethylen	1,053 ^a € kg ⁻¹	[162]
	Wasserstoff	1,872 ^b € kg ⁻¹	[168]
Nebenprodukt	Kerosin	0,562 ^c € kg ⁻¹	[169]
Utilities	Kühlwasser 30 °C	5,8 · 10 ⁻⁵ € kg ⁻¹	Berechnet nach [163]
	Kühlwasser 10 °C	4,2 · 10 ⁻⁴ € kg ⁻¹	Berechnet nach [163]
	Kesselspeisewasser	5 · 10 ⁻⁴ ^d € kg ⁻¹	Literaturwert aus [163]
	HD-Dampf (44 bar)	0,042 € kg ⁻¹	Berechnet nach [163]
	Erdgas	0,41 € m ⁻³	[170]
	Strom	0,15 € kWh ⁻¹	[171]
Consumables	Katalysator R 1 ^e	20,918 ^g € kg ⁻¹	[172, 173]
	Katalysator R 2 ^f	37,665 € kg ⁻¹	[174]
Labour	Operator	25704 ^h € a ⁻¹	[175]

^a Referenzfall: Ethylen aus EtOH erster Generation, Ethanolkosten: 0,581 € kg⁻¹. ^b Dampfreformierung von Methan. ^c Angenommene Dichte des Kerosins: 800 kg m⁻³. ^d Strombedarf der Kesselspeisewasserpumpe nicht miteinbezogen. ^e 2Ni/40-HPV. ^f CoMo Hydrotreating Katalysator. ^g Preis für einen γ -Alumina Katalysator zuzüglich des Rohmaterialpreises der benötigten Menge an Nickel. ^h Laut Quelle belaufen sich die Arbeitskosten für den Arbeitgeber auf das Doppelte des Lohnsatzes. Der gewählte Lohnsatz entspricht dem durchschnittlichem Bruttolohn der chemischen Industrie in Brasilien im Jahr 2016.

Tabelle 4.8: Kostenstruktur und Herstellungskosten (Total Cost of Production) des Referenzprozesses.

Bezeichnung		Kosten /	
		k€ a ⁻¹	€ Kg _{Produkt} ⁻¹
Variable Cost of Production (VCOP)			
Rohmaterialien	Ethylen	315900,0	1,282
	Wasserstoff	9196,4	0,037
Nebenprodukte	Kerosin	-32807,8	-0,133
Utilities	Kühlwasser 30 °C	797,6	3,24·10 ⁻³
	Kühlwasser 10 °C	2955,8	0,012
	Kesselspeisewasser	60,7	2,46·10 ⁻⁴
	HD-Dampf (44 bar)	7199,5	0,029
	Erdgas	931,5	3,78·10 ⁻³
	Elektrizität	4333,3	1,76·10 ⁻²
	Katalysator R 1	98,1	9,98·10 ⁻⁴
Consumables	Katalysator R 2	1441,2	5,85·10 ⁻³
	Summe VCOP	310106,2	1,258
Fixed Cost of Production (FCOP)			
Labour	Operators (4 Schichten je 4,8 Personen)	493,5	0,002
	Supervision (25 % von Operating Labor)	123,4	5,01·10 ⁻⁴
	Direct Overhead (50 % von Labor + Supervision)	308,5	1,25·10 ⁻³
Maintenance	(3 % von TFCC)	2324,8	9,43·10 ⁻³
Overhead Expense	Plant Overhead (65 % von Lab. + Maint. + Dir. Ovhd.)	601,5	2,44·10 ⁻³
	Tax & Insurance (2 % von TFCC)	1549,9	6,29·10 ⁻³
Interest on Debit Financing (6 % von Working Capital)		697,4	2,83·10 ⁻³
Summe FCOP		6099	2,47·10⁻²
Annualized Capital Charge (ACC)		15421,3	6,26·10⁻²
Interest Rate: 15 %			
Jahre: 10			
Annual Capital Charge Ratio (ACCR): 0,199			
Total Cost of Production (TCOP = VCOP + FCOP + ACC)		331626,5	1,345
		in € L ⁻¹ ^a : 0,948	

^a Bei einer Dichte von 705 kg m⁻³.

Der betrachtete Referenzfall beschreibt den aktuellen Stand der Technik. Aufgrund der gewählten Ethylen-Quelle kann das hydrierte Oligomerbenzin als Biokraftstoff der ersten Generation bezeichnet werden. Dabei sind jedoch

regional unterschiedliche gesetzliche Rahmenbedingungen zu beachten. In der Bundesrepublik Deutschland würde das hydrierte Oligomerbenzin aus dem Referenzfall nur anteilig als Biokraftstoff anerkannt werden, da zur Hydrierung Wasserstoff aus fossilen Rohmaterialien eingesetzt wird [29]. Um eine Voraussage über die Herstellungskosten bei Verwendung von eventuell zukünftig verfügbaren Rohstoffen zu ermöglichen, wurden 2 weitere Fälle betrachtet, diese sind in Tabelle 4.9 näher beschrieben.

Tabelle 4.9: Rohstoffe und Kosten für weitere Fallbetrachtungen zur Abschätzung der Herstellungskosten des hydrierten Oligomerbenzins.

	Rohstoff	Prozesstechnik	Kosten / € kg⁻¹	Quelle
Fall 2	Ethylen	EtOH 2te Generation (Hydrolyse + Fermentation) ^a	1,456	[162]
	Wasserstoff	Wasserelektrolyse mit Windstrom	5,301	[168]
Fall 3	Ethylen	EtOH 2te Generation (Vergasung + Synthesegasfermentation) ^b	0,563	[162]
	Wasserstoff	Wasserelektrolyse mit Windstrom	5,301	[168]

^a Rohstoff: Lignocellulose. ^b Rohstoff: Abfallstoffe.

In Fall 2 wird auf Technologien zurückgegriffen die kurz vor ihrer Kommerzialisierung stehen bzw. bereits etabliert sind. Fall 3 hingegen greift auf eine Technologie für die Herstellung des Ethylens zurück, welche aktuell noch Gegenstand der Forschung ist. Auffällig sind die vergleichsweise sehr geringen angegebenen Kosten des Ethylens in diesem Fall. Die Autoren von [162] berufen sich in ihrer techno-ökonomischen Studie auf Daten der Firma Coskata Inc., deren Technologie jedoch mittlerweile in die Synata Bio Inc. übergegangen ist. Trotz der fragwürdig erscheinenden Kostenangabe soll dies jedoch mitbetrachtet werden, um einen Ausblick auf eventuelle zukünftige Technologien zu ermöglichen. Abbildung 4.40 vergleicht die abgeschätzten Herstellungskosten (TCOP) sowie die Kostenstruktur für die beschriebenen Fälle. Die Anlagengröße sowie sonstige Parameter wurden gegenüber dem Referenzfall nicht geändert. Die Herstellungskosten für das hydrierte Ethylen-Oligomerbenzin belaufen sich auf 0,948 € L⁻¹ für den Referenzfall und 1,342 bzw. 0,576 € L⁻¹ für Fall 2 bzw. Fall 3.

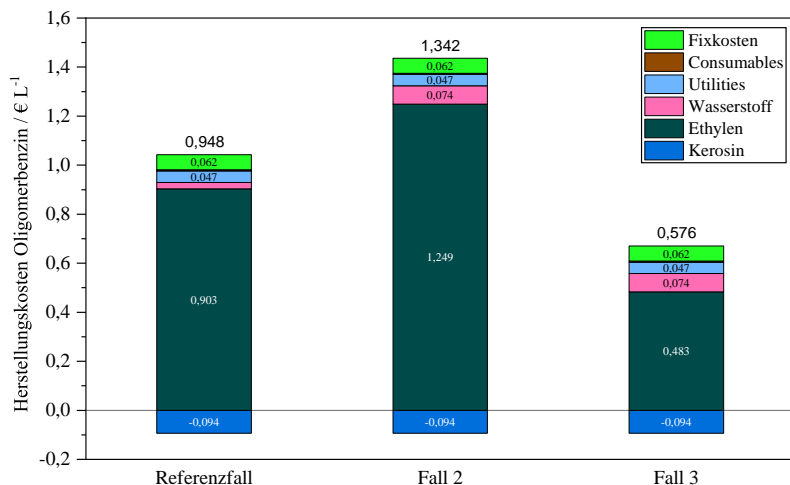


Abbildung 4.40: Herstellungskosten (Zahlenwerte über den Säulen) und Kostenstrukturen der diskutierten Fälle.

Diskussion der Ergebnisse

Wie Abbildung 4.40 deutlich zeigt, sind die Herstellungskosten stark von den jeweiligen Ethylen-Preisen abhängig. Eine, im Hinblick auf das angestrebte Ethylen-Oligomerisierungsverfahren, abgestimmte Prozessentwicklung der EtOH-Dehydratisierung könnte die aufzubringenden Kosten für das Ethylen senken. Dies erfordert jedoch weitere Forschungsarbeiten zur Ethylen-Oligomerisierung. Sollte sich zum Beispiel zeigen, dass die Nebenprodukte der EtOH-Dehydratisierung keinen negativen Einfluss auf die Oligomerisierungsreaktion ausüben, könnte auf Teile der Produktaufbereitung der EtOH-Dehydratisierung verzichtet werden. Die Kostenreduktion dürfte jedoch eher gering ausfallen, da der Ethylen-Preis überwiegend vom Preis des eingesetzten Ethanols bestimmt wird [162].

Dies bedeutet jedoch auch, dass ein zusätzlicher Verfahrensschritt zur Anhebung der Octanzahl die Herstellungskosten nur geringfügig erhöhen sollte, falls die Ausbeute nicht übermäßig davon beeinflusst wird. Die abgeschätzten

Herstellungskosten des hydrierten Ethylen-Oligomerbenzins für den Referenzfall liegen ungefähr in der selben Größenordnung des „minium selling price“ von synthetischem Kerosin (ca. $0,99 \text{ € L}^{-1}$), aus EtOH erster Generation, über AtJ-Verfahren vor [176]. Dies war zu erwarten, da es sich um sehr ähnliche Verfahren handelt, die sich hauptsächlich in ihrer Produktverteilung unterscheiden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass aufgrund des zusätzlich erforderlichen Verfahrensschrittes zur Erhöhung der Octanzahl, die Herstellung von benzinartigen Paraffinen gegenüber Kerosin mit geringfügig höheren Kosten verbunden sein dürfte.

Die Erlöse durch das Nebenprodukt Kerosin stellen neben den Ethylen-Kosten den größten Betrag der Herstellungskosten dar. Dadurch ist die Wirtschaftlichkeit des angestrebten Verfahrens stark von der Kerosinpreisentwicklung abhängig. Durch eine Verschiebung der Produktselektivität hin zur Benzinfraktion könnten die Herstellungskosten der Benzinfraktion gesenkt werden. In Tabelle 2.12 sind Katalysatorsysteme aufgelistet, welche eine geringere Selektivität zur Kerosinfraktion aufweisen. Diese führen jedoch meistens zu einer höheren Ausbeute an Butenen, was einen erhöhten Aufwand für deren Abtrennung und anschließende Rückführung in den Oligomerisierungsreaktor zur Folge hat. Gleichzeitig könnte der Aufwand zur Abtrennung der Komponenten außerhalb des Siedebereichs von Benzin reduziert werden. Um abschließend beurteilen zu können ob der Einsatz von Katalysatoren mit höherer Selektivität zu leichteren Olefinen vorteilhaft hinsichtlich der Herstellungskosten ist, sind weitere techno-ökonomische Untersuchungen notwendig. Die Forschung an Katalysatoren mit geringerer Selektivität zu Produkten außerhalb des Siedebereichs von Benzin, sowohl darunter als auch darüber, sollte daher forciert werden.

Neben den bereits diskutierten Einflüssen wirkt sich die Auswahl der Rohmaterialien erheblich auf die Herstellungskosten aus. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, wird der Einsatz von Rohstoffen die aus Nahrungs- und Futtermittelpflanzen gewonnen werden kontrovers diskutiert. Dies könnte dazu führen, dass der im Referenzfall erzeugte Kraftstoff zukünftig nicht als Biokraftstoff anerkannt wird. Die Verwendung von pflanzlichen Reststoffen (Fall 2) zur Bereitstellung des Ethylens bzw. des EtOH resultiert jedoch in einer drastischen Steigerung der Herstellungskosten. Eine vielversprechende Alternative stellt daher die Verwendung von Abfallstoffen (Fall 3) dar, wobei die abgeschätzte Kostenreduzierung aber, aufgrund der sehr niedrigen Ethylen-Kosten, durchaus angezweifelt werden kann.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Realisierbarkeit eines einfachen Verfahrens zur Herstellung von benzinartigen Paraffinen mit hohem Verzweigungsgrad durch die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung zu evaluieren. Die Identifizierung eines geeigneten Katalysators stellte dabei den Ausgangspunkt der durchzuführenden Arbeiten dar. Dazu wurde ein Screening von selbst hergestellten Katalysatorsystemen, basierend auf kommerziellen Trägermaterialien, durchgeführt. Anschließend wurde untersucht, ob eine Steigerung der Selektivität hin zu verzweigteren Oligomeren durch die Änderung der Reaktionsparameter möglich ist. Im weiteren Verlauf wurde unter den zu bevorzugenden Reaktionsbedingungen ausreichende Mengen des Oligomerbenzins produziert und dessen physikochemischen Eigenschaften charakterisiert. Ausgehend davon wurde die Eignung des erhaltenen Kraftstoffs für den Einsatz in Ottomotoren eingeschätzt. Weiterhin wurde die Langzeitstabilität des eingesetzten Katalysatorsystems untersucht. Mit Hilfe zusätzlicher Experimente konnte das zugrundeliegende Reaktionsnetzwerk der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung aufgestellt werden. Abschließend erfolgte eine wirtschaftliche Bewertung des betrachteten Verfahrens.

Basierend auf der durchgeführten Literaturrecherche wurden mesoporöse Silica-Aluminas als geeignete Trägermaterialien für die herzustellenden Katalysatorsysteme ausgewählt. Um den optimalen Nickelgehalt der Katalysatorsysteme zu identifizieren wurden drei kommerzielle Silica-Aluminas mit jeweils 1, 2 und 5 Gew.% Nickel beladen. Dabei zeigte sich, dass es zu einer Reduktion der Brønstedt sauren Zentren der ohnehin schwach Brønstedt sauren Trägermaterialien kam. Generell führte eine niedrige Nickel-Beladung zu einem niedrigen Ethylen-Umsatz. Die wenigen vorhandenen Brønstedt sauren Zentren wirkten sich jedoch begünstigend auf diesen aus. Bei einem hohem Nickelgehalt erzielten jedoch auch die schwach Brønstedt sauren Katalysatorsysteme einen hohen Ethylen-Umsatz. Das Produktspektrum bestand aus Kohlenwasserstoffketten mit einer überwiegend geraden Anzahl an C-Atomen. ^1H -NMR Untersuchun-

gen zeigten, dass aromatische Verbindungen, wenn überhaupt vorhanden, nur in Spuren auftraten. Die Kettenlängenverteilung folgte dabei nicht der für Oligomerisierungsreaktionen typischen Schulz-Flory-Verteilung. Bis auf Katalysatorsysteme welche auf dem Brønstedt sauersten Trägermaterial (Siralex 40 HPV) basierten, stellten Butene das Hauptprodukt dar. Die Reaktionsprodukte mit bis zu 6 C-Atomen waren überwiegend unverzweigt. Der sprunghafte Anstieg verzweigter Strukturisomere bei Reaktionsprodukten mit mehr als 6 C-Atomen deutete darauf hin, dass die höheren Oligomere über kationische Reaktionsmechanismen gebildet wurden. Weiterhin lies der hohe Anteil des 3,4-Dimethylhexens innerhalb der C₈-Oligomere die Vermutung zu, dass diese Kettenlängenfraktion überwiegend durch Dimerisierung des initial gebildeten 2-Butens entsteht.

Anhand der Ergebnisse des Screenings wurde ein geeignetes Katalysatorsystem ausgewählt um den Einfluss von Temperatur, Druck und Verweilzeit zu untersuchen. Von besonderem Interesse waren dabei Auswirkungen auf den Verzweigungsgrad der erhaltenen Reaktionsprodukte. Es zeigte sich, dass zwei Temperaturregionen mit unterschiedlicher Aktivität vorlagen. Sowohl bei niedrigen Temperaturen von 80 °C als auch bei hohen Temperaturen von 240 °C konnte eine Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Insgesamt stieg der Anteil verzweigter Strukturisomere mit zunehmender Temperatur an. Jedoch sank gleichzeitig der Anteil der zweifach verzweigten C₈-Oligomere. Dies konnte mit der Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes des 2- zu 1-Buten Verhältnisses zugunsten des 1-Butens erklärt werden. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass entgegen der Auffassung aus der Literatur, niedrigere Reaktionstemperaturen zu einer höheren Octanzahl innerhalb der Benzinfraktion führen.

Ein erhöhter Reaktionsdruck wirkte sich begünstigend auf den Ethylen-Umsatz aus. Aufgrund der stärker ablaufenden C₄-Dimerisierung verschob sich dabei das Produktspektrum hin zu längeren Oligomeren. Weiterhin wurde beobachtet, dass sowohl der Anteil an Reaktionsprodukten mit ungerader Anzahl an C-Atomen als auch der Anteil verzweigter Oligomere, mit zunehmendem Druck Anstieg.

Der Einfluss der Verweilzeit auf den Ethylen-Umsatz konnte mit den vorhandenen experimentellen Daten nicht eindeutig aufgeklärt werden. Jedoch ließen die Ergebnisse vermuten, dass die Weiterreaktion der Butene über sauer katalysierte Reaktionspfade vergleichsweise langsam abläuft. Kurze Verweilzeiten

führten daher zu einem geringeren Anteil an verzweigten Strukturisomeren und insgesamt kürzeren Oligomeren im Produktspektrum.

Ein Langzeitversuch bei 120 °C, 50 bar und 8 h⁻¹, welcher über 169 h andauerte, lieferte Erkenntnisse über die Stabilität des selbst hergestellten Katalysatorsystems. Mit fortschreitender Versuchszeit wurde eine Änderung des Produktspektrums beobachtet, die gegen Versuchsende jedoch immer geringer ausfiel. Dies ließ vermuten, dass nach einer initialen Deaktivierungsphase das Katalysatorsystem eine konstante Performance zeigen könnte. Im Laufe dieses Versuchs sank der Anteil an höheren Oligomeren wie auch deren Verzweigungsgrad, was vermuten lässt dass die Brønstedt sauren Zentren überwiegend von der Deaktivierung betroffen sind. Inwiefern dies auch auf die Nickel-Komponente zutrifft, konnte jedoch nicht geklärt werden, da der konstant hohe Ethylen-Umsatz von über 99 % eine etwaige Deaktivierung der Nickel-Komponente verschleiern könnte.

Die erzeugte Benzin-Fraktion (C₅ - C₁₂ Kohlenwasserstoffe) wurde hydriert und auf ihre kraftstoffrelevanten Eigenschaften analysiert. Die Research-Octanzahl fiel mit < 50 sehr gering aus, auch der Dampfdruck sowie der Flammpunkt zeigten Abweichungen zu herkömmlichen Benzinen. Dies lässt sich auf den hohen Anteil an langkettigen Paraffinen innerhalb der Benzinfraktion zurückführen. Hingegen zeigten die Dichte, der untere Heizwert, die Viskosität, die Oxidationsstabilität und auch die Korrosionswirkung eine gute Übereinstimmung mit der DIN EN 228. Basierend auf diesen Analyseergebnissen scheint die gesamte hydrierte C₅ - C₁₂ Fraktion jedoch nicht zur direkten Verwendung als Kraftstoff in Ottomotoren geeignet.

Um die zugrundeliegenden Reaktionspfade und das sich daraus ergebende Reaktionsnetzwerk weiter aufzuklären wurden zusätzliche Experimente durchgeführt. Durch Zugabe von weiterem Trägermaterial, im Reaktor hinter dem Nickel-Katalysatorsystem angeordnet, sollten die sauer katalysierten Reaktionen gezielter beobachtet werden. Unter anderem wurde die Annahme bestätigt, dass die höheren Oligomere durch sauer katalysierte Kettenfortpflanzungsreaktionen mit den, über einen Nickel-katalysierten Reaktionsmechanismus, initial gebildeten Butenen gebildet werden. Zudem zeigten die Ergebnisse, dass der Großteil der gebildeten Hexene ebenfalls über einen Nickel-katalysierten Reaktionsmechanismus entstehen.

Die direkte Umsetzung von höheren Olefinen am bisher verwendeten Nickel-Katalysatorsystem ließ erkennen, dass bei den angewandten Reaktionspara-

metern Typ B Skelettisomerisierungen (Entstehung neuer Seitenketten) nur in geringem Umfang ablaufen. Demzufolge entstehen die Seitenketten der Reaktionsprodukte direkt beim Kettenwachstumsschritt. Weiterhin wurde gezeigt, dass lineare Olefine nicht als Edukte für ablaufende Crack-Reaktionen herangezogen werden.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wurde ein umfassendes Reaktionsnetzwerk entwickelt, welches die Hauptreaktionspfade der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung darstellt. Dabei wurde zwischen Nickel- und sauer katalysierten Reaktionspfaden unterschieden. Neben allen gasförmigen Reaktionsprodukten wurden alle Hauptprodukte bis zur C₈-Fraktion berücksichtigt, welche mehr als 0,5 Gew.% zum gesamten Produktspektrum der flüssigen Reaktionsprodukte (C₅₊) beitragen. Besonders herausgearbeitet wurde die Bedeutung der Dimerisierung von 1- und 2-Butenen im Hinblick auf den Verzweigungsgrad der gebildeten Octene. Die Anwendung eines in der gegenwärtigen Literatur akzeptierten Modells für β -Spaltungen erlaubte eine Vorhersage der für Crack-Reaktionen herangezogenen Produktfraktionen.

Um die ungefähre Größenordnung der Herstellungskosten von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen zu ermitteln wurde eine Kostenschätzung durchgeführt. Bei Eduktmengen von 300 000 t_{Ethylen} a⁻¹ lagen die Herstellungskosten bei 0,948 € L⁻¹ und damit in der Nähe von Kerosin welches über Alcohol to Jet -Verfahren erzeugt wird. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Verfahren war dies jedoch zu erwarten. Es muss aber beachtet werden, dass das betrachtete Verfahren keinen zusätzlichen Schritt zur Anhebung der Octanzahl beinhaltet.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Realisierung eines Verfahrens zur Herstellung benzinartiger Paraffine durch die heterogen katalysierte Ethylen-Oligomerisierung möglich ist, wenn es gelingt die Octanzahl der Reaktionsprodukte anzuheben. Dies könnte durch die Zumischung von Propen, Buten oder Iso-Buten als Verzweigungsreagenz gelingen. Ein zusätzlicher Verfahrensschritt oder eine Katalysatorfunktion zur Isomerisierung der erhaltenen Oligomeren könnte ebenfalls zur Erfüllung dieses Ziels beitragen. Zukünftige Untersuchungen sollten sich daher auf diese Bereiche konzentrieren.

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency. *World Energy Outlook 2019*. 2019. URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/caf32f3b-en.pdf?expires=1574755293&id=id&accname=ocid43023314&checksum=CE5A87D748054CAD36E2A9D814EE26AC> (aufgerufen am 22.06.2024).
- [2] International Energy Agency. *Global EV Outlook 2019: Scaling up the transition to electric mobility*. 2019. URL: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2019> (aufgerufen am 22.06.2024).
- [3] Pathak, Minal and Slade, Raphael and Pichs-Madruga, Ramón and Ürges-Vorsatz, Diana and R. Shukla, Priyadarshi and Skea, Jim. *Technical Summary*. In: *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2022. URL: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/downloads/report/IPCC_AR6_WGIII_TechnicalSummary.pdf (aufgerufen am 21.10.2023).
- [4] International Energy Agency. *Market Report Series: Renewables 2019*. 2019. URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/b3911209-en.pdf?expires=1573998589&id=id&accname=ocid43023314&checksum=4E9AEE50E1A25419DB9DFB5A2F42FFB1> (aufgerufen am 22.06.2024).
- [5] European Union (EU). *Paris Agreement*. 2015. URL: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:22016A1019\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:22016A1019(01)) (aufgerufen am 22.06.2024).
- [6] International Transport. *ITF Transport Outlook 2019*. 2019. URL: https://www.oecd-ilibrary.org/deliver/transp_outlook-en-2019-en.pdf?itemId=%2Fcontent%2Fpublication%2Ftransp_outlook-en-2019-en&mimeType=pdf (aufgerufen am 22.06.2024).

- [7] International Energy Agency. *Fuel Economy in Major Car Markets: Technology and Policy Drivers 2005-2017*. 2019. URL: https://theicct.org/sites/default/files/publications/GFEI_WP19_Final_V3_Web.pdf (aufgerufen am 22. 06. 2024).
- [8] Spicher, Ulrich. „Analyse der Effizienz zukünftiger Antriebssysteme für die individuelle Mobilität“. In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 73(2), 2012, S. 98–105. DOI: 10.1365/s35146-012-0242-4.
- [9] International Energy Agency. *Market Report Series: Renewables 2022*. 2022. URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/deliver/96bc279a-en.pdf?itemId=%2Fcontent%2Fpublication%2F96bc279a-en&mimeType=pdf> (aufgerufen am 20. 05. 2023).
- [10] Lynd, Lee R.; Liang, Xiaoyu; Bidy, Mary J.; Allee, Andrew; Cai, Hao; Foust, Thomas; Himmel, Michael E.; Laser, Mark S.; Wang, Michael und Wyman, Charles E. „Cellulosic ethanol: status and innovation“. In: *Current Opinion in Biotechnology* 45, 2017, S. 202–211. DOI: 10.1016/j.copbio.2017.03.008.
- [11] International Energy Agency. *Technology Roadmap: Biofuels for Transport*. 2011. URL: <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264118461-en.pdf?expires=1575477812&id=id&accname=ocid43023314&checksum=50AC913157162F4A66867D8DB0B32A5E> (aufgerufen am 22. 06. 2024).
- [12] Henry, Joseph. *The vehicle adaption to ethanol fuel*. Brazilian vehicle manufacturers association (ANFAVEA). 2007. URL: http://www.comexresponde.comexbrasil.gov.br/portalmDIC/arquivos/dwnl_1399915719.pdf (aufgerufen am 19. 11. 2019).
- [13] International Energy Agency - Energy Technology Systems Analysis Program (IEA-ETSAP) and International Renewable Energy Agency (IRENA). *Production of Bio-ethylene: Technology Brief*. 2013. URL: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2013/IRENA-ETSAP-Tech-Brief-I13-Production_of_Bio-ethylene.pdf (aufgerufen am 22. 06. 2024).
- [14] Mohsenzadeh, Abas; Zamani, Akram und Taherzadeh, Mohammad J. „Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation“. In: *ChemBioEng Reviews* 4(2), 2017, S. 75–91. DOI: 10.1002/cben.201600025.

-
- [15] Mehlberg, Robert L.; Pujadó, Peter R. und Ward, Dennis J. „Olefin Condensation“. In: *Handbook of Petroleum Processing*. Hrsg. von Steven A. Treese; Peter R. Pujadó und David S. J. Jones. Cham: Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-14529-7_6.
- [16] Eichlseder, Helmut; Klütting, Manfred und Piock, Walter F. „Grundlagen und Technologien des Ottomotors“. In: *Der Fahrzeugantrieb*. Hrsg. von Helmut List. Wien: Springer, 2008, XIV, 264 S. doi: 10.1007/978-3-211-47104-3.
- [17] Sass, Friedrich. *Geschichte des deutschen Verbrennungsmotorenbaues von 1860 bis 1918*. Berlin: Springer, 1962.
- [18] Speight, James G. „Gasoline“. In: *Handbook of Petroleum Product Analysis*. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2015. Kap. 6. doi: 10.1002/9781118986370.ch6.
- [19] Rheinberg, Oliver van. „Overview of Liquid Fuels“. In: *Handbook of Combustion Vol. 3: Gaseous and Liquid Fuels*. Hrsg. von Maximilian Lackner; Franz Winter und Avinash K. Agarwal. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. Kap. 10. doi: 10.1002/9783527628148.hoc049.
- [20] Skevis, George. „Liquid Biofuels: Bioalcohols, Biodiesel and Biogasoline and Algal Biofuels“. In: *Handbook of Combustion Vol. 3: Gaseous and Liquid Fuels*. Hrsg. von Maximilian Lackner; Franz Winter und Avinash K. Agarwal. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. Kap. 17. doi: 10.1002/9783527628148.hoc051.pub2.
- [21] Dörmer, Wolfgang; Neumann, Norbert; Clasen, Volker; Pfisterer, Ulrich und Busch, Oliver. „Betriebsstoffe“. In: *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. Hrsg. von Richard van Basshuysen und Fred Schäfer. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2015. doi: 10.1007/978-3-658-04678-1_22.
- [22] Harnisch, Falk; Blei, Ingo; Santos, Tatiane Regina dos; Möller, Maria; Nilges, Peter; Eilts, Peter und Schröder, Uwe. „From the test-tube to the test-engine: assessing the suitability of prospective liquid biofuel compounds“. In: *RSC Advances* 3(25), 2013, S. 9594–9605. doi: 10.1039/C3RA40354H.
- [23] *DIN EN 228:2014, Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Unverbleite Otto-kraftstoffe – Anforderungen und Prüfverfahren.*

- [24] Dietsche, Karl-Heinz und Reif, Konrad. *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. Hrsg. von Robert Bosch GmbH. 29. Auflage. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2019.
- [25] Hamid, Halim und Ali, Mohammad Ashraf. „Properties of MTBE and Other Oxygenates“. In: *Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates*. Hrsg. von Halim Hamid und Mohammed Ashraf Ali. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
- [26] Jones, David S. J. und Treese, Steven A. „Petroleum Products and a Refinery Configuration“. In: *Handbook of Petroleum Processing*. Hrsg. von Steven A. Treese; Peter R. Pujadó und David S. J. Jones. Cham: Springer International Publishing, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-14529-7_10.
- [27] „Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG“. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* L 140, 2009-06-05, S. 16–62.
- [28] „Richtlinie (EU) 2018/2001 des europäischen Parlaments und des Rates vom 11. Dezember 2018 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen“. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* L 328, 2018-12-21, S. 82–209.
- [29] § 37, Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG). Neugefasst durch Bek. v. 17.5.2013 I 1274, zuletzt geändert durch Art. 1 G v. 20.11.2014 I 1740.
- [30] Gschwend, Dominik; Soltic, Patrik; Wokaun, Alexander und Vogel, Frédéric. „Review and Performance Evaluation of Fifty Alternative Liquid Fuels for Spark-Ignition Engines“. In: *Energy & Fuels* 33(3), 2019, S. 2186–2196. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02910.
- [31] Adolf, Jörg und Breloh, Philipp. „Vermarktung von Biokraftstoffen -- Potenziale, Akteure, Handlungsfelder“. In: *Biokraftstoffe und Biokraftstoffprojekte: Rechtliche, technische und wirtschaftliche Aspekte*. Hrsg. von Jörg Böttcher; Nina Hampl; Martin Kügemann und Florian Lüdeke-Freund. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. DOI: 10.1007/978-3-642-55066-9_2.

- [32] Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft. *Marktdaten 2018*. 2019. URL: https://www.bdbe.de/application/files/3515/5903/5982/Marktdaten_2018.pdf (aufgerufen am 17. 11. 2019).
- [33] Klerk, Arno de. „Fischer Tropsch fuels refinery design“. In: *Energy Environ. Sci.* 4, 4 2011, S. 1177–1205. DOI: 10.1039/C0EE00692K.
- [34] Kamara, Bukirwa Irene und Coetzee, Johan. „Overview of High-Temperature Fischer-Tropsch Gasoline and Diesel Quality“. In: *Energy & Fuels* 23(4), 2009, S. 2242–2247. DOI: 10.1021/ef800924z.
- [35] Exxon Mobil. *An alternative for liquid fuel production*. 2009. URL: <https://www.globalsyngas.org/uploads/eventLibrary/16HINDMAN.pdf> (aufgerufen am 13. 12. 2019).
- [36] ePURE, European renewable ethanol association. *Share of european renewable ethanol produced from each feedstock type*. 2019. URL: <https://epure.org/media/1930/share-of-european-renewable-ethanol-produced-from-each-feedstock-type-2018.jpg> (aufgerufen am 19. 11. 2019).
- [37] ProcessNet-Arbeitsausschuss "Alternative flüssige und gasförmige Kraft- und Brennstoffe". *Positionspapier: Fortschrittliche alternative flüssige Brenn- und Kraftstoffe: Für Klimaschutz im globalen Rohstoffwandel*. 2017. URL: https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/2017_Positionspapier+Alt+Kraftstoffe-p-20002790.pdf (aufgerufen am 22. 06. 2024).
- [38] Wallington, Timothy J.; Kaiser, Edward W. und Farrell, John T. „Automotive fuels and internal combustion engines: a chemical perspective“. In: *Chem. Soc. Rev.* 35, 4 2006, S. 335–347. DOI: 10.1039/B410469M.
- [39] Krumm, H.; Reglitzky, A.A. und Schnieder, H. „Zukünftige Kraftstoffe - Potential zur Minderung der Schadstoffemissionen“. In: H., Appel. *Stadtauto - Mobilität, Ökologie, Ökonomie, Sicherheit*. Fortschritte der Fahrzeugtechnik 13. Braunschweig: Vieweg, 1995. Kap. 10.
- [40] Neri, F.; Foderi, C.; Laschi, A.; Fabiano, F.; Cambi, M.; Sciarra, G.; Aprea, M. C.; Cenni, A. und Marchi, E. „Determining exhaust fumes exposure in chainsaw operations“. In: *Environmental Pollution* 218, 2016, S. 1162–1169. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.08.070.

- [41] Finger, David; Schäffeler, Ulrich und Keller, Mario. *Einsatzfelder und nutzen des Alkylatbenzins*. 2008. URL: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.24058.44487> (aufgerufen am 22. 06. 2024).
- [42] Zardini, Alessandro A.; Platt, Stephen M.; Clairotte, Michael; El Haddad, Imad; Temime-Roussel, Brice; Marchand, Nicolas; Ježek, Irena; Drinovec, Luka; Močnik, Griša; Slowik, Jay G.; Manfredi, Urbano; Prévôt, André S. H.; Baltensperger, Urs und Astorga, Covadonga. „Effects of alkylate fuel on exhaust emissions and secondary aerosol formation of a 2-stroke and a 4-stroke scooter“. In: *Atmospheric Environment* 94, 2014, S. 307–315. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.03.024.
- [43] Hommeltoft, Sven Ivar. „Isobutane alkylation: Recent developments and future perspectives“. In: *Applied Catalysis A: General* 221(1), 2001. Hoelderich Special Issue, S. 421–428. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00817-1.
- [44] Kaiser, Edward W.; Siegl, Walter O.; Cotton, David F. und Anderson, Richard W. „Effect of fuel structure on emissions from a spark-ignited engine. 3. Olefinic fuels“. In: *Environmental Science & Technology* 27(7), 1993, S. 1440–1447. doi: 10.1021/es00044a021.
- [45] Hajbabaie, Maryam; Karavalakis, Georgios; Miller, J. Wayne; Villela, Mark; Xu, Karen Huaying und Durbin, Thomas D. „Impact of olefin content on criteria and toxic emissions from modern gasoline vehicles“. In: *Fuel* 107, 2013, S. 671–679. doi: 10.1016/j.fuel.2012.12.031.
- [46] Shen, Yitao; Shuai, Shijin; Wang, Jianxin und Xiao, Jianhua. „Optimization of gasoline hydrocarbon compositions for reducing exhaust emissions“. In: *Journal of Environmental Sciences* 21(9), 2009, S. 1208–1213. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62405-5.
- [47] Kaiser, Edward W.; Siegl, Walter O.; Cotton, David F. und Anderson, Richard W. „Effect of fuel structure on emissions from a spark-ignited engine. 2. Naphthene and aromatic fuels“. In: *Environmental Science & Technology* 26(8), 1992, S. 1581–1586. doi: 10.1021/es00032a014.
- [48] Zervas, E.; Montagne, X. und Lahaye, J. „The Influence of Gasoline Formulation on Specific Pollutant Emissions“. In: *Journal of the Air & Waste Management Association* 49(11), 1999, S. 1304–1314. doi: 10.1080/10473289.1999.10463969.

- [49] Peng, Jianfei; Hu, Min; Du, Zhuofei; Wang, Yinhui; Zheng, Jing; Zhang, Wenbin; Yang, Yudong; Qin, Yanhong; Zheng, Rong; Xiao, Yao; Wu, Yusheng; Lu, Sihua; Wu, Zhijun; Guo, Song; Mao, Hongjun und Shuai, Shijin. „Gasoline aromatics: a critical determinant of urban secondary organic aerosol formation“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 17(17), 2017, S. 10743–10752. DOI: 10.5194/acp-17-10743-2017.
- [50] Karavalakis, Georgios; Short, Daniel; Vu, Diep; Russell, Robert; Hajbabaie, Maryam; Asa-Awuku, Akua und Durbin, Thomas D. „Evaluating the Effects of Aromatics Content in Gasoline on Gaseous and Particulate Matter Emissions from SI-PFI and SIDI Vehicles“. In: *Environmental Science & Technology* 49(11), 2015, S. 7021–7031. DOI: 10.1021/es5061726.
- [51] Liu, Shenghua; Clemente, Eddy R. Cuty; Hu, Tiegang und Wei, Yanjv. „Study of spark ignition engine fueled with methanol/gasoline fuel blends“. In: *Applied Thermal Engineering* 27(11), 2007, S. 1904–1910. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.12.024.
- [52] Yücesu, Hüseyin Serdar; Topgül, Tolga; Çinar, Can und Okur, Melih. „Effect of ethanol–gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in different compression ratios“. In: *Applied Thermal Engineering* 26(17), 2006, S. 2272–2278. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.03.006.
- [53] Costagliola, M.A.; Simio, L. De; Iannaccone, S. und Prati, M.V. „Combustion efficiency and engine out emissions of a S.I. engine fueled with alcohol/gasoline blends“. In: *Applied Energy* 111, 2013, S. 1162–1171. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.09.042.
- [54] Storch, Michael; Koegl, Matthias; Altenhoff, Michael; Will, Stefan und Zigan, Lars. „Investigation of soot formation of spark-ignited ethanol-blended gasoline sprays with single- and multi-component base fuels“. In: *Applied Energy* 181, 2016, S. 278–287. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.08.059.
- [55] Singh, Suraj B.; Dhar, Atul und Agarwal, Avinash K. „Technical feasibility study of butanol–gasoline blends for powering medium-duty transportation spark ignition engine“. In: *Renewable Energy* 76, 2015, S. 706–716. DOI: 10.1016/j.renene.2014.11.095.

- [56] Yusri, I.M.; Mamat, R.; Najafi, G.; Razman, A.; Awad, Omar I.; Azmi, W.H.; Ishak, W.F.W. und Shaiful, A.I.M. „Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77, 2017, S. 169–181. doi: 10.1016/j.rser.2017.03.080.
- [57] Arteconi, Alessia; Mazzarini, Alessandro und Di Nicola, Giovanni. „Emissions from Ethers and Organic Carbonate Fuel Additives: A Review“. In: *Water, Air, & Soil Pollution* 221(1), 2011, S. 405–423. doi: 10.1007/s11270-011-0804-y.
- [58] Pouloupoulos, S. und Philippopoulos, C. „Influence of MTBE addition into gasoline on automotive exhaust emissions“. In: *Atmospheric Environment* 34(28), 2000, S. 4781–4786. doi: 10.1016/S1352-2310(00)00257-0.
- [59] Lim, Cheol-Soo; Lim, Jae-Hyun; Cha, Jun-Seok und Lim, Jae-Yong. „Comparative effects of oxygenates-gasoline blended fuels on the exhaust emissions in gasoline-powered vehicles“. In: *Journal of Environmental Management* 239, 2019, S. 103–113. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.039.
- [60] York, Diana; Scheckler, John C. und Tajbl, Daniel G. „UOP Catalytic Condensation Process For Transportation Fuels“. In: *Handbook of Petroleum Refining Processes*. Hrsg. von Robert A. Meyers. 2. Auflage. McGraw-Hill, 1997. Kap. 1.3.
- [61] Pines, Herman. *The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions*. New York, NY: Academic Press, 1981. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-557160-9.X5001-1>.
- [62] Schmerling, Louis und Ipatieff, Vladimir N. „The Mechanism of the Polymerization of Alkenes“. In: Hrsg. von W.G. Frankenburg; V.I. Komarewsky und E.K. Rideal. Bd. 2. *Advances in Catalysis*. Academic Press, 1950, S. 21–80. doi: 10.1016/S0360-0564(08)60374-0.
- [63] Klerk, Arno de und Furimsky, Edward. „Catalysis in the Upgrading of Fischer–Tropsch Syncrude“. In: *Catalysis in the Refining of Fischer–Tropsch Syncrude*. Catalysis Series. The Royal Society of Chemistry, 2010. Kap. 5. doi: 10.1039/9781849732017-00040.

- [64] Keil, Frerich J. „Methanol-to-hydrocarbons: process technology“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 29(1–2), 1999, S. 49–66. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00320-5.
- [65] Tabak, S. A.; Krambeck, F. J. und Garwood, W. E. „Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst“. In: *AIChE Journal* 32(9), 1986, S. 1526–1531. DOI: 10.1002/aic.690320913.
- [66] Nicholas, Christopher P. „Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals“. In: *Applied Catalysis A: General* 543, 2017, S. 82–97. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.06.011.
- [67] Eagan, Nathaniel M.; Kumbhalkar, Mrunmayi D.; Buchanan, J. Scott; Dumesic, James A. und Huber, George W. „Chemistries and processes for the conversion of ethanol into middle-distillate fuels“. In: *Nature Reviews Chemistry* 3(4), 2019, S. 223–249. DOI: 10.1038/s41570-019-0084-4.
- [68] Mahdi, Hilman Ibnu und Muraza, Oki. „Conversion of Isobutylene to Octane-Booster Compounds after Methyl tert-Butyl Ether Phaseout: The Role of Heterogeneous Catalysis“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(43), 2016, S. 11193–11210. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02533.
- [69] Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Leonard, J.; Bonnifay, P. und Andrews, J. W. „Another use for Dimersol“. In: *Hydrocarbon Processing*, Mai 61(5), 1982, S. 110–112.
- [70] Raseev, Serge. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Boca Raton: CRC Press, 2003. Kap. 9. DOI: 10.1201/9780203912300.
- [71] Leprince, Pierre. „Oligomerization“. In: *Petroleum refining*. Hrsg. von Pierre Leprince. Bd. 3: Conversion processes. Paris: Éd. Technip, 2001. Kap. 9.
- [72] Leonard, J. und Gaillard, J. F. „Make octenes with Dimersol X“. In: *Hydrocarbon Processing*, März 60(3), 1981, S. 99–100.
- [73] Favre, F.; Forestière, A.; Hugues, F.; Olivier-Bourbigou, H. und Chodorge, J.A. „From Monophasic Dimersol to Biphasic Difasol“. In: *Oil Gas European Magazine* 31(2), 2005, OG83–OG87.
- [74] Ipatieff, Vladimir N.; Corson, B. B. und Egloff, Gustav. „Polymerization, a New Source of Gasoline“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 27(9), 1935, S. 1077–1081. DOI: 10.1021/ie50309a027.

- [75] Avidan, A.A. „Gasoline and Distillate Fuels From Methanol“. In: *Methane Conversion*. Hrsg. von D.M. Bibby; C.D. Chang; R.F. Howe und S. Yurchak. Bd. 36. Studies in Surface Science and Catalysis. 1988, S. 307–323. doi: 10.1016/S0167-2991(09)60524-3.
- [76] Tabak, S.A. und Krambeck, F.J. „Shaping process makes fuels“. In: *Hydrocarbon Processing* 64(9), 1985, S. 72–74.
- [77] Tabak, S.A. und Yurchak, S. „Conversion of methanol over ZSM-5 to fuels and chemicals“. In: *Catalysis Today* 6(3), 1990, S. 307–327. doi: 10.1016/0920-5861(90)85007-B.
- [78] *DIN EN 590:2014, Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren (Deutsche Fassung EN 590:2013 + AC:2014)*.
- [79] Lavrenov, A.V.; Karpova, T.R.; Buluchevskii, E.A. und Bogdanets, E.N. „Heterogeneous oligomerization of light alkenes: 80 years in oil refining“. In: *Catalysis in Petroleum Refining Industry* 8(4), 2016, S. 316–327. doi: 10.1134/S2070050416040061.
- [80] O’Connor, Cyril T. „Oligomerization“. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Kap. 13.9. doi: 10.1002/9783527610044.hetcat0144.
- [81] Sanati, Mehri; Hornell, Christina und Jaras, Sven G. „The oligomerization of alkenes by heterogeneous catalysts“. In: *Catalysis*. Bd. 14. The Royal Society of Chemistry, 1999, S. 236–288. doi: 10.1039/9781847553263-00236.
- [82] Keim, Wilhelm. „Oligomerisierung von Ethen zu α -Olefinen: Erfindung und Entwicklung des Shell-Higher-Olefin-Prozesses (SHOP)“. In: *Angewandte Chemie* 125(48), 2013, S. 12722–12726. doi: 10.1002/ange.201305308.
- [83] Martínez, Agustín; Arribas, Maria A.; Concepción, Patricia und Moussa, Sara. „New bifunctional Ni–H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene“. In: *Applied Catalysis A: General* 467, 2013, S. 509–518. doi: 10.1016/j.apcata.2013.08.021.

- [84] Toch, K.; Thybaut, J. W.; Arribas, M. A.; Martínez, A. und Marin, G. B. „Steering linear 1-alkene, propene or gasoline yields in ethene oligomerization via the interplay between nickel and acid sites“. In: *Chemical Engineering Science* 173, 2017, S. 49–59. DOI: 10.1016/j.ces.2017.07.025.
- [85] Ipatieff, Vladimir N. und Corson, B. B. „Gasoline from Ethylene by Catalytic Polymerization“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28(7), 1936, S. 860–863. DOI: 10.1021/ie50319a027.
- [86] Ipatieff, Vladimir N. und Pines, Herman. „Propylene Polymerization: Under High Pressure and Temperature with and without Phosphoric Acid“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 28(6), 1936, S. 684–686. DOI: 10.1021/ie50318a018.
- [87] Ipatieff, Vladimir N. und Pines, Herman. „Polymerization of Ethylene Under High Pressures in the Presence of Phosphoric Acid“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 27(11), 1935, S. 1364–1369. DOI: 10.1021/ie50311a032.
- [88] Bessell, Sandra und Seddon, Duncan. „The conversion of ethene and propene to higher hydrocarbons over ZSM-5“. In: *Journal of Catalysis* 105(1), 1987, S. 270–275. DOI: 10.1016/0021-9517(87)90029-7.
- [89] Bailey, Grant C. und Reid, James A. „SiO₂-Al₂O₃-NiO Catalyst and its preparation“. US2581228A. 1952.
- [90] Bailey, Grant C. und Reid, James A. „Catalytic Polymerization of Olefins“. US2606940A. 1952.
- [91] Moussa, Sara; Arribas, Maria A.; Concepción, Patricia und Martínez, Agustín. „Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: The influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance“. In: *Catalysis Today* 277, Part 1, 2016, S. 78–88. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.032.
- [92] Lee, Maeum; Yoon, Ji Woong; Kim, Youngmin; Yoon, Ji Sun; Chae, Ho-Jeong; Han, Yo-Han und Hwang, Dong Won. „Ni/SIRAL-30 as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization“. In: *Applied Catalysis A: General* 562, 2018, S. 87–93. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.06.004.

- [93] Henry, Reynald; Komurcu, Mustafa; Ganjkanlou, Yadolah; Brogaard, Rasmus Y.; Lu, Li; Jens, Klaus-Joachim; Berlier, Gloria und Olsbye, Unni. „Ethene oligomerization on nickel microporous and mesoporous-supported catalysts: Investigation of the active sites“. In: *Catalysis Today* 299, 2018, S. 154–163. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.029.
- [94] Heveling, Josef; Nicolaides, Christakis P. und Scurrrell, Michael S. „True Nickel-Catalyzed Oligomerization versus Hetero-Oligomerization: Development of Indicators for Determining the Mode of Oligomerization as a Function of Reaction Temperature“. In: *Catalysis Letters* 95(1-2), 2004, S. 87–91. DOI: 10.1023/B:CATL.0000023726.51541.a1.
- [95] Lacarriere, Antoine; Robin, Julien; Świerczyński, Dariusz; Finiels, Annie; Fajula, François; Luck, Francis und Hulea, Vasile. „Distillate-Range Products from Non-Oil-Based Sources by Catalytic Cascade Reactions“. In: *ChemSusChem* 5(9), 2012, S. 1787–1792. DOI: 10.1002/cssc.201200092.
- [96] Ng, F. T. T. und Creaser, D. C. „Ethylene Dimerization: Kinetics and Selectivity for 1-Butene“. In: *Progress in Catalysis*. Hrsg. von J. Smith Kevin und C. Sanford Emerson. Bd. 73. Studies in Surface Science and Catalysis. 1992, S. 123–131. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)60805-8.
- [97] Espinoza, R. L.; Nicolaides, C. P.; Korf, C. J. und Snel, R. „Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-alumina; Effect of the nickel concentration“. In: *Applied Catalysis* 31(2), 1987, S. 259–266. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)80695-8.
- [98] Jan, Oliver und Resende, Fernando L. P. „Liquid hydrocarbon production via ethylene oligomerization over Ni-H β “. In: *Fuel Processing Technology* 179, 2018, S. 269–276. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.07.004.
- [99] Finiels, Annie; Fajula, Francois und Hulea, Vasile. „Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization - a review“. In: *Catalysis Science & Technology* 4(8), 2014, S. 2412–2426. DOI: 10.1039/C4CY00305E.
- [100] Ghashghaee, Mohammad. „Heterogeneous catalysts for gas-phase conversion of ethylene to higher olefins“. In: *Reviews in Chemical Engineering* 34(5), 2017, S. 595. DOI: 10.1515/revce-2017-0003.

- [101] Brogaard, Rasmus Y. und Olsbye, Unni. „Ethene Oligomerization in Ni-Containing Zeolites: Theoretical Discrimination of Reaction Mechanisms“. In: *ACS Catalysis*, 2016, S. 1205–1214. doi: 10.1021/acscatal.5b01957.
- [102] Moussa, Sara; Concepción, Patricia; Arribas, María A. und Martínez, Agustín. „Nature of Active Nickel Sites and Initiation Mechanism for Ethylene Oligomerization on Heterogeneous Ni-beta Catalysts“. In: *ACS Catalysis* 8(5), 2018, S. 3903–3912. doi: 10.1021/acscatal.7b03970.
- [103] Joshi, Ravi; Zhang, Guanghui; Miller, Jeffrey T. und Gounder, Rajamani. „Evidence for the Coordination–Insertion Mechanism of Ethene Dimerization at Nickel Cations Exchanged onto Beta Molecular Sieves“. In: *ACS Catalysis* 8(12), 2018, S. 11407–11422. doi: 10.1021/acscatal.8b03202.
- [104] Brogaard, Rasmus Yding; Kømurcu, Mustafa; Dybala, Michael Martin; Botan, Alexandru; Van Speybroeck, Veronique; Olsbye, Unni und De Wispelaere, Kristof. „Ethene Dimerization on Zeolite-Hosted Ni Ions: Reversible Mobilization of the Active Site“. In: *ACS Catalysis* 9(6), 2019, S. 5645–5650. doi: 10.1021/acscatal.9b00721.
- [105] Heveling, Josef; Beek, Adriaan van der und Pender, Marcel de. „Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite Y into a diesel-range product“. In: *Applied Catalysis* 42(2), 1988, S. 325–336. doi: 10.1016/0166-9834(88)80011-3.
- [106] Toch, K.; Thybaut, J.W.; Arribas, M.A.; Martínez, A. und Marin, G.B. „Ethylene Oligomerization Catalyst Optimization using Fundamental Kinetic Modeling“. In: *AIChE Annual Meeting*. 2011.
- [107] Lallemand, Michael; Finiels, Annie; Fajula, François und Hulea, Vasile. „Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites“. In: *Applied Catalysis A: General* 301(2), 2006, S. 196–201. doi: 10.1016/j.apcata.2005.12.019.
- [108] Espinoza, R. L.; Korf, C. J.; Nicolaides, C. P. und Snel, R. „Catalytic Oligomerization of Ethene over Nickel-Exchanged Amorphous Silica-Alumina - Effect of the Reaction Conditions and Modeling of the Reaction“. In: *Applied Catalysis* 29(1), 1987, S. 175–184. doi: 10.1016/S0166-9834(00)82615-9.

- [109] Espinoza, R. L.; Snel, R.; Korf, C. J. und Nicolaides, C. P. „Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-aluminas; effect of the acid strength of the support“. In: *Applied Catalysis* 29(2), 1987, S. 295–303. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82899-7.
- [110] Heveling, Josef; Nicolaides, Christakis P. und Scurrall, Michael S. „Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene“. In: *Applied Catalysis A: General* 173(1), 1998, S. 1–9. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00147-1.
- [111] Kareem, S.A. „Oligomerization and liquefaction of ethylene over silica-alumina supported nickel catalyst“. In: *Nigerian Journal of Chemical Research* 5, 2000, S. 43–47. DOI: 10.4314/njcr.v5i1.35605.
- [112] Lallemand, Michael; Rusu, Oana Alice; Dumitriu, Emil; Finiels, Annie; Fajula, François und Hulea, Vasile. „NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio“. In: *Applied Catalysis A: General* 338(1–2), 2008, S. 37–43. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.024.
- [113] Lallemand, Michael; Rusu, Oana Alice; Dumitriu, Emil; Finiels, Annie; Fajula, François und Hulea, Vasile. „Ni-MCM-36 and Ni-MCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization“. In: *Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges*. Hrsg. von Antoine Gédéon; Pascale Massiani und Florence Babonneau. Bd. 174. Studies in Surface Science and Catalysis. 2008, S. 1139–1142. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)80087-0.
- [114] Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F. und Hulea, V. „Ethylene oligomerization over Ni-containing mesostructured catalysts with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 topologies“. In: *From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference*. Hrsg. von Ruren Xu; Zi Gao; Jiesheng Chen und Wenfu Yan. Bd. 170. Studies in Surface Science and Catalysis. 2007, S. 1863–1869. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)81071-8.
- [115] Lin, Sen; Shi, Lei; Zhang, Hongpeng; Zhang, Na; Yi, Xianfeng; Zheng, Anmin und Li, Xuebing. „Tuning the pore structure of plug-containing Al-SBA-15 by post-treatment and its selectivity for C16 olefin in

- ethylene oligomerization“. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 184, 2014, S. 151–161. doi: 10.1016/j.micromeso.2013.10.016.
- [116] Aid, Asma; Andrei, Radu Dorin; Amokrane, Samira; Cammarano, Claudia; Nibou, Djamel und Hulea, Vasile. „Ni-exchanged cationic clays as novel heterogeneous catalysts for selective ethylene oligomerization“. In: *Applied Clay Science* 146, 2017, S. 432–438. doi: 10.1016/j.clay.2017.06.034.
- [117] Hulea, Vasile und Fajula, François. „Ni-exchanged AlMCM-41—An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization“. In: *Journal of Catalysis* 225(1), 2004, S. 213–222. doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.018.
- [118] Nicolaides, C. P.; Scurrall, M. S. und Semano, P. M. „Nickel silica-alumina catalysts for ethene oligomerization—control of the selectivity to 1-alkene products“. In: *Applied Catalysis A: General* 245(1), 2003, S. 43–53. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00615-4.
- [119] Heveling, Josef und Nicolaides, Christakis P. „Chain-Length Distributions Obtained over Nickel(II)-Exchanged or Impregnated Silica–Alumina Catalysts for the Oligomerization of Lower Alkenes“. In: *Catalysis Letters* 107(1-2), 2006, S. 117–121. doi: 10.1007/s10562-005-9739-5.
- [120] Ganjkanlou, Y.; Berlier, G.; Groppo, E.; Borfecchia, E. und Bordiga, S. „In Situ Investigation of the Deactivation Mechanism in Ni-ZSM5 During Ethylene Oligomerization“. In: *Topics in Catalysis* 60(19), 2017, S. 1664–1672. doi: 10.1007/s11244-017-0845-6.
- [121] Hulea, V.; Lallemand, M.; Finiels, A. und Fajula, F. „Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing MCM-22, MCM-41 and USY“. In: *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications*. Hrsg. von J. Čejka; N. Žilková und P. Nachtigall. Bd. 158, Part B. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2005, S. 1621–1628. doi: 10.1016/S0167-2991(05)80518-X.
- [122] Liu, Yanyong. „Catalytic Ethylene Oligomerization over Ni/Al-HMS: A Key Step in Conversion of Bio-Ethanol to Higher Olefins“. In: *Catalysts* 8(11), 2018, S. 537–550. doi: 10.3390/catal8110537.

- [123] Kwon, Mee-Hyun; Yoon, Ji Sun; Lee, Maeum; Hwang, Dong Won; Kim, Youngmin; Park, Min Bum und Chae, Ho-Jeong. „One-pot cascade ethylene oligomerization using Ni/Siral-30 and H-ZSM-5 catalysts“. In: *Applied Catalysis A: General* 572, 2019, S. 226–231. doi: 10.1016/j.apcata.2018.12.005.
- [124] Andrei, Radu Dorin; Borodina, Elena; Minoux, Delphine; Nesterenko, Nikolai; Dath, Jean-Pierre; Cammarano, Claudia und Hulea, Vasile. „Ethylene Oligomerization from Diluted Stream over Ni-Containing Heterogeneous Catalysts“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59(5), 2020, S. 1746–1752. doi: 10.1021/acs.iecr.9b05576.
- [125] Babu, B. Hari; Lee, Maeum; Hwang, Dong Won; Kim, Youngmin und Chae, Ho-Jeong. „An integrated process for production of jet-fuel range olefins from ethylene using Ni-*Al*SBA-15 and Amberlyst-35 catalysts“. In: *Applied Catalysis A: General* 530, 2017, S. 48–55. doi: 10.1016/j.apcata.2016.11.020.
- [126] Andrei, Radu Dorin; Popa, Marcel Ionel; Fajula, François und Hulea, Vasile. „Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-*Al*SBA-15 mesoporous catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 323, 2015, S. 76–84. doi: 10.1016/j.jcat.2014.12.027.
- [127] Andrei, R. D.; Popa, M. I.; Fajula, F.; Cammarano, C.; Al Khudhair, A.; Bouchmella, K.; Mutin, P. H. und Hulea, V. „Ethylene to Propylene by One-Pot Catalytic Cascade Reactions“. In: *Acs Catalysis* 5(5), 2015, S. 2774–2777. doi: 10.1021/acscatal.5b00383.
- [128] Toch, K.; Thybaut, J. W. und Marin, G. B. „Ethene oligomerization on Ni-SiO₂-Al₂O₃: Experimental investigation and Single-Event MicroKinetic modeling“. In: *Applied Catalysis A: General* 489, 2015, S. 292–304. doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.036.
- [129] Forget, Séverine; Olivier-Bourbigou, Hélène und Delcroix, Damien. „Homogeneous and Heterogeneous Nickel-Catalyzed Olefin Oligomerization: Experimental Investigation for a Common Mechanistic Proposition and Catalyst Optimization“. In: *ChemCatChem* 9(12), 2017, S. 2408–2417. doi: 10.1002/cctc.201700348.

- [130] Andrei, R. D.; Mureseanu, M.; Popa, M. I.; Cammarano, C.; Fajula, F. und Hulea, V. „Ni-exchanged AISBA-15 mesoporous materials as outstanding catalysts for ethylene oligomerization“. In: *European Physical Journal-Special Topics* 224(9), 2015, S. 1831–1841. doi: 10.1140/epjst/e2015-02502-0.
- [131] Lallemand, Michael; Finiels, Annie; Fajula, François und Hulea, Vasile. „Nature of the Active Sites in Ethylene Oligomerization Catalyzed by Ni-Containing Molecular Sieves: Chemical and IR Spectral Investigation“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113(47), 2009, S. 20360–20364. doi: 10.1021/jp9082932.
- [132] Kiessling, D.; Wendt, G.; Hagenau, K. und Schoellner, R. „Dimerization of n-butenes on amorphous NiO-Al₂O₃/ SiO₂ catalysts“. In: *Applied Catalysis* 71(1), 1991, S. 69–78. doi: 10.1016/0166-9834(91)85006-H.
- [133] Santilli, Don S. und Gates, Bruce C. „Hydrocarbon Reaction Mechanisms“. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2008. Kap. 5.4. doi: 10.1002/9783527610044.hetcat0088.
- [134] Corma, A. „Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions“. In: *Chemical Reviews* 95(3), 1995, S. 559–614. doi: 10.1021/cr00035a006.
- [135] Weitkamp, Jens. „Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21(4), 1982, S. 550–558. doi: 10.1021/i300008a008.
- [136] Weitkamp, Jens und Hunger, Michael. „Chapter 22 - Acid and Base Catalysis on Zeolites“. In: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Hrsg. von Jiří Čejka; Herman van Bekkum; Avelino Corma und Ferdi Schüth. Bd. 168. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2007, S. 787–835. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80810-X.
- [137] Asensi, M.A.; Corma, A. und Martínez, A. „Skeletal Isomerization of 1-Butene on MCM-22 Zeolite Catalyst“. In: *Journal of Catalysis* 158(2), 1996, S. 561–569. doi: 10.1006/jcat.1996.0054.
- [138] Weitkamp, Jens; Jacobs, Peter A. und Martens, Johan A. „Isomerization and hydrocracking of C₉ through C₁₆ n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite“. In: *Applied Catalysis* 8(1), 1983, S. 123–141. doi: 10.1016/0166-9834(83)80058-X.

- [139] Buchanan, J.S.; Santiesteban, J.G. und Haag, W.O. „Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins“. In: *Journal of Catalysis* 158(1), 1996, S. 279–287. doi: 10.1006/jcat.1996.0027.
- [140] Jan, Oliver; Song, Kunlin; Dichiaro, Anthony und Resende, Fernando L. P. „Ethylene Oligomerization over Ni–H β Heterogeneous Catalysts“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57(31), 2018, S. 10241–10250. doi: 10.1021/acs.iecr.8b01902.
- [141] Lallemand, Michael; Finiels, Annie; Fajula, François und Hulea, Vasile. „Continuous stirred tank reactor for ethylene oligomerization catalyzed by NiMCM-41“. In: *Chemical Engineering Journal* 172(2–3), 2011, S. 1078–1082. doi: 10.1016/j.cej.2011.06.064.
- [142] Jan, Oliver; Song, Kunlin; Dichiaro, Anthony und Resende, Fernando L. P. „Oligomerization of supercritical ethylene over nickel-based silica-alumina catalysts“. In: *Chemical Engineering Science* 197, 2019, S. 212–222. doi: 10.1016/j.ces.2018.12.018.
- [143] Heydenrych, Michael D.; Nicolaides, Christakis P. und Scurrall, Michael S. „Oligomerization of Ethene In a Slurry Reactor Using a Nickel(II)-Exchanged Silica–Alumina Catalyst“. In: *Journal of Catalysis* 197(1), 2001, S. 49–57. doi: 10.1006/jcat.2000.3035.
- [144] Martínez, Agustín; Arribas, María A. und Moussa, Sara. „Development of Bifunctional Ni-Based Catalysts for the Heterogeneous Oligomerization of Ethylene to Liquids“. In: *Small-Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*. Hrsg. von Nick Kanellopoulos. CRC Press, 2015. Kap. 11. doi: 10.1201/b18075.
- [145] Roberts, S. Tegan; Renshaw, Matthew P.; Lutecki, Michal; McGregor, James; Sederman, Andrew J.; Mantle, Mick D. und Gladden, Lynn F. „Operando magnetic resonance: monitoring the evolution of conversion and product distribution during the heterogeneous catalytic ethene oligomerisation reaction“. In: *Chem. Commun.* 49, 2013, S. 10519–10521. doi: 10.1039/C3CC45896B.
- [146] Baker, L.; Renshaw, M.P.; Mantle, M.D.; Sederman, A.J.; Wain, A.J. und Gladden, L.F. „Operando magnetic resonance studies of phase behaviour and oligomer accumulation within catalyst pores during heterogeneous catalytic ethene oligomerization“. In: *Applied Catalysis A: General* 557, 2018, S. 125–134. doi: 10.1016/j.apcata.2018.03.011.

- [147] Patel, Bipinkumar; Nyce, Greg; Czerpak, Peter; McCormick, Jarod; Scher, Erik C.; Cizeron, Joel; Iyer, Rahul; Faz, Carlos; Michalak, William; Rappold, Tim A; Runnebaum, Ron; Zhang, Aihua und Bergstrom, Peter. „ETHYLENE-TO-LIQUIDS SYSTEMS AND METHODS“. Patent Application Publication US 2018/0305273 A1.
- [148] Emeis, C. A. „Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts“. In: *Journal of Catalysis* 141(2), 1993, S. 347–354. doi: 10.1006/jcat.1993.1145.
- [149] Schomburg, G. *Gaschromatographie – Grundlagen – Praxis – Kapillartechnik*. 2. Aufl. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1987. doi: 10.1002/star.19870391215.
- [150] „Proton NMR Chemical Shifts for Characteristic Organic Structures“. In: *CRC handbook of chemistry and physics*. Hrsg. von David R Lide. 85. Aufl. CRC press, Boca Raton, Florida, USA, 2005. Kap. 9.
- [151] Brückner, A.; Bentrup, U.; Zanthoff, H. und Maschmeyer, D. „The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butene dimerization under industry-like conditions“. In: *Journal of Catalysis* 266(1), 2009, S. 120–128. doi: 10.1016/j.jcat.2009.05.021.
- [152] Vázquez, M.I.; Corma, A. und Fornés, V. „Characterization of NiO supported on zeolite Y, by pyridine adsorption“. In: *Zeolites* 6(4), 1986, S. 271–274. doi: 10.1016/0144-2449(86)90080-1.
- [153] Langlois, G. E. „Olefin Polymerization with Acid Catalysts“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 45(7), 1953, S. 1470–1476. doi: 10.1021/ie50523a033.
- [154] Shete, B.S.; Belapurkar, A.D. und Gupta, N.M. „On the Role of Bronsted Acid Sites in the Reactions of Ethylene Over ZSM-5 and HZSM-5 Zeolites“. In: *Recent Advances In Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis*. Hrsg. von T.S.R. Prasada Rao und G. Murali Dhar. Bd. 113. Studies in Surface Science and Catalysis. 1998, S. 721–727. doi: 10.1016/S0167-2991(98)80351-0.
- [155] Beucher, Rémi; Andrei, Radu Dorin; Cammarano, Claudia; Galarneau, Anne; Fajula, François und Hulea, Vasile. „Selective Production of Propylene and 1-Butene from Ethylene by Catalytic Cascade Reactions“. In: *ACS Catalysis* 8(4), 2018, S. 3636–3640. doi: 10.1021/acscatal.8b00663.

- [156] Perea, Leo Alvarado; Felischak, Matthias; Wolff, Tanya; Hamel, Christof und Seidel-Morgenstern, Andreas. „Experimental Investigation of the Reaction Network of Ethene to Propene over Ni/AlMCM-41 Catalysts“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89(7), 2017, S. 903–914. doi: 10.1002/cite.201600166.
- [157] Felischak, Matthias; Wolff, Tanya; Alvarado Perea, Leo; Seidel-Morgenstern, Andreas und Hamel, Christof. „Detailed Kinetic Model for the Reaction of Ethene to Propene on Ni/AlMCM-41“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 92(5), 2020, S. 564–574. doi: 10.1002/cite.201900139.
- [158] Rodemerck, Uwe; Kondratenko, Evgenii V.; Stoyanova, Mariana und Linke, David. „Study of reaction network of the ethylene-to-propene reaction by means of isotopically labelled reactants“. In: *Journal of Catalysis* 389, 2020, S. 317–327. doi: 10.1016/j.jcat.2020.06.009.
- [159] Albrecht, S.; Kießling, D.; Wendt, G.; Maschmeyer, D. und Nierlich, F. „Oligomerisierung von n-Butenen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77(6), 2005, S. 695–709. doi: 10.1002/cite.200407090.
- [160] Golombok, Michael und Bruijn, Jacques de. „Dimerization of n-Butenes for High Octane Gasoline Components“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39(2), 2000, S. 267–271. doi: 10.1021/ie9906060.
- [161] Nadolny, Fabian; Hannebauer, Bernd; Alscher, Felix; Peitz, Stephan; Reschetilowski, Wladimir und Robert Franke. „Experimental and theoretical investigation of heterogeneous catalyzed oligomerization of a mixed C4 stream over modified amorphous aluminosilicates“. In: *Journal of Catalysis* 367, 2018, S. 81–94. doi: 10.1016/j.jcat.2018.08.014.
- [162] Haro, P.; Ollero, P. und Trippe, F. „Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production“. In: *Fuel Processing Technology* 114, 2013, S. 35–48. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.024.
- [163] Towler, Gavin P. und Sinnott, Ray K. *Chemical Engineering Design - Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. 2. Auflage. Butterworth-Heinemann, 2013.

- [164] Christensen, Peter und Dysert, Larry R. *Cost Estimate Classification System – As Applied In Engineering, Procurement and Construction For The Process Industries*. Association for the Advancement of Cost Engineering (AACE). 2005. URL: https://www.costengineering.eu/Downloads/articles/AACE_CLASSIFICATION_SYSTEM.pdf (aufgerufen am 10.07.2020).
- [165] *Wechselkurs Euro - Dollar*. Stand Dezember 2019. URL: <https://www.finanzen.net/devisen/eurokurs> (aufgerufen am 18.07.2020).
- [166] *Nelson-Farrar Cost Indexes*. Oil & Gas Journal. 2013. URL: <https://www.ogj.com/home/article/17240943/nelsonfarrar-cost-indexes> (aufgerufen am 20.07.2020).
- [167] *Nelson-Farrar Cost Indexes*. Oil & Gas Journal. 2017. URL: <https://www.ogj.com/home/article/17229698/nelsonfarrar-cost-indexes> (aufgerufen am 20.07.2020).
- [168] Kayfeci, Muhammet; Keçebaş, Ali und Bayat, Mutlucan. „Hydrogen production“. In: *Solar Hydrogen Production*. Hrsg. von Francesco Calise; Massimo Dentice D’Accadia; Massimo Santarelli; Andrea Lanzini und Domenico Ferrero. Academic Press, 2019. Kap. 3. DOI: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5.
- [169] *Börsenpreis Kerosin*. Stand Dezember 2019. URL: <https://www.indexmundi.com/de/rohstoffpreise/?ware=kerosin> (aufgerufen am 16.07.2020).
- [170] Gomes, Ieda. *Brazil: country of the future or has its time come for natural gas?* Oxford Institute for Energy Studies. 2014. URL: <http://www.oxfordenergy.org/wpcms/wp-content/uploads/2014/07/NG-88.pdf> (aufgerufen am).
- [171] *Brazil energy report May 2020*. Enerdata. URL: <https://estore.enerdata.net/energy-market/brazil-energy-report-and-data.html> (aufgerufen am 16.07.2020).
- [172] Tan, Eric C. D.; Snowden-Swan, Lesley J.; Talmadge, Michael; Dutta, Abhijit; Jones, Susanne; Ramasamy, Karthikeyan K.; Gray, Michel; Dagle, Robert; Padmaperuma, Asanga; Gerber, Mark; Sahir, Asad H.; Tao, Ling und Zhang, Yanan. „Comparative techno-economic analysis and process design for indirect liquefaction pathways to distillate-range fuels via biomass-derived oxygenated intermediates

- pgrading“. In:
- Biofuels, Bioproducts and Biorefining*
- 11(1), S. 41–66. DOI: 10.1002/bbb.1710.
- [173] *Börsenpreis Nickel*. Stand Dezember 2019. URL: <https://www.boerse.de/historische-kurse/Nickel/XC0005705543> (aufgerufen am 17.07.2020).
- [174] Tao, Ling; Markham, Jennifer N.; Haq, Zia und Biddy, Mary J. „Techno-economic analysis for upgrading the biomass-derived ethanol-to-jet blendstocks“. In: *Green Chemistry* 19, 4 2017, S. 1082–1101. DOI: 10.1039/C6GC02800D.
- [175] G., Rose und C., Päßgen. *Lohn- und Lohnnebenkosten - Brasilien 2018*. Germany Trade and Invest. URL: <https://www.gtai.de/gtai-de/trade/wirtschaftsumfeld/lohn-und-lohnnebenkosten-brasilien-17790.pdf> (aufgerufen am 17.07.2020).
- [176] Geleynse, Scott; Brandt, Kristin; Garcia-Perez, Manuel; Wolcott, Michael und Zhang, Xiao. „The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation“. In: *ChemSusChem* 11(21), 2018, S. 3728–3741. DOI: 10.1002/cssc.201801690.
- [177] Pulley, R. E. und Daubert, T. E. „General Data“. In: *API Technical Data Book - Petroleum Refining*. 6. Auflage. Washington, D.C.: American Petroleum Institute, 1997. Kap. 1.
- [178] Zerbe, Carl. *Mineralöle und verwandte Produkte - Ein Handbuch für das Laboratorium*. Berlin: Springer, 1952.
- [179] Spausta, Franz. *Treibstoffe für Verbrennungsmotoren, Zweiter Band*. 2. Auflage. Wien: Springer-Verlag, 1953.
- [180] Ruf, Heinrich. *Kleine Technologie des Erdöls - eine Einführung in die Methoden der Gewinnung und Aufarbeitung der Roherdöle zu Handelsprodukten*. 2. Auflage. Basel und Stuttgart: Birkhäuser, 1963.
- [181] Sie, S. T. „Miniaturization of hydroprocessing catalyst testing systems: Theory and practice“. In: *AIChE Journal* 42(12), 1996, S. 3498–3507. DOI: 10.1002/aic.690421219.
- [182] Wen, Chin-Yung und Fan, Liang-Tseng. „Models for flow systems and chemical reactors“. In: *Chemical processing and engineering*. Bd. 3. Marcel Dekker, New York, 1975.
- [183] Poling, Bruce E.; Prausnitz, John M. und O’Connell, John P. *The properties of gases and liquids*. 5. Auflage. McGraw-Hill, 2001.

- [184] Kleiber, Michael und Joh, Ralph. „D1 Thermophysikalische Stoffeigenschaften: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften“. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von Peter Stephan; Stephan Kabelac; Matthias Kind; Dieter Mewes; Karlheinz Schaber und Thomas Wetzel. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [185] Baerns, Manfred; Hinrichsen, Kai-Olaf; Hofmann, Hanns und Renken, Albert. „Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik“. In: *Technische Chemie*. Hrsg. von Manfred Baerns; Arno Behr; Axel Brehm; Jürgen Gmehling; Kai-Olaf Hinrichsen; Hanns Hofmann; Ulfert Onken; Regina Palkovits und Albert Renken. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 2013. Kap. 4.
- [186] Kapteijn, Freek und Moulijn, Jacob A. „Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing“. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Hrsg. von Gerhard Ertl; Helmuth Knözinger; Ferdi Schüth und Jens Weitkamp. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Kap. 9.1. DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0108.
- [187] Mears, D. E. „Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10(4), 1971, S. 541–547. DOI: 10.1021/i260040a020.
- [188] Van Den Bleek, C. M.; Van Der Wiele, K. und Van Den Berg, P. J. „The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors“. In: *Chemical Engineering Science* 24(4), 1969, S. 681–694. DOI: 10.1016/0009-2509(69)80061-8.
- [189] Berger, Rob J.; Pérez-Ramírez, Javier; Kapteijn, Freek und Moulijn, Jacob A. „Catalyst performance testing: bed dilution revisited“. In: *Chemical Engineering Science* 57(22–23), 2002, S. 4921–4932. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00273-7.
- [190] Berger, R. J.; Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F. und Moulijn, J. A. „Catalyst performance testing: Radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors“. In: *Applied Catalysis A: General* 227(1–2), 2002, S. 321–333. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00950-4.
- [191] Shilling, Richard L.; Bell, Kenneth J.; Bernhagen, Patrick M.; Flynn, Thomas M.; Goldschmidt, Victor M.; Hrnjak, Predrag S.; Standiford, F.C. und Timmerhaus, Klaus D. „Heat-Transfer Equipment“. In: *Perry's*

- chemical engineers' handbook*. Hrsg. von Robert H. Perry; Don W. Green und James O. Maloney. 7. Auflage. McGraw-Hill, 1997. Kap. 11.
- [192] Ludwig, Ernest E. *Applied process design for chemical and petroleum plants volume 3*. 3 Auflage. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [193] Wirth, Karl-Ernst. „L1.6 Strömungsdynamik und Druckverlust: Druckverlust in durchströmten Schüttungen“. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von Peter Stephan; Stephan Kabelac; Matthias Kind; Dieter Mewes; Karlheinz Schaber und Thomas Wetzel. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [194] Speight, James G. „Distillation“. In: *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 5. Auflage. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2014. Kap. 17. doi: 10.1201/b16559.
- [195] Kokayeff, Peter; Zink, Steven und Roxas, Pamela. „Hydrotreating in Petroleum Processing“. In: *Handbook of Petroleum Processing*. Hrsg. von Steven A. Treese; Peter R. Pujadó und David S. J. Jones. 2. Auflage. Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-05545-9_4-1.
- [196] Robinson, Paul R. und Dolbear, Geoffrey E. „Hydrotreating and Hydrocracking : Fundamentals“. In: *Practical Advances in Petroleum Processing*. Springer, New York, NY, 2006. Kap. 7.
- [197] Kleiber, Michael und Joh, Ralph. „D3.1 Thermophysikalische Stoffwerte sonstiger reiner Fluide: Flüssigkeiten und Gase“. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von Peter Stephan; Stephan Kabelac; Matthias Kind; Dieter Mewes; Karlheinz Schaber und Thomas Wetzel. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [198] Stephan, Peter; Schaber, Karlheinz; Stephan, Karl und Mayinger, Franz. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen. Band 1: Einstoffsysteme*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-70814-8.
- [199] „Physical Constants of Organic Compounds“. In: *CRC handbook of chemistry and physics*. Hrsg. von David R Lide. 85. Aufl. CRC press, Boca Raton, Florida, USA, 2005. Kap. 3.
- [200] Maslan, Frank D. und Littman, Theodore M. „Compressibility Chart for Hydrogen and Inert Gases“. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 45(7), 1953, S. 1566–1568. doi: 10.1021/ie50523a054.

Anhang

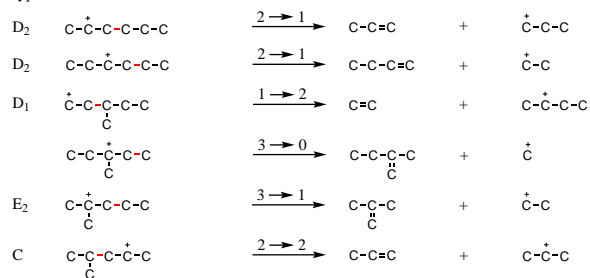
A.1 Stand von Wissenschaft und Technik

Tabelle A.1.0.1: Octanzahlen einiger bedeutender Verbindungen. Sofern nicht spezifisch angegeben wurden die Daten aus [177] entnommen.

a [178].
b [179].
c [180].

Hexene

Typ

**Octene**

Typ

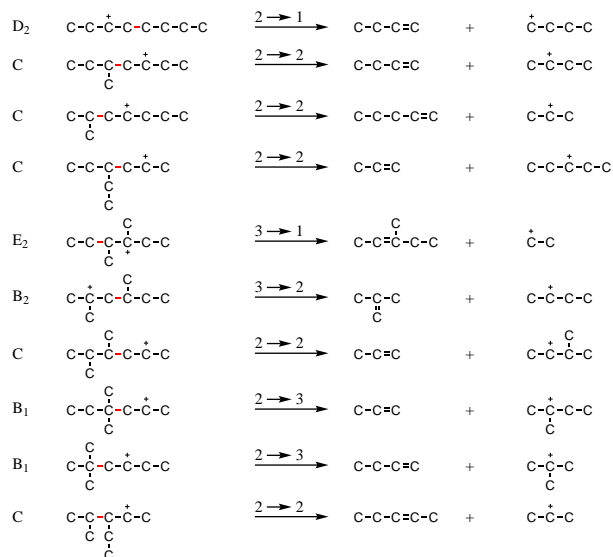


Abbildung A.1.0.1: Ausgewählte Beispiele für verschiedene Typen von β -Spaltungen für Hexene und Octene. Übersetzt und ergänzt nach Buchanan et al. [139]. Die aufzusplittenden Bindungen sind rot markiert, die Ziffern über dem Reaktionspfeil geben die Anzahl der Alkylreste der beteiligten Carbeniumionen wieder.

A.2 Experimentelles

A.2.1 Verwendete Laboranlage

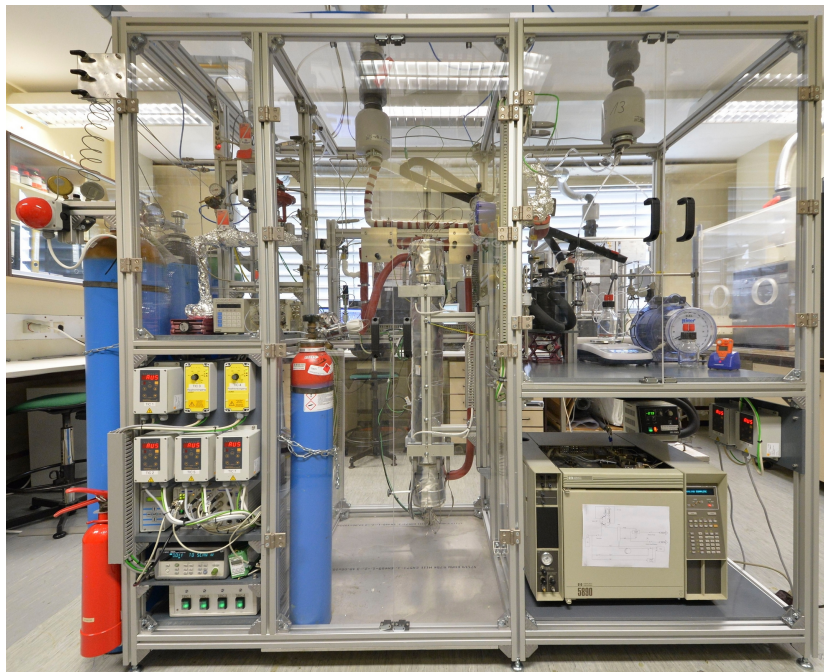


Abbildung A.2.1.1: Laboranlage für die Oligomerisierungsversuche.

Auslegung des Laborreaktors

Die zur Auslegung des Laborreaktors verwendeten Daten sowie die resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle A.2.1.1 gegeben. Zwei Fälle wurden betrachtet: Der Betrieb mit 5 g Katalysatormaterial (Screening der hergestellten Katalysatoren) sowie der Einsatz von 2 g (Parametervariationen und sonstige Experimente sofern nicht spezifisch angegeben). Um größtmögliche Sicherheiten zu erlangen, wurden für die Berechnungen die Parameter entsprechend dem jeweiligen ungünstigsten Betriebsfall ausgewählt.

Der äußere Durchmesser des Thermoelementführungsrohres d_{Th} wurde auf 4 mm festgelegt, zum Einsatz kamen Katalysator- und SiC-Partikel mit 250 - 500 μ m Durchmesser. Um eine Randgängigkeit bei Durchströmung des Festbetts im Reaktor zu vermeiden, wurde mit dem in Gleichung A.1 beschriebenen Kriterium der minimal erlaubte Reaktordurchmesser abgeschätzt [181]. Das relative hohe Verhältnis wurde gewählt da, je nach Bedingungen im Reaktor, Reaktionsprodukte in flüssiger Form vorliegen können. Demnach sollte d_R mindestens 12,5 mm betragen, 16 mm wurden ausgewählt.

$$\frac{d_R}{d_{Pa,max}} > 25 \quad (A.1)$$

Um eine axiale Dispersion zu vermeiden, wurde die erforderliche Länge der Einlaufschüttung $l_{R, \text{ein}}$ mit Hilfe der Bodenstein-Zahl Bo (Gleichung A.2) abgeschätzt. Dazu wurde die Bo -Zahl auf 100 festgelegt, da ab diesem Wert eine axiale Dispersion vernachlässigt werden kann.

$$Bo = \frac{u_0 \cdot l_{R, \text{ein}}}{D_{ax}} \quad (A.2)$$

Mit der Definition der axialen Péclet-Zahl Pe_{ax}

$$Pe_{ax} = \frac{u_0 \cdot d_{Pa,max}}{D_{ax}} \quad (A.3)$$

kann Gleichung A.2 zu Gleichung A.4 umgeformt werden.

$$l_{R, \text{ein}} = \frac{Bo \cdot d_{Pa,max}}{Pe_{ax}} \quad (A.4)$$

Die axiale Péclet-Zahl Pe_{ax} lässt sich im Bereich von Partikel-Reynolds-Zahlen von $0,008 < Re_{Pa} < 400$, Schmidt-Zahlen von $0,28 < Sc < 2,2$ und einem Verhältnis von d_R zu $d_{Pa,max}$ von mindestens 15 nach folgender Gleichung berechnen [182]:

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re_{Pa} \cdot Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{Re_{Pa} \cdot Sc}} \quad (A.5)$$

Die Partikel-Reynolds-Zahl Re_{Pa} und die Schmidt-Zahl Sc sind nach den Gleichungen A.6 und A.7 definiert.

$$Re_{Pa} = \frac{u_0 \cdot d_{Pa,max} \cdot \rho}{\eta} \quad (A.6)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{i,j}} \quad (A.7)$$

Die Viskosität η des Eduktgasstromes wurde nach einer von Chung et. al entwickelten Methode abgeschätzt [183]. Diese Methode ermöglicht die Viskosität des Eduktgasstromes η in Abhängigkeit des Inertgasanteils y_{Ar} , der Temperatur und des Drucks abzuschätzen. Ein Vergleich mit verfügbaren Literaturdaten zeigte eine gute Übereinstimmung. Die Berechnungsvorschriften der Parameter F_{cm} , M_m , δ_m und Υ_v sind in [183] enthalten.

$$\eta = \frac{26,69 \cdot F_{cm} \cdot (M_m \cdot T_R)^{\frac{1}{2}}}{\delta_m^2 \cdot \Upsilon_v} \quad (A.8)$$

Der Wert des binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ wurde mit zwei verschiedenen Schätzgleichungen ermittelt, das ungünstigste Ergebnis wurde für die Reaktorauslegung herangezogen. Die Methode von Fuller ist in Gleichung A.9 beschrieben, für hohe Drücke (>10 bar) wurde zudem die von Riazi und Whitson formulierte Korrelation A.10 berücksichtigt [184].

$$\frac{D_{i,j}}{cm^2 \cdot s^{-1}} = \frac{0,00143 \cdot \left(\frac{T_R}{K}\right)^{1,75} \cdot \left[\left(\frac{M_i}{g \cdot mol^{-1}}\right)^{-1} + \left(\frac{M_j}{g \cdot mol^{-1}}\right)^{-1} \right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{p}{bar} \cdot \sqrt{2} \cdot \left[(\sum \Delta_{v_i})^{\frac{1}{3}} + (\sum \Delta_{v_j})^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (A.9)$$

$$\frac{\rho \cdot D_{i,j}}{(\rho \cdot D_{i,j})_{id}} = 1,07 \cdot \left(\frac{\eta}{\eta^{id}} \right)^{B+C \cdot p/pc} \quad (A.10)$$

Angaben zur Berechnung der Diffusionsvolumina Δ_v sowie der Parameter B und C sind im VDI-Wärmeatlas enthalten [184].

Die von Hirschfelder et al. entwickelte Abschätzung (Gleichung A.11) sowie die Berechnung des Kollisionsintegrals Ω und des Stoßdurchmessers $\phi_{1,2}$ sind in [185] beschrieben.

$$\frac{D_{i,j}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{18,583 \cdot T_R^{3/2} \cdot \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \right)^{0,5}}{p \cdot \phi_{1,2}^2 \cdot \Omega} \quad (\text{A.11})$$

Mit den abgeschätzten Werten kann über Gleichung A.4 die Länge der Einlaufschüttung $l_{R,ein}$ für beide Betriebsfälle berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2.1.1 gegeben.

Wie in Kapitel 2.3 gezeigt, handelt es sich bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung um eine stark exotherme Reaktion. Um die reaktionsbedingte Wärmestromdichte in der katalytisch aktiven Schüttung zu reduzieren wurde das Katalysatormaterial mit SiC-Partikeln der gleichen Größenfraktion ($d_P = 250 - 500 \mu\text{m}$) im Volumenverhältnis $b = 10$ ($V_{SiC} : V_{Kat}$) gemischt. Eine höhere Katalysatorverdünnung sollte vermieden werden [186].

Zusammen mit der Schüttdichte des Katalysatormaterials kann die Länge des verdünnten Katalysatorbetts $l_{R,Kat,SiC}$ nach Gleichung A.12 berechnet werden.

$$l_{R,Kat,SiC} = \frac{\frac{m_{Kat}}{\rho_{s,Kat}} \cdot (1 + b)}{\left(d_R^2 - d_{Th}^2 \right) \cdot \frac{\pi}{4}} \quad (\text{A.12})$$

Die Gesamtlänge des Reaktors $l_{R,ges}$ resultiert aus den 3 Längen $l_{R,ein}$, $l_{R,Kat,SiC}$ und der Länge der Auslaufschüttung $l_{R,aus}$, deren Länge für die Berechnungen zunächst auf 10 cm festgelegt wurde.

$$l_{R,ges} = l_{R,ein} + l_{R,Kat,SiC} + l_{R,aus} \quad (\text{A.13})$$

Für den Betrieb mit 5 g Katalysatormaterial wäre demnach ein 90,2 cm langer Reaktor erforderlich, mit entsprechender Reduzierung von $l_{R,aus}$ konnte ein 90 cm langes Reaktionsrohr eingesetzt werden. Dieselbe Reaktorlänge wurde auch für Experimente mit weniger Katalysatormasse verwendet. Um das Totvolumen

des Reaktors gering zu halten wurde, unter Berücksichtigung der in diesem Fall längeren Einlaufschüttung, die Auslaufstrecke $l_{R,aus}$ entsprechend verlängert. Aufgrund der chemischen Reaktion in der katalytisch aktiven Schüttung entstehen Konzentrationsunterschiede, welche eine axiale Dispersion begünstigen können. Mit dem Mears-Kriterium (Gleichung A.14) kann abgeschätzt werden, ab welcher Länge der verdünnten Katalysatorschüttung $l_{erf,Mears}$ dies vernachlässigt werden kann [187].

$$l_{erf,Mears} = d_{Pa,max} \cdot \frac{20 \cdot n}{Pe_{ax}} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - X_{C_2H_4}} \right) \quad (A.14)$$

Für die Abschätzung wurde ein Ethylen-Umsatz $X_{C_2H_4}$ von 99 % und eine Reaktionsordnung n von 2 angenommen, durch die Verdünnung des Katalysatorbetts mit SiC wird für beide Betriebsfälle die erforderliche Mindestlänge eingehalten. Eine axiale Dispersion im Katalysatorbett infolge der chemischen Reaktion kann demnach vernachlässigt werden.

Hohe Anteile an Inertmaterial können jedoch zu einer Abweichung des beobachteten Umsatzes, gegenüber einem unverdünnten Katalysatorbett führen. Zur Abschätzung des möglichen Fehlers wurden 2 Kriterien angewendet. Nach van den Bleek et al. kann der zu erwartende Fehler f_{Bleek} wie folgt abgeschätzt werden [188]:

$$\frac{f_{Bleek}}{\%} = \frac{\varepsilon \cdot d_{Pa,max}}{(1 - \varepsilon) \cdot l_{R,Kat,SiC} \cdot 4 \cdot 10^{-3}} \quad (A.15)$$

Dabei beschreibt ε den SiC-Volumenanteil in der katalytisch aktiven Schüttung.

$$\varepsilon = \frac{b}{b + 1} \quad (A.16)$$

Berger et al. berücksichtigten zusätzlich den experimentell beobachteten Umsatz bei der Fehlerabschätzung [189, 190]. Auch hier wurde ein Ethylen-Umsatz von 99 % angenommen.

$$f_{Berger} = \left(\frac{b}{1 - b} \right) \cdot \frac{X_{C_2H_4} \cdot d_{Pa,max}}{2 \cdot l_{R,Kat,SiC}} \quad (A.17)$$

Beide Fehlerabschätzungen erlauben die Schlussfolgerung, dass bei Betrieb mit 2 g Katalysatormasse eine Abweichung zu erwarten ist, welche jedoch in einem

akzeptablen Bereich liegt. Die Fehlerabschätzung A.17 ist nur validiert für Umsätze bis 80 % und wurde zur Anwendung mit geringeren Katalysatormengen entwickelt, weshalb der berechnete Wert f_{Berger} mit Vorsicht zu interpretieren ist.

Tabelle A.2.1.1: Annahmen und berechnete Werte für die Auslegung des eingesetzten Festbettreaktors. Es wurden 2 Betriebsfälle betrachtet, die unterschiedliche Katalysatormengen und Reaktionsparameter aufweisen.

Größe	Symbol	Wert		Einheit
Durchmesser Thermoelementführung	d_{Th}	4		mm
Maximale Partikelgröße	$d_{Pa,max}$	500		μm
Reaktordurchmesser	d_R	16		mm
Bodenstein-Zahl	Bo	100		--
Schüttdichte Katalysator	$\rho_{s,Kat}$	385		kg m^{-3}
Katalysatorverdünnung	b	10		--
Länge Auslaufschüttung	$l_{R,aus}$	10		cm
Massenbezogene Raumgeschwindigkeit	$WHSV$	2		h^{-1}
Inertgasanteil	y_{Ar}	0,1		--
Katalysatormasse	m_{Kat}	5	2	g
Reaktortemperatur	T_R	120	240	$^{\circ}\text{C}$
Ethylen-Partialdruck	$p_{C_2H_4}$	35	10	bar
Gesamtdruck	p_{ges}	38,9	11,1	bar
Berechnete Längen				
Länge Einlaufschüttung	$l_{R,ein}$	4,4	13	cm
Länge verdünntes Katalysatorbett	$l_{R,Kat,SiC}$	75,8	30,3	cm
Gesamtlänge Reaktor	$l_{R,ges}$	90,2	53,3	cm
Mears-Kriterium				
Angenommener Ethylen-Umsatz	$X_{C_2H_4}$	99		%
Angenommene Reaktionsordnung	n	2		--
Minimal erforderliche Bettlänge	$l_{erf,Mears}$	8,1	24	cm
Fehlerabschätzungen				
nach Van den Bleek et al.	f_{Bleek}	1,6	4,1	%
nach Berger et al.	f_{Berger}	3,6	9	%

A.2.2 Einsatz höherer Olefine als Edukte

Berechnungen zur Oligomerisierung höherer Olefine

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben wurde bei diesen Experimenten versucht die auftretenden Bedingungen im Reaktor von ausgewählten Experimenten der Ethylen-Oligomerisierung nachzuahmen. Dies betrifft die Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase, die Konzentration des als Edukt eingesetzten Olefins sowie Druck und Temperatur. Bei der Oligomerisierung höherer Olefine entfallen kurzkettinge Oligomere ($\gamma_i \leq 4$) als Reaktionsprodukte. Unter der Annahme, dass diese gasförmig im Reaktor vorliegen führt deren Abwesenheit zu einer reduzierten Geschwindigkeit der Gasphase. Durch Erhöhung des Argon-Volumenstromes $\dot{V}_{Ar,ein}$ konnte die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase entsprechend angepasst werden. Der erforderliche Argon-Volumenstrom $\dot{V}_{Ar,ein,erf}$ kann mit Gleichung A.18 aus den bekannten Stoffmengenströmen (siehe Gleichung 3.5) eines Ethylen-Oligomerisierungsexperiments berechnet werden.

$$\dot{V}_{Ar,ein,erf} = \left(\dot{n}_{Ar,ein} + \sum \dot{n}_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad \text{für } \gamma_i \leq 5 \quad (\text{A.18})$$

Der erforderliche Volumenstrom der flüssigen Komponenten $\dot{V}_{fl,erf}$ wird durch den Quotienten aus dem Volumen der gesammelten flüssigen Reaktionsprodukte V_{ges} und der Experimentdauer t_{ges} gebildet.

$$\dot{V}_{fl,erf} = \frac{V_{ges}}{t_{ges}} \quad (\text{A.19})$$

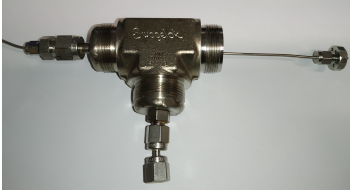
Zur Einhaltung der vorgegebenen Eduktkonzentration einer Olefin-Fraktion i , bei gleichzeitiger Berücksichtigung von $\dot{V}_{fl,erf}$, wurden die Edukte mit n-Pentan bzw. n-Heptan verdünnt. Mit der Einwaage der zu substituierenden Olefinfraktion $m_{Fr,i}$ (siehe Gleichung 3.11) kann das benötigte n-Pentan bzw. n-Heptan Volumen berechnet werden.

$$V_{n-Pentan} = V_{ges} - \frac{m_{Fr,i}}{\rho_i} \quad (\text{A.20})$$

Für die Dichte einer gebildeten Oligomerfraktion wird der Wert des korrespondierenden n-Olefins herangezogen, für den betrachteten Anwendungsfall stellt dies eine gute Näherung dar.

Umbauten an der Versuchsanlage

Zur Förderung von flüssigen Edukten direkt in den Reaktor, war es nötig den Reaktoreintritt sowie das Eduktdosierungssystem der Versuchsanlage zu modifizieren. Zur Zentrierung der Feed-Leitung im Reaktor wurde eine Positionierungshilfe eingesetzt, Abbildung A.2.2.1 zeigt dieses Bauteil.



(a) Seitenansicht im montierten Zustand.



(b) Draufsicht des demontierten Bauteils.

Abbildung A.2.2.1: Positionierungshilfe zur Fixierung des Kapillarrohrs in konzentrischer Position im Reaktor. In der Draufsicht sind die Bohrungen die zusätzlich zu den seitlichen Aussparungen einen Gasfluss ermöglichen gut zu erkennen.

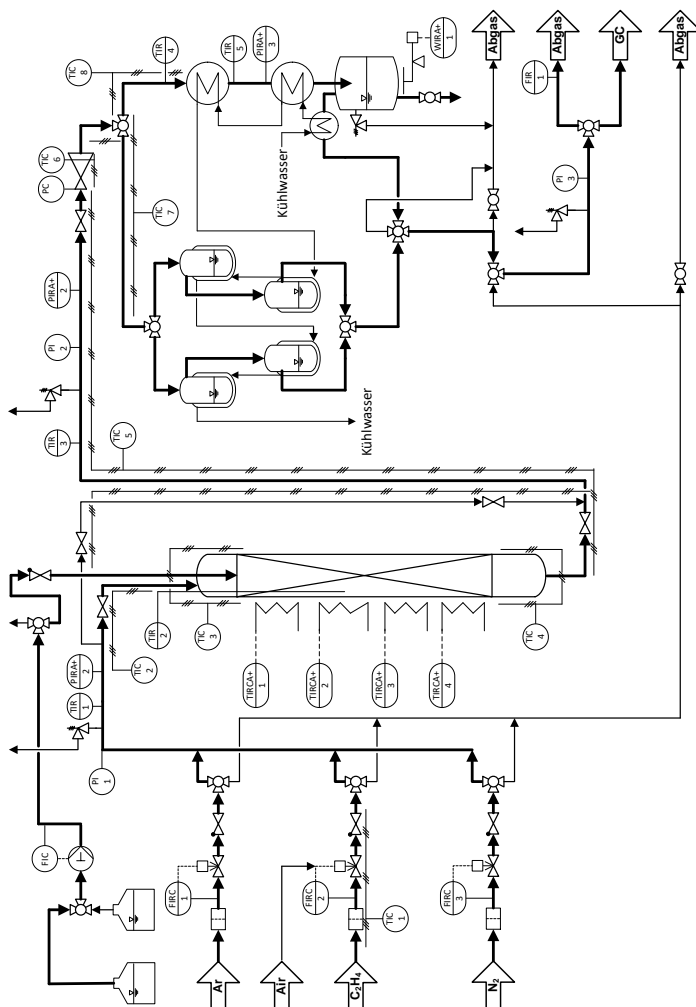


Abbildung A.2.2.2: Fließbild der modifizierten Laboranlage. Der Einbau einer HPLC-Pumpe und Änderungen am Reaktoreinlass ermöglichten die Förderung flüssiger Edukte direkt in den Reaktor.

A.2.3 Analytik

Analyse der gasförmigen Komponenten

Der zur Online Analytik eingesetzte 5890 Gaschromatograph (Hewlett Packard) war mit einer 30 m x 0,53 mm x 10 μm Rt-Alumina BOND/ Na_2SO_4 Säule (Restek) ausgestattet. Helium wurde als Trägergas, sowie als Zusatz- und Referenzgas für den WLD verwendet. Abbildung A.2.3.1 zeigt ein beispielhaftes Chromatogramm der gasförmigen Reaktionsprodukte.

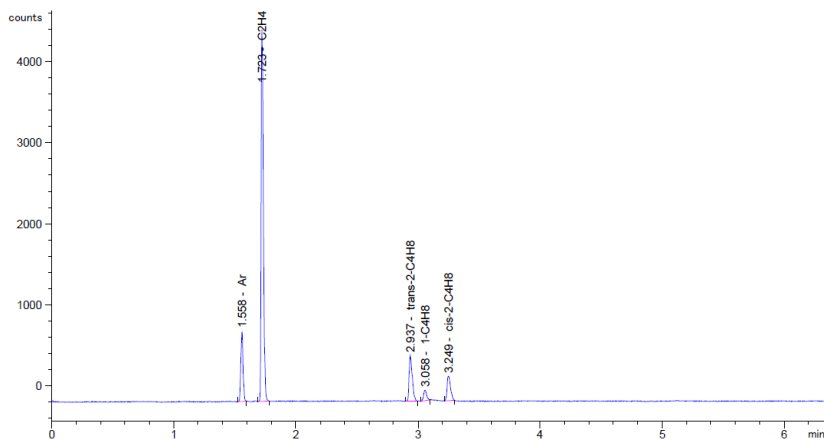


Abbildung A.2.3.1: Beispielhaftes Chromatogramm der gasförmigen Reaktionsprodukte.

Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$ $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$, $T_{OS} = 1,5\text{ h}$.

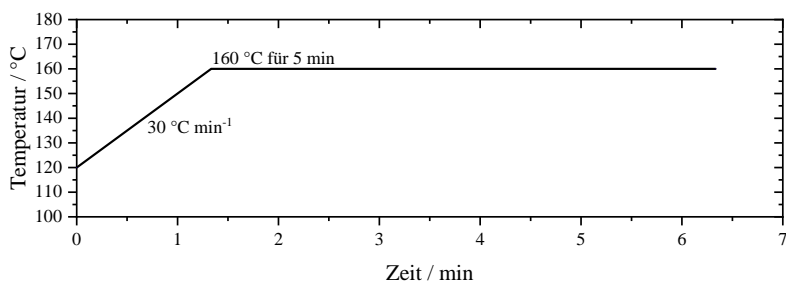


Abbildung A.2.3.2: Ofenprogramm des Hewlett Packard 5890 Gaschromatographen. Die Temperaturrampe beginnt direkt bei Injektion der Probe.

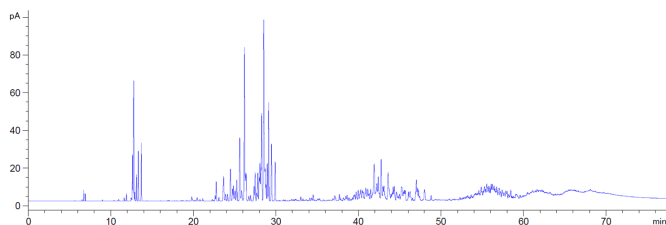
Tabelle A.2.3.1: Betriebsparameter des zur Quantifizierung der gasförmigen Reaktionsprodukte eingesetzten Hewlett Packard 5890 GC.

Parameter	Wert	Einheit
Injektortemperatur	180	°C
Temperatur 6 Wege Ventil	110	°C
Detektortemperatur	200	°C
Signalaufzeichnungsrate	5	Hz
Volumen der Probenschleife	0,5	ml
Splitverhältnis	9,3:1	--
Säulenfluss	5,9	ml min ⁻¹
Volumenstrom Splitausgang	55	ml min ⁻¹
Zusatzgasfluss Detektor	5,1	ml min ⁻¹
Referenzgasfluss Detektor	25,3	ml min ⁻¹
Septumspülung	3	ml min ⁻¹
Säulenvordruck	1,32	bar

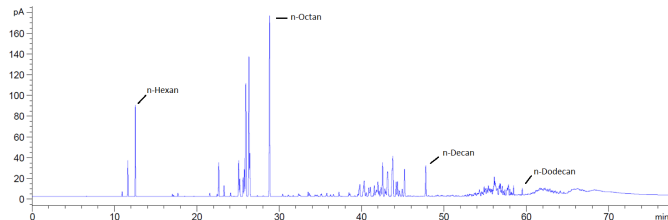
Analyse der flüssigen Komponenten

Der verwendete 6890 GC (Agilent) war mit einer 60 m x 0,25 mm x 0,5 µm DB-1 Säule (Agilent) ausgestattet, Helium wurde als Trägergas verwendet. Die im Autosampler eingebaute 1 µl Spritze wurde vor und nach jeder Injektion 5

mal mit n-Hexan gespült. Um eine Verschleppung des n-Hexans zu vermeiden, wurde die Spritze mit dem 3 fachen ihres Gesamtvolumens gespült (die Spritze wurde mit der Probe aufgezogen und der Inhalt anschließend verworfen, dies wurde insgesamt 3 mal wiederholt). Zur Quantifizierung wurde ein FID verwendet. Bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung entstehen überwiegend Ketten mit einer geraden Anzahl an C-Atomen. Der relativ geringe Anteil an Ketten mit ungerader Anzahl an C-Atomen ist in Abbildung A.2.3.3(a) gut zu erkennen. Nach erfolgter Hydrierung gestaltet sich die Identifizierung der linearen Paraffine im Chromatogramm trivial, da diese innerhalb ihrer Fraktion als letztes eluieren, wie in Abbildung A.2.3.3(b) zu erkennen ist.



(a) Unhydrierte flüssige Reaktionsprodukte.



(b) Hydrierte flüssige Reaktionsprodukte.

Abbildung A.2.3.3: Aufgenommene Chromatogramme des gleichen flüssigen Reaktionsproduktes vor und nach dessen Hydrierung. Die reduzierte Anzahl an Isomeren ist besonders bei der C₆- und C₈-Fraktion (Retentionszeiten 10 - 14 und 21 - 30 Minuten) erkennbar.

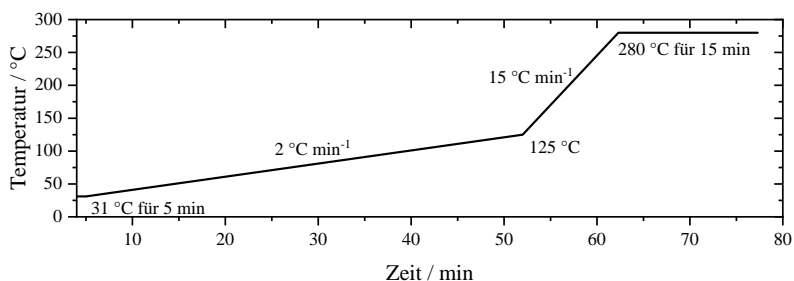


Abbildung A.2.3.4: Ofenprogramm des Agilent 6890 Gaschromatographen.

Tabelle A.2.3.2: Betriebsparameter des zur Analyse der flüssigen Reaktionsprodukte verwendeten Agilent 6890 GC.

Parameter	Wert	Einheit
Injektortemperatur	300	°C
Detektortemperatur	250	°C
Probenvolumen	0,3	µl
Splitverhältnis	300:1	--
Säulenfluss	0,98	ml min ⁻¹
Volumenstrom Splitausgang	293,8	ml min ⁻¹
Volumenstrom Wasserstoff	40	ml min ⁻¹
Volumenstrom Synthetische Luft	450	ml min ⁻¹
Volumenstrom Make-up Gas N ₂	45	ml min ⁻¹
Septumspülung	2,7	ml
Säulenvordruck	1,280	bar

Tabelle A.2.3.3: Auflistung der zur Bestimmung von Responsefaktoren verwendeten Paraffine, RT = Retentionszeit.

C₅		C₉	
Name	RT / min	Name	RT / min
Isopentan	7,755	2,5-Dimethylheptan	32,384
n-Pentan	8,387	3,5-Dimethylheptan	32,609
		3,3-Dimethylheptan	32,609
		2,3-Dimethylheptan	34,363
C₆		3,4-Dimethylheptan	34,631
Name	RT / min	2-Methyloctan	35,162
2,3-Dimethylbutan	10,741	3-Methyloctan	35,837
2-Methylpentan	10,923	3,3-Diethylpentan	36,285
3-Methylpentan	11,614	n-Nonan	38,494
n-Hexan	12,528		
C₇		C₁₀	
Name	RT / min	Name	RT / min
2,2-Dimethylpentan	13,983	2,2-Dimethyloctan	40,296
2,4-Dimethylpentan	14,379	3,3-Dimethyloctan	42,001
2,2,3-Trimethylbutan	14,745	2-Methylnonan	44,622
3,3-Dimethylpentan	16,124	3-Ethyloctan	44,958
2-Methylhexan	17,047	3-Methylnonan	45,108
2,3-Dimethylpentan	17,192	n-Decan	47,858
3-Methylhexan	17,712		
3-Ethylpentan	18,525	C₁₁	
n-Heptan	19,688	Name	RT / min
		n-Undecan	55,336
C₈		C₁₂	
Name	RT / min	Name	RT / min
2,2-Dimethylhexan	21,582	n-Dodecan	59,529
2,5-Dimethylhexan	22,493		
2,2,3-Trimethylpentan	22,65		
2,4-Dimethylhexan	22,65		
3,3-Dimethylhexan	23,315		
2,3,4-Trimethylpentan	24,114		
2,3-Dimethylhexan	25,083		
3-Ethyl-2-Methylpentan	25,228		
2-Methylheptan	25,611		
4-Methylheptan	25,763		
3,4-Dimethylhexan	25,958		
3-Methylheptan	26,321		
3-Ethylhexan	26,447		
n-Octan	28,817		

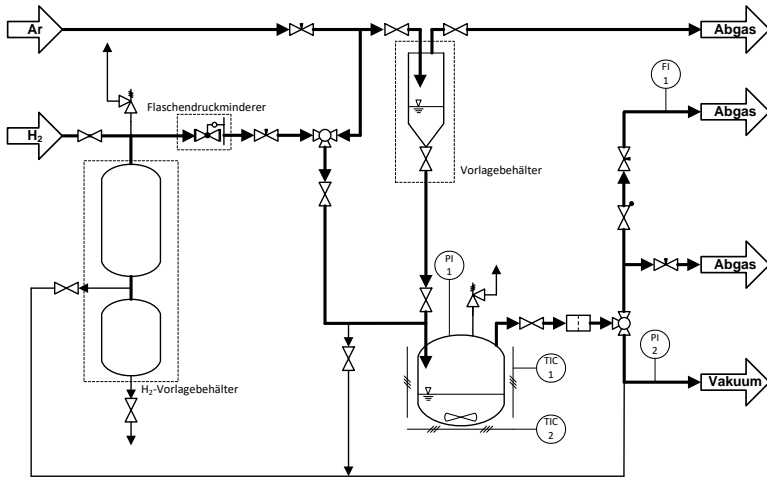


Abbildung A.2.3.5: Apparatur zur Hydrierung der GC-Proben.

Tabelle A.2.3.4: Einfluss der Hydriertemperatur auf die gemessene Isomerenverteilung. Reaktionsbedingungen der Ethylen-Oligomerisierung: $T_R = 120\text{ °C}$ $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$. Reaktionsbedingungen der Hydrierung: $p_{H_2} = 30\text{ bar}$, Dauer = 3 h.

Hydriertemperatur		60 °C		80 °C		100 °C		120 °C		Mittelwert	rel. Stabw. ^a
GC-Messung Nr.:		1	2	1	2	1	2	1	2	/ %	/ %
$w_{iso,Fr}$	C ₆	19,5	19,5	19,4	19,4	19,1	19,1	19,4	19,4	19,4	0,78
/ %	C ₈	91,8	91,8	91,8	91,7	91,7	91,7	91,7	91,7	91,7	0,05
	C ₁₀	97,7	97,8	97,8	97,7	97,7	97,7	97,8	97,8	97,8	0,05
	C ₁₂	98,0	97,9	98,0	97,9	98,0	97,9	98,0	97,9	98,0	0,05
w_{iso,ξ,C_8}	linear	8,2	8,2	8,2	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	0,59
/ %	einfach	13,9	13,9	13,9	13,7	14,0	13,8	13,9	13,9	13,9	0,60
	zweifach	77,8	77,7	77,8	77,9	77,6	77,8	77,6	77,7	77,7	0,13
	dreifach	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	35,21

^a Relative Standardabweichung.

Tabelle A.2.3.4 zeigt die gemessenen Isomerenverteilungen bei verschiedenen Hydriertemperaturen für dasselbe Reaktionsprodukt aus der Ethylen-Oligomerisierung. Zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der eingesetzten GC-Analytik sind zusätzlich die gemessenen Werte einer zweiten Probe des hydrierten Reaktionsproduktes angegeben. Anhand der Standardabweichungen kann festgestellt werden, dass die Hydriertemperatur im untersuchten Bereich die erhaltenen Ergebnisse nicht beeinflusst. Im Falle der C₈-Oligomere mit 3 Seitenketten fällt mit 35 % die Standardabweichung jedoch sehr hoch aus. Dies wird durch die angewandte GC-Methode hervorgerufen, welche für eine Quantifizierung in diesem geringen Konzentrationsbereich nur bedingt geeignet ist. Im Anbetracht des sehr geringen Aufkommens von dreifach verzweigten C₈-Isomeren, in allen Experimenten der vorliegenden Arbeit, kann dieser Umstand jedoch zweifelsfrei vernachlässigt werden.

A.2.4 Versuchsdurchführung und Auswertung

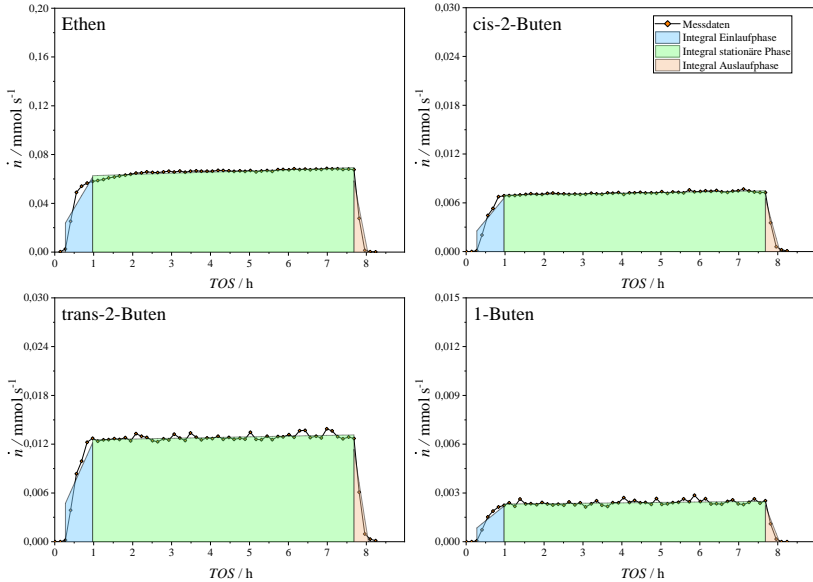


Abbildung A.2.4.1: Visualisierung der approximierten Stoffmengenintegrale zur Berechnung von $m_{F,r}$ für $\gamma_i \leq 4$. Die jeweiligen Integrale für die Einlauf-, stationäre und Auslaufphase sind farblich verschieden dargestellt, die zugehörigen Messdaten als Rauten abgebildet. Versuchsbedingungen: $T_R = 160\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

A.3 Ergebnisse

A.3.1 Massenbilanzen

In Abbildung A.3.1.1 sind die Massenbilanzen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche dargestellt und entsprechend ihrer Versuchsart farbig gekennzeichnet. Die größten Abweichungen sind beim Katalysatorscreening erkennbar, welche hauptsächlich negativ ausfallen. Dabei werden die größten Abweichungen der Massenbilanz bei Versuchen mit geringen Umsätzen bzw.

geringen Ausbeuten an flüssigen Reaktionsprodukten beobachtet. Ein Teil der gebildeten flüssigen Reaktionsprodukte kann als Flüssigkeitsfilm an der Innenoberfläche des Doppelrohrkühlers oder im Katalysatorbett zurückbleiben. Dadurch kann auch bei sorgfältiger Versuchsdurchführung ein geringer Teil der flüssigen Reaktionsprodukte nicht erfasst werden, was besonders bei Versuchen mit ohnehin geringen Flüssigkeitsausbeuten zu größeren Abweichungen in der Massenbilanz führen kann. Dies wirkt sich jedoch nur auf das Verhältnis von, unter Standardbedingungen, gasförmigen zu flüssigen Reaktionsprodukten (C_4 zu C_{5+}) aus, siehe Abbildung 3.3. Dadurch kann es passieren, dass bei der Darstellung von w_{Fr} der Anteil von gasförmigen Oligomeren geringfügig größer abgebildet wird. Die restlichen berechneten Größen zur Auswertung der Versuche werden davon aber nicht beeinflusst.

Als Hauptkriterium für die Auswahl eines Katalysatorsystems nach dem Katalysatorscreening (Kapitel 4.2) wurde die Isomerenverteilung innerhalb der C_6 - und C_8 -Oligomere herangezogen. Da ein selektives Verbleiben in der Syntheseanlage von Konstitutionsisomeren ausgeschlossen werden kann, sind die Ergebnisse für eine Katalysatorausswahl jedoch ausreichend belastbar. Die Ergebnisse der restlichen Versuche zeigen zum größten Teil Abweichungen in der Massenbilanz von weniger als 10 % und in nur zwei Fällen geringfügig mehr als 15 %, weshalb auch diese erhaltenen Daten als ausreichend belastbar erscheinen.

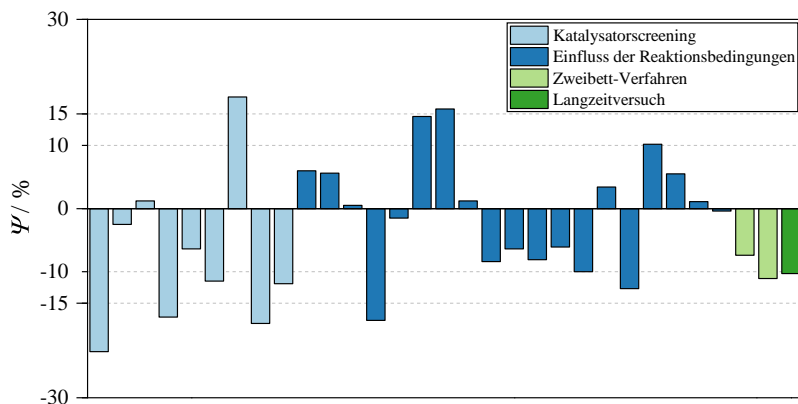


Abbildung A.3.1.1: Massenbilanzen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche.

A.3.2 Katalysatorcharakterisierung und -screening

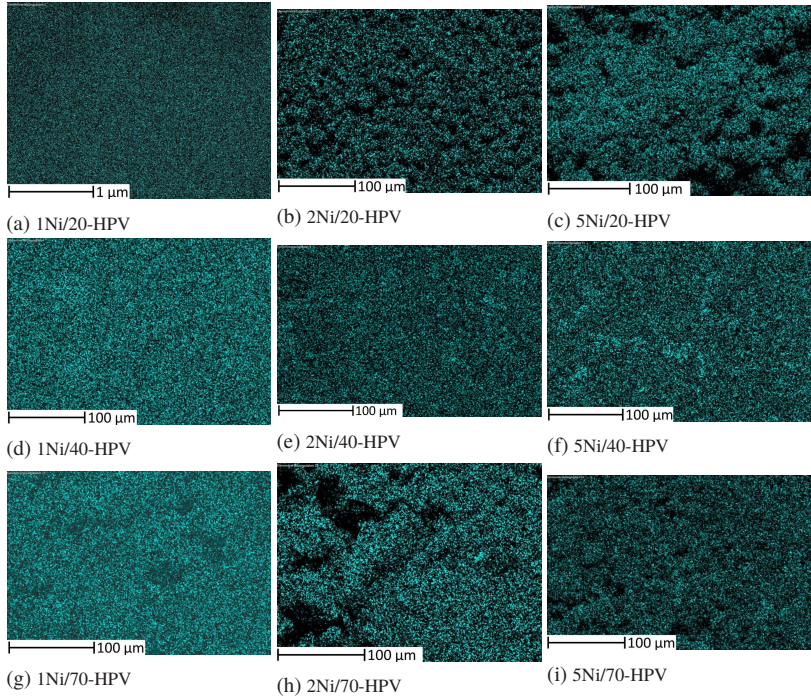


Abbildung A.3.2.1: Durch EDS ermittelte Ni-Elementarverteilungen ohne überlagerte REM-Aufnahmen.

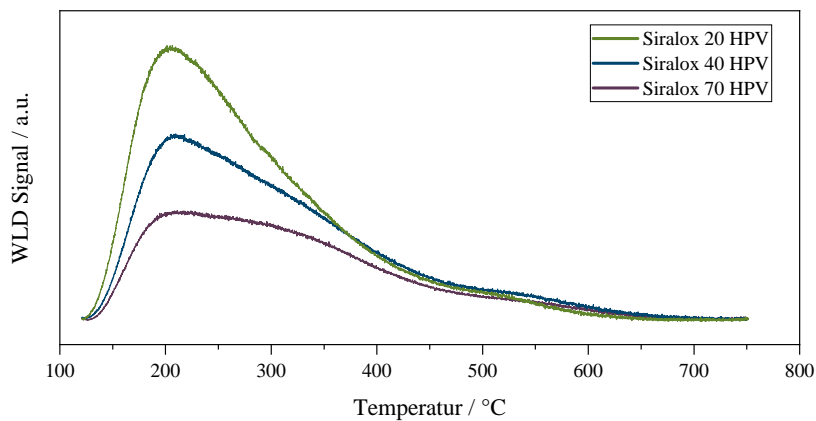


Abbildung A.3.2.2: NH₃-TPD Kurven der Katalysatorträgermaterialien.

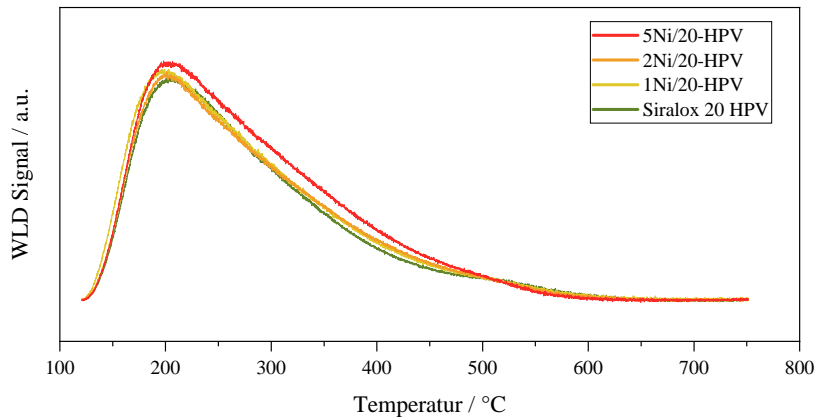


Abbildung A.3.2.3: NH₃-TPD Kurven von Siralox 20 HPV und den darauf basierenden Katalysatorsystemen.

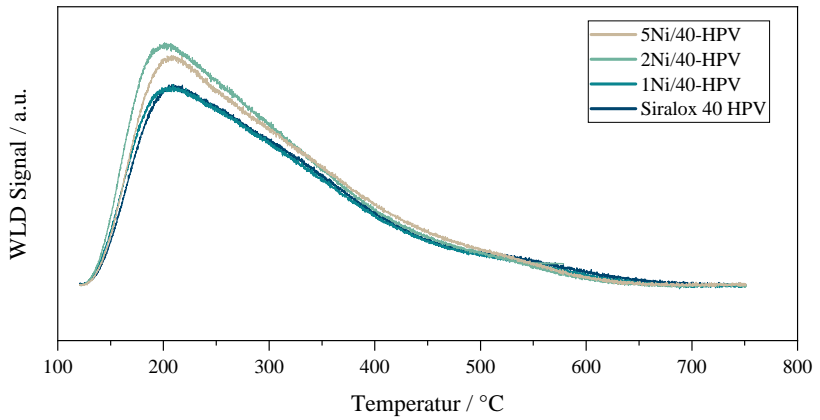


Abbildung A.3.2.4: NH₃-TPD Kurven von Siralox 40 HPV und den darauf basierenden Katalysatorsystemen.

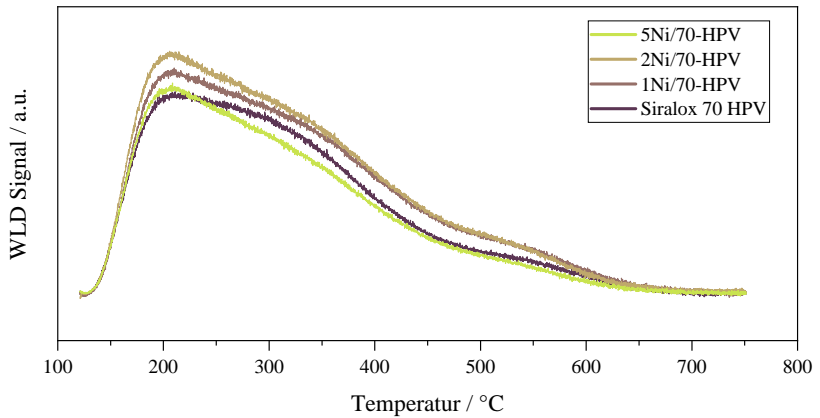


Abbildung A.3.2.5: NH₃-TPD Kurven von Siralox 70 HPV und den darauf basierenden Katalysatorsystemen.

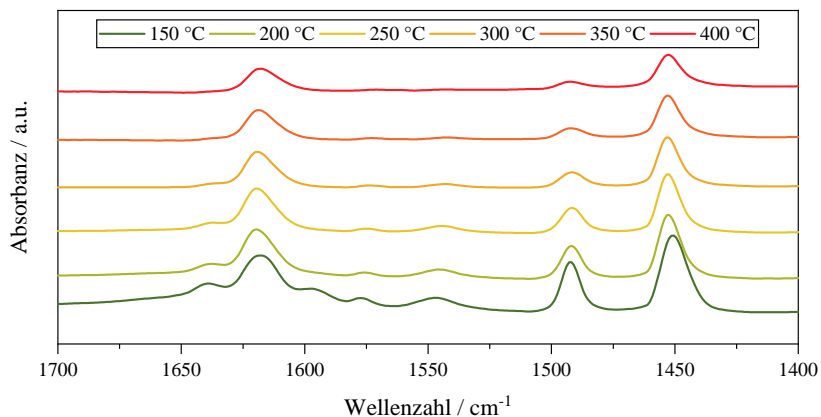


Abbildung A.3.2.6: Pyridin-FTIR Absorptionsspektren bei verschiedenen Desorptionstemperaturen für Siralox 20 HPV.

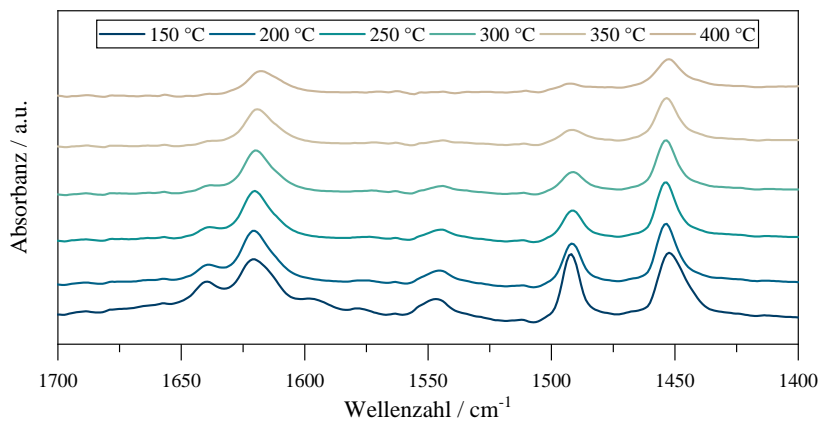


Abbildung A.3.2.7: Pyridin-FTIR Absorptionsspektren bei verschiedenen Desorptionstemperaturen für Siralox 40 HPV.

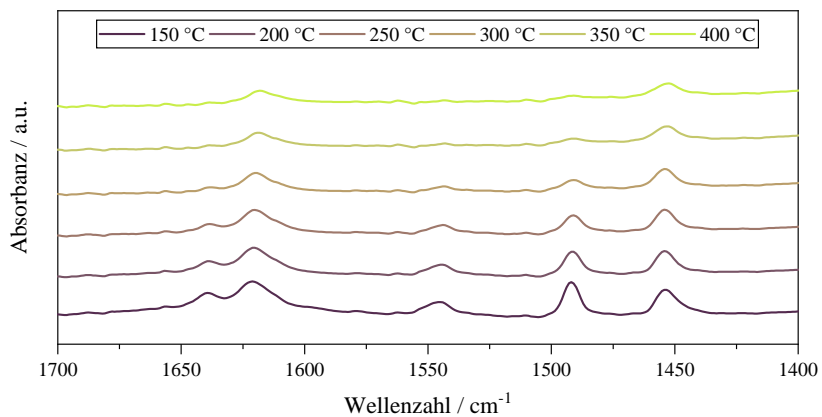


Abbildung A.3.2.8: Pyridin-FTIR Absorptionsspektren bei verschiedenen Desorptionstemperaturen für Siralox 70 HPV.

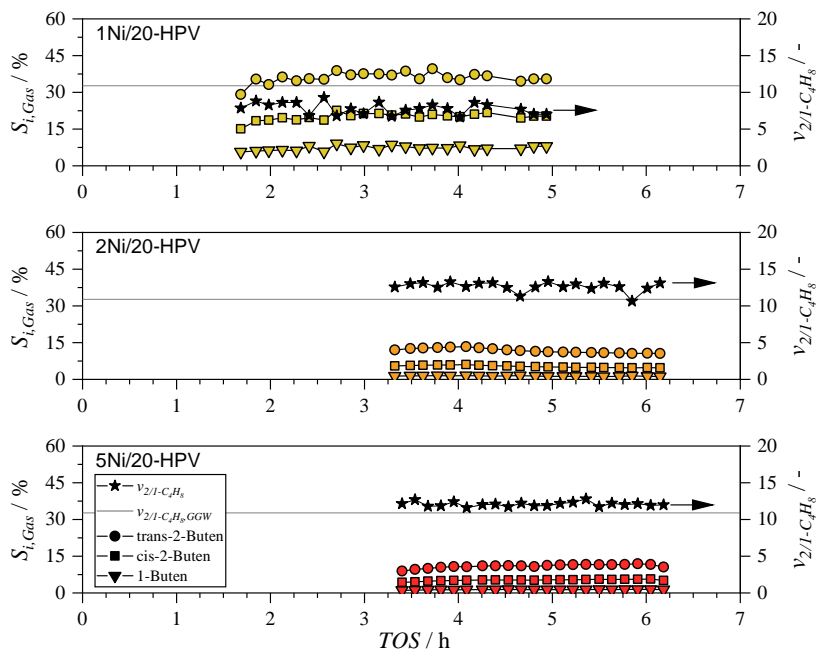


Abbildung A.3.2.9: Selektivität der gasförmigen Reaktionsprodukte und Verhältnis von 2- zu 1-Butenen für auf Siralox 20 HPV basierende Katalysatorsysteme. Die durchgezogene graue Linie stellt das Gleichgewichtsverhältnis der 2- zu 1-Butene dar. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$.

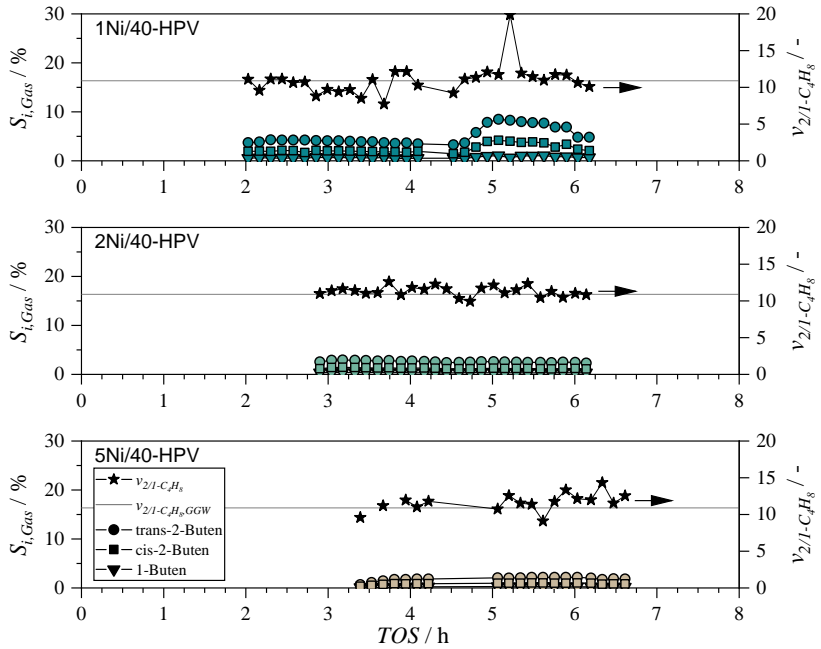


Abbildung A.3.2.10: Selektivität der gasförmigen Reaktionsprodukte und Verhältnis von 2- zu 1-Butenen für auf Siralox 40 HPV basierende Katalysatorsysteme. Die durchgezogene graue Linie stellt das Gleichgewichtsverhältnis der 2- zu 1-Butene dar. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$.

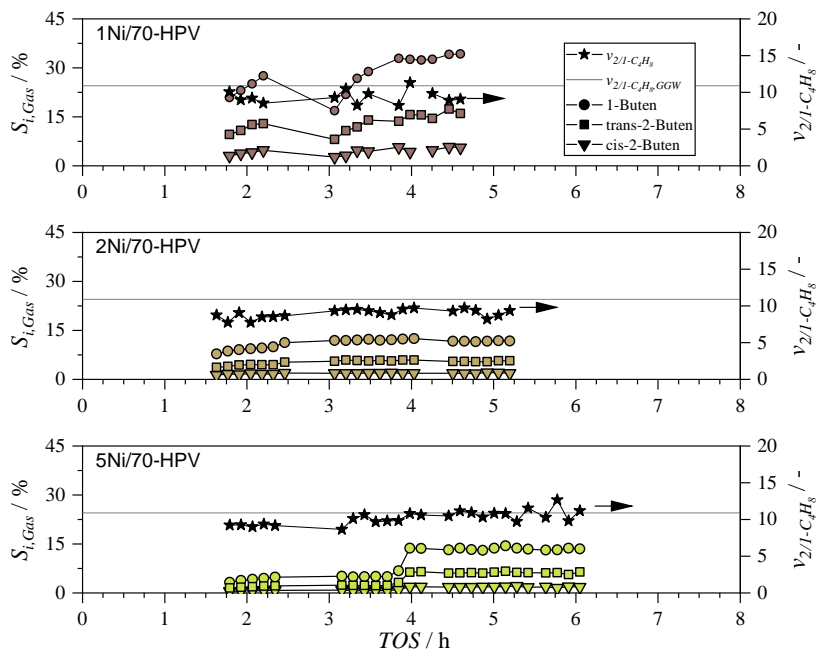


Abbildung A.3.2.11: Selektivität der gasförmigen Reaktionsprodukte und Verhältnis von 2- zu 1-Butenen für auf Siralox 70 HPV basierende Katalysatorsysteme. Die durchgezogene graue Linie stellt das Gleichgewichtsverhältnis der 2- zu 1-Butene dar. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$.

Teilweise liegen die experimentell bestimmten Werte von $v_{2/1-C_4H_8}$ in den Abbildungen A.3.2.9, A.3.2.10 und A.3.2.11 über dem berechneten thermodynamischen GGW-Verhältnis. Hierbei sei erwähnt, dass mit der eingesetzten Analytik aufgrund der geringen Stoffmengenströme bei der Bestimmung des 1-Buten Anteils kleinere Abweichungen zu erwarten sind. Da diese Größe bei der Berechnung von $v_{2/1-C_4H_8}$ den Nenner darstellt, führen selbst geringe Abweichungen zu einer relativ großen Änderung des experimentell bestimmten 2- zu 1-Buten Verhältnisses. Dadurch ist es möglich, dass der experimentell bestimmte Wert von $v_{2/1-C_4H_8}$ über dem berechneten thermodynamischen GGW-Verhältnis liegt.

A.3.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen

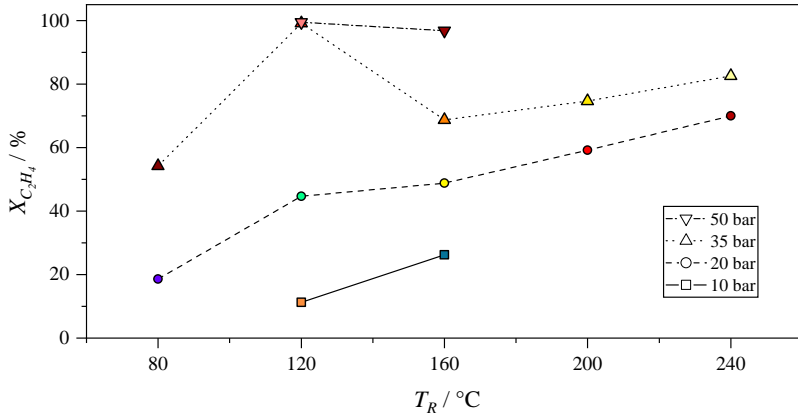


Abbildung A.3.3.1: Beobachteter Ethylen-Umsatz in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bei $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$. Die dargestellten Punkte repräsentieren Messwerte bei ToS = 4 h.

Abbildung A.3.3.1 vergleicht die gemessenen Ethylen-Umsätze der in den Kapiteln 4.3.1, 4.3.2 und A.3.3.1 beschriebenen Versuche.

Tabelle A.3.3.1: Anteile einzelner Strukturisomere an der C₆- und C₈-Fraktion in Gew.%, unterschiedliche Positionen der Doppelbindung sind nicht berücksichtigt. Differenzen zu 100 % sind rundungsbedingt.

$T_R / ^\circ\text{C}$		120	160	200	240	80	120	160	200	240	120	160
$p_{C_2H_4} / \text{bar}$				20				35			50	
W_{HSV} / h^{-1}				8				8			8	
C ₆ -Fraktion	n-Hexen	81,55	67,45	57,2	51,88	84,5	80,56	69,66	54,18	46,78	80,37	63,2
	2-Methylpenten	0	3,89	7,28	11,88	0	1,09	4,54	12,98	18,91	1,14	6,79
	3-Methylpenten	18,45	28,66	35,31	35,77	15,5	18,36	25,8	31,85	32,78	18,49	30,02
	2,3-Dimethylbuten	0	0	0,21	0,46	0	0	0	0,98	1,53	0	0
C ₈ -Fraktion	n-Octen	33	19,02	15,39	13,97	11,59	8,2	7,1	5,03	6,09	8,14	3,75
	2-Methylhepten	0,61	2,37	4,41	6,2	0,08	0,21	1,25	3,31	6,05	0,24	0,93
	4-Methylhepten	1,49	3,8	5,48	6,82	0	0,74	2,2	3,61	5,36	0,73	1,79
	3-Methylhepten	14,66	16,73	21,73	24,23	9,84	7,31	9,04	11,36	14,82	7,23	6,95
	3-Ethylhexen	8,45	6,49	8,09	9,37	4,88	5,62	3,37	3,35	4,34	4,99	2,5
	2,2-Dimethylhexen	0,15	0,8	0,95	0,94	0	0,23	1,74	2,46	2,13	0,25	2,13
	2,4-Dimethylhexen	2,25	6,88	8,59	9,17	1,59	3,69	11,1	17,31	17,43	3,87	12,21
	2,5-Dimethylhexen	0	0,42	1,07	1,76	0	0	0,55	2,22	3,65	0	0,58
	3,3-Dimethylhexen	1,75	2,36	1,95	1,63	1,26	3,86	3,54	2,63	2,15	3,89	3,62
	2,3-Dimethylhexen	3,08	8,37	8,32	7,56	1,63	4,63	13,88	17,05	14,38	4,87	17,65
	3-Ethyl-2-Methylpenten	2,2	3,32	2,82	2,41	1,3	4,23	4,94	4,14	3,39	4,3	5,59
	3,4-Dimethylhexen	32,12	28,7	20,58	15,4	67,83	61,15	40,24	25,79	18,85	61,34	41,32
	2,3,4-Trimethylpenten	0,25	0,73	0,62	0,54	0	0,13	1,06	1,72	1,37	0,16	0,98

A.3.3.1 Druck

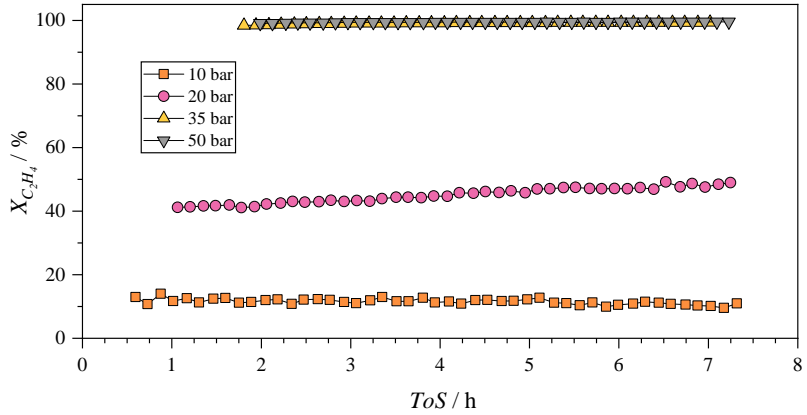


Abbildung A.3.3.2: Verlauf des Ethylen-Umsatzes für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

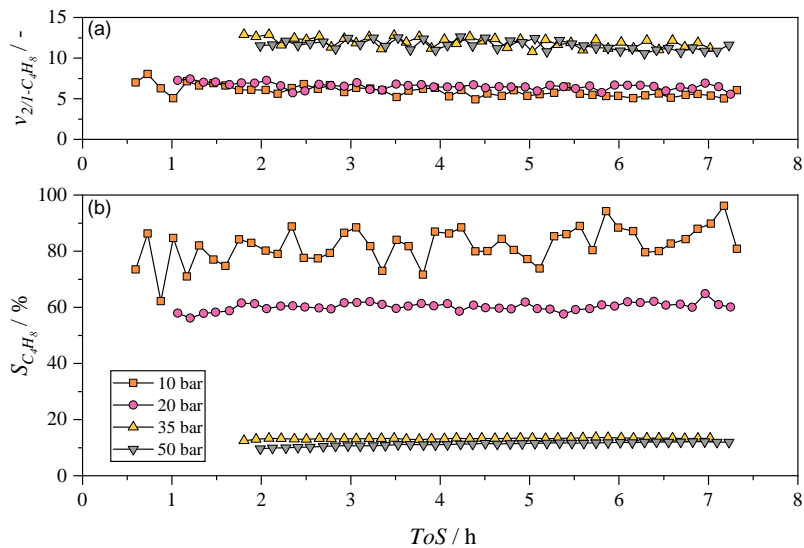


Abbildung A.3.3.3: (a) Verlauf des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (b) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

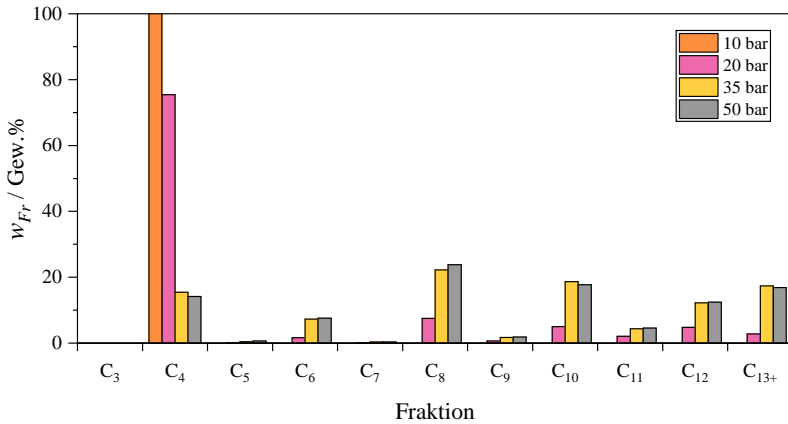


Abbildung A.3.3.4: Kettenlängenverteilungen für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

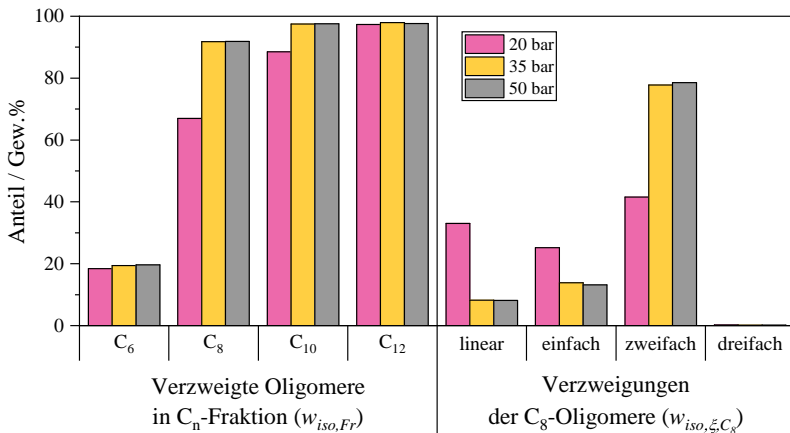


Abbildung A.3.3.5: Strukturisomerenverteilungen für verschiedene Ethylen-Partialdrücke. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

Die Abbildungen A.3.3.2 bis A.3.3.5 beschreiben den Druckeinfluss bei $T_R = 120\text{ °C}$ und $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$. Diese Versuche zeigen jedoch dieselben Effekte,

wie die bereits in Kapitel A.3.3.1 diskutierten Versuchsergebnisse. Da diese somit nicht zu einem weiteren Erkenntnisgewinn beitragen wurde auf eine ausführliche Diskussion verzichtet.

Ähnlich zu dem in Kapitel 4.3.1 gezeigten Versuch bei $T_R = 80\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$ und $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$ wird bei $T_R = 120\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 10\text{ bar}$ und $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$ die C_4 -Fraktion in Abbildung A.3.3.4 als einziges Produkt dargestellt, obwohl nach Abbildung A.3.3.3, die Buten-Selektivität lediglich ca. 80 % beträgt. Diese scheint zudem größeren Schwankungen zu unterliegen. Beides ist durch die Kombination von geringem $X_{C_2H_4}$ und hoher $S_{C_4H_8}$ geschuldet. Das Zustandekommen der Diskrepanz zwischen w_{C_4} und $S_{C_4H_8}$ wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.3.1 anhand des Versuchs bei $T_R = 80\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 20\text{ bar}$ und $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$ diskutiert. Die scheinbaren Schwankungen der Online gemessenen Buten-Selektivität wird hingegen durch die geringe Empfindlichkeit des verwendeten Gaschromatographen in niedrigen Konzentrationsbereichen hervorgerufen.

A.3.3.2 Verweilzeit

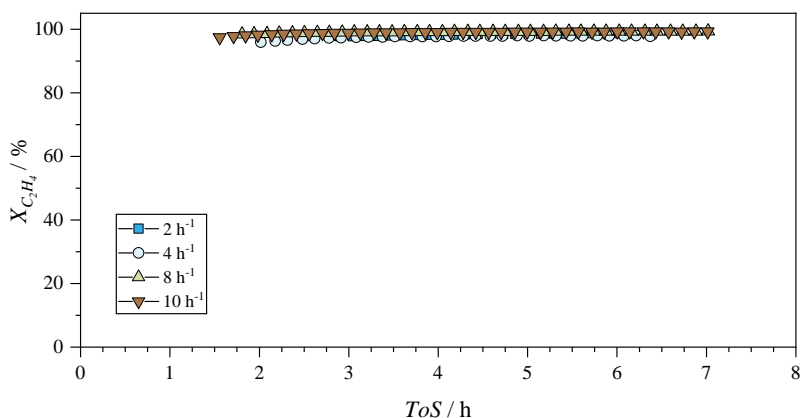


Abbildung A.3.3.6: Verlauf des Ethylen-Umsatzes für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$.

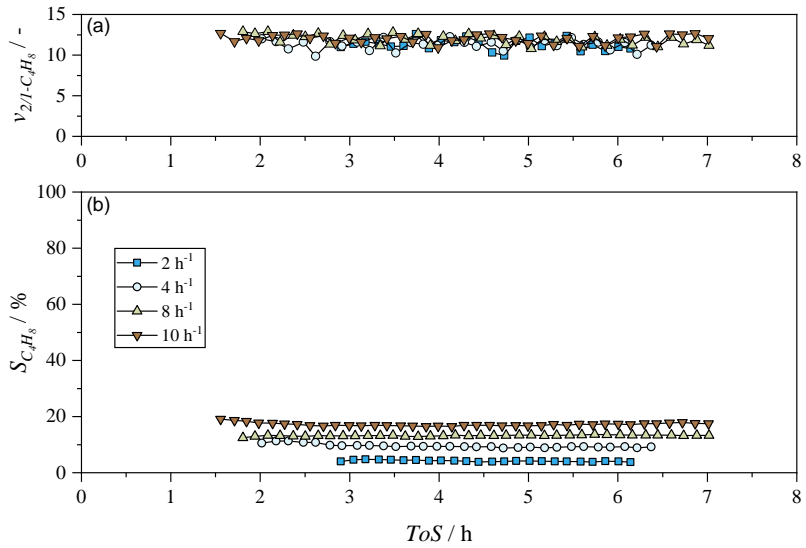


Abbildung A.3.3.7: (a) Verlauf des 2- zu 1-Buten-Verhältnisses und (b) der Selektivität zur gesamten Buten-Fraktion (b) für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$.

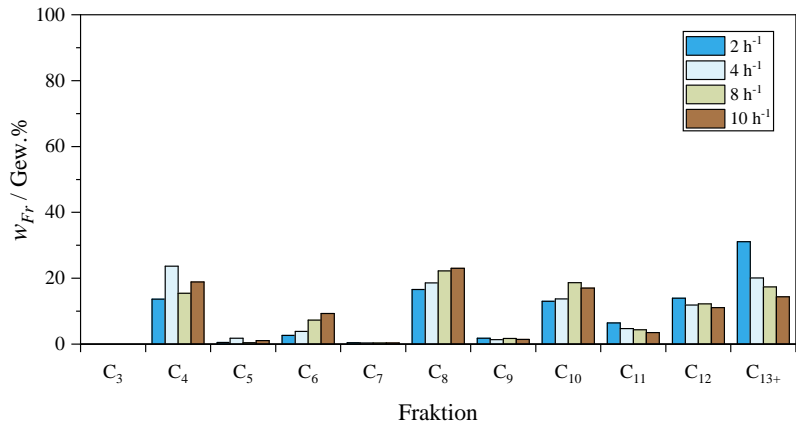


Abbildung A.3.3.8: Kettenlängenverteilungen für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$.

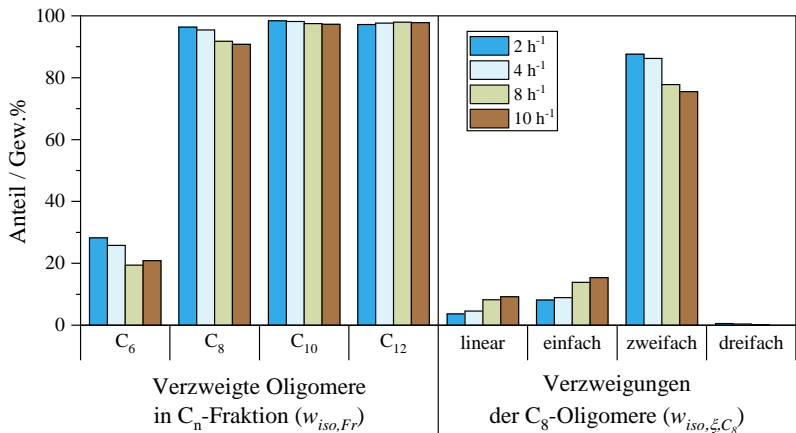


Abbildung A.3.3.9: Strukturisomerenverteilungen für verschiedene Verweilzeiten. Weitere Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{C_2H_4} = 35\text{ bar}$.

A.3.4 Langzeitversuch

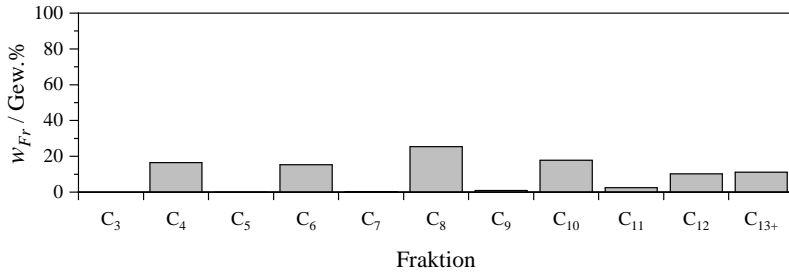


Abbildung A.3.4.1: Final erhaltene Kettenlängenverteilung des Langzeitversuchs. Reaktionsbedingungen: $T_R = 120\text{ °C}$, $p_{C_2H_4} = 50\text{ bar}$, $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

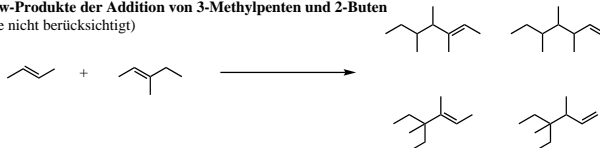
A.3.5 Oligomerisierung im Zweibett-Verfahren

Tabelle A.3.5.1: Anteile einzelner Strukturisomere an der C₆- und C₈-Fraktion in Gew.%, unterschiedliche Positionen der Doppelbindung sind nicht berücksichtigt. Differenzen zu 100 % sind rundungsbedingt.

T_R / °C		200		
$p_{C_2H_4}$ / bar		20		
$WHSV$ / 8 h⁻¹		8		
2Ni/40-HPV : Siralox 40 HPV		1:0	1:1	1:2
C ₆ -Fraktion	n-Hexen	57,2	54,52	51,51
	2-Methylpenten	7,28	13,54	15,27
	3-Methylpenten	35,31	31,02	31,61
	2,3-Dimethylbuten	0,21	0,92	1,61
C ₈ -Fraktion	n-Octen	15,39	7	4,73
	2-Methylhepten	4,41	5,24	5,73
	4-Methylhepten	5,48	4,97	4,45
	3-Methylhepten	21,73	13,62	12,1
	3-Ethylhexen	8,09	3,89	2,95
	2,2-Dimethylhexen	0,95	2,09	2,41
	2,4-Dimethylhexen	8,59	15,92	18,76
	2,5-Dimethylhexen	1,07	2,67	3,89
	3,3-Dimethylhexen	1,95	2,25	1,97
	2,3-Dimethylhexen	8,32	15,41	17,88
	3-Ethyl-2-Methylpenten	2,82	3,57	3,43
	3,4-Dimethylhexen	20,58	21,73	19,52
	2,3,4-Trimethylpenten	0,62	1,65	2,16

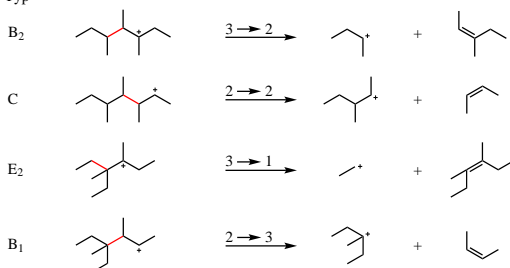
A.3.6 Vorgeschlagenes Reaktionsnetzwerk

Markownikow-Produkte der Addition von 3-Methylpenten und 2-Buten
(Stöchiometrie nicht berücksichtigt)

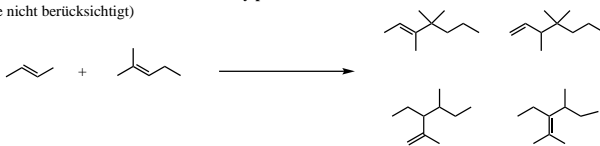


Mögliche Typen für β -Spaltungen der Markownikow-Produkte

Typ



Markownikow-Produkte der Addition von 2-Methylpenten und 2-Buten
(Stöchiometrie nicht berücksichtigt)



Mögliche Typen für β -Spaltungen der Markownikow-Produkte

Typ

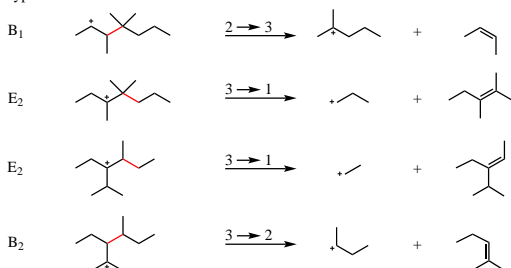
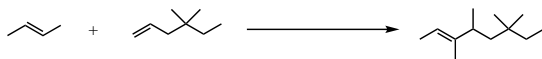
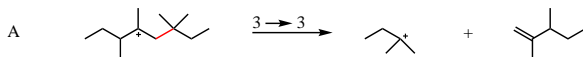
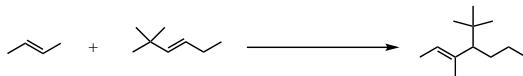


Abbildung A.3.6.1: Mögliche Typen von β -Spaltungen für, durch die Kopplung von 2-Buten an verzweigte Hexene gebildete, C₁₀-Kohlenwasserstoffe. Die Typisierung erfolgte nach der Einteilung von Buchanan et al. [139]. Die aufzusplattendenden Bindungen sind rot markiert, die Ziffern über dem Reaktionspfeil geben die Anzahl der Alkylreste der beteiligten Carbeniumionen wieder.

Ausgewähltes Beispiel der Markownikow-Addition von 4,4-Dimethylhexen und 2-Buten


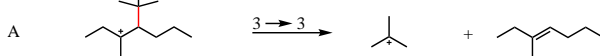
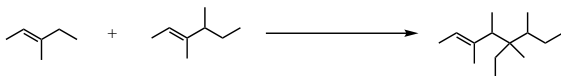
anschließende β -Spaltung

Typ


Ausgewähltes Beispiel der Markownikow-Addition von 2,2-Dimethylhexen und 2-Buten


anschließende β -Spaltung

Typ


Ausgewähltes Beispiel der Markownikow-Addition von 3,4-Dimethylhexenen und 3-Methylpenten


anschließende β -Spaltung

Typ

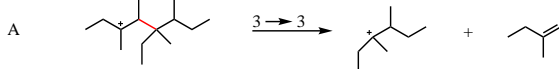


Abbildung A.3.6.2: Mögliche Typen von β -Spaltungen für, durch Alkylierungsreaktionen gebildete, C_{12} - und C_{14} -Kohlenwasserstoffe. Die Typisierung erfolgte nach der Einteilung von Buchanan et al. [139]. Die aufzusplittenden Bindungen sind rot markiert, die Ziffern über dem Reaktionspfeil geben die Anzahl der Alkylreste der beteiligten Carbeniumionen wieder.

A.3.7 Kostenschätzung

In einem frühen Entwicklungsstadium sind Kostenschätzungen nur unter verschiedensten Annahmen und Vereinfachungen möglich, diese werden nachfolgend anhand der auszulegenden Apparate erläutert.

V 1 ist als zweistufiger Kolbenkompressor ausgeführt. Die Auslegung von V 1 erfolgte unter der Annahme, dass der Einfluss der Stoffeigenschaften des Butens vernachlässigt werden kann, da Ethylen über 92 % des Stoffmengenanteils des zu verdichtenden Volumenstromes ausmacht. V 2 ist ebenfalls als zweistufiger Kolbenkompressor ausgeführt, V 3 als Zentrifugalkompressor.

Die Flächen der Wärmeübertrager (WÜ 1 bis 5), der Kondensatoren (KON 1 und 2) und der Verdampfer (V 1 und 2) wurden auf Basis von ausgewählten Wärmeübergangskoeffizienten aus der Literatur berechnet [191, 192]. Eine Verschaltung der Wärmeübertrager zur Energieeinsparung wurde nicht berücksichtigt. Zur Kühlung wurde Kühlwasser bei 30 °C und 10 °C verwendet. Dampf bei einem Druck von 44 bar kam als Heizmedium zum Einsatz. Weiterhin wurden eine konstante Dichte sowie eine konstante Wärmekapazität der Prozessfluide angenommen. Weitere Ausführungen zu den Wärmeübertragern sind in Tabelle A.3.7.1 aufgeführt.

Tabelle A.3.7.1: Basisdaten der Wärmeübertrager, Kondensatoren und Verdampfer.

Bezeichnung	Ausführung	Fläche / m ²	Wärmeübergangskoeffizient Referenzfall			Quelle
				/ Btu h ⁻¹ ft ⁻² °F ⁻¹	/ W m ⁻² K ⁻¹	
WÜ 1	U-Rohrbündel	55	Ethylene vapour - chilled water	50	284	[192]
WÜ 2	U-Rohrbündel	417	^a	40	227	[192]
WÜ 3	U-Rohrbündel	43	^b	80	454	[192]
WÜ 4	U-Rohrbündel	48	Gasoline - water	90	511	[191]
WÜ 5	U-Rohrbündel	43	Kerosene - water	50	284	[191]
KON 1	U-Rohrbündel	70	Butane condenser - water cooled	90	511	[191]
KON 2	U-Rohrbündel	161	Gasoline condenser - water cooled	80	454	[191]
V 1	Kesselverdampfer	128	Kerosin reboiler - steam heated	85	483	[191]
V 2	Kesselverdampfer	301	Kerosin reboiler - steam heated	85	483	[191]

^a Kombination aus gases - water und light oils - water. ^b Kombination aus light oils - steam und heavy oils - steam.

Langzeiterfahrungen für den eingesetzten Oligomerisierungskatalysator (2Ni/40-HPV) liegen nur bei $T_R = 120$ °C, $p_{C_2H_4} = 50$ bar und $WHSV = 8$ h⁻¹ vor, siehe Kapitel 4.4. Unter diesen Bedingungen zeigte der Katalysator eine Deaktivierung bezüglich der Selektivität, jedoch scheint diese im weiteren

Verlauf des Experiments nachzulassen. Basierend auf diesen Erfahrungen wurde eine Katalysatorstandzeit von einem Jahr veranschlagt und die erhaltene Produktverteilung bei diesen Reaktionsbedingungen für die Kostenschätzung herangezogen. Für die Oligomerisierung eines Ethylen/Buten-Gemisches liegen jedoch keine experimentellen Daten vor. Auf Basis des in Kapitel 4.5.3 herausgearbeiteten Reaktionsnetzwerkes wurde angenommen, dass die zurückgeführten Butene vollständig umgesetzt und dabei zu 2/3 in Octene und zu 1/3 in Dodecene überführt werden. Die zurückgeführten Butene enthalten Spuren von Pentenen. Für diese wurde ein vollständiger Umsatz zu Decenen angenommen. Weiterhin haben die Ergebnisse aus Kapitel 4.3.1 gezeigt, dass hohe Temperaturen zu weniger verzweigten C₈-Oligomeren führen. Aus diesem Grund wurde R 1 als siedewassergekühlter Rohrbündelreaktor ausgeführt um einen annähernd isothermen Betrieb zu ermöglichen. Die benötigte Menge an Kesselspeisewasser wurde durch eine Energiebilanz berechnet, die thermische Auslegung des Rohrbündels wurde dabei nicht berücksichtigt. Zur Berechnung des Druckverlustes Δp wurde die von Brauer entwickelte Korrelation verwendet, welche auch für den Hydrierreaktor R 2 zum Einsatz kam [193]. Weitere Ausführungen über den Oligomerisierungsreaktor sind in Tabelle A.3.7.2 dargelegt.

Die Destillationskolonnen K 1 und K 2 wurden mithilfe des Simulationsprogramms *Aspen Plus V9* ausgelegt. Die Stufenanzahl sowie das Rücklaufverhältnis wurden mit dem *DSTWU*-Kolonnenmodell ermittelt, zur Berechnung der Kolonnengeometrie wurden diese Daten anschließend im *Radfrac*-Kolonnenmodell weiterverwendet. Als Modellsubstanzen dienten 1-Olefine, welche ihre jeweiligen Kettenlängenfraktionen repräsentieren, die Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung wurde für die Berechnungen verwendet. K 1 ähnelt typischen Debutanisierungskolonnen, welche üblicherweise bei ca. 6,9 bar betrieben werden [194]. Der Kondensator KON 1 wurde als partieller Kondensator ausgeführt, um nur den Rücklaufstrom zu kondensieren. Aufgrund der geringen erforderlichen Trennschärfe der Benzinkolonne K 2 fällt diese relativ klein aus und wird mit einem geringem Rücklaufverhältnis betrieben. In Tabelle A.3.7.3 sind weitere Angaben zu den Kolonnen aufgeführt. Die Rücklaufbehälter B 1 und B 2 wurden so dimensioniert, dass bei halber Füllhöhe der Rücklaufvolumenstrom für 5 Minuten vorgehalten werden kann.

Der Heizofen H 1 wurde als zylindrischer erdgasbefuerter Brennofen konzipiert.

Tabelle A.3.7.2: Ausgewählte Eigenschaften und Apparatekosten des Oligomerisierungs- und des Hydrierreaktors.

Eigenschaft	Wert		Einheit
	Oligom.-Reaktor R 1	Hydrierreaktor R 2	
T	120	280 ^a	°C
p	50	50	bar
Raumgeschwindigkeit	8 (WHSV)	1 (LHSV ^b)	h ⁻¹
Typ	Rohrbündel	Rieselbett	--
d_{Kat}	5	3	mm
Höhe	4,76	18,79	m
Durchmesser	--	3	m
Anzahl Rohre	3000	--	--
Rohrabmessungen	32 x 26,4 ^c	--	mm
Anzahl Kat.-Betten	--	7	--
Δp	133	13 ^d	mbar
Apparatekosten	483,50	1999,34	k€

^a Eintrittstemperatur. ^b bezogen auf das Katalysatorvolumen. ^c Außendurchmesser x Innendurchmesser. ^d Druckverlust im letzten Katalysatorbett.

Für die Umsetzung von Raffinerieprodukten mit Wasserstoff ist der Überbegriff des Hydroprocessing gebräuchlich. Unter diesen Überbegriff fallen das sogenannte Hydrotreating und das Hydrocracking. Bei beiden Verfahren laufen Hydrierreaktionen, je nach Einsatzstoff, in geringem Umfang ab. Im Rahmen des angestrebten Prozesses steht jedoch die vollständige Sättigung des Oligomerbenzins im Vordergrund. Die typischen Betriebsbedingungen dieser Prozesse lassen sich daher nur eingeschränkt auf diese Anwendung übertragen, weshalb mit Ausnahme der Temperatur, eher drastischere Bedingungen ausgewählt wurden. Beispiele für Betriebsbedingungen für das Hydroprocessing verschiedener Raffinerieprodukte sind in [195] und [196] enthalten. Hydroprocessingreaktoren verfügen in der Regel über mehrere Katalysatorbetten getrennt durch H₂-Zuführungen und Flüssigkeitsverteiler. Für die Bestimmung der Anzahl an Katalysatorbetten des Hydrierreaktors R 2 wurde die maximale adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} auf 30 K pro Bett beschränkt, für die Einbauten zwischen den einzelnen Betten wurde eine Höhe von 0,5 m einberechnet.

Eine Abschätzung zeigte, dass durch den hohen Wasserstoffüberschuss die Reaktionswärme vollständig abgeführt werden kann. Details zu dem Hydrierreaktor sind in Tabelle A.3.7.2 aufgelistet.

Der Hochdruckseparator S 1 wurde so konzipiert, dass dieser für mindestens 10 Minuten den anfallenden Flüssigkeitsvolumenstrom, bis zum Erreichen der halben Füllhöhe, speichern kann. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, dass kein Drahtgestrick als Tropfenabscheidungshilfe eingesetzt wird.

Um ausreichend Sicherheit bei der Dimensionierung der Pumpen P 1 bis 4 zu erhalten, wurde jeweils die benötigte Förderhöhe mit zusätzlichen 5 m beaufschlagt. Die Rohrleitungslänge wurde als die doppelte Förderhöhe (z.B. die doppelte Kolonnenhöhe bei den Rücklaufpumpen) abgeschätzt. Der entstehende Druckverlust durch Regelarmaturen und sonstige Einbauten wurde mit 500, im Falle von P 3 mit 1000, äquivalenten Rohrdurchmessern berücksichtigt. Für den Durchmesser der Rohrleitungen wurde die Abschätzung des „optimum pipe diameter“ herangezogen [163].

Tabelle A.3.7.3: Ausgewählte Eigenschaften und Apparatekosten der Debutenisierungskolonne K 1 und der Benzinkolonne K 2.

Eigenschaft	Wert		Einheit
	Debuten.-kolonne K 1	Benzinkolonne K 2	
Druck	7	1	bar
Stufenanzahl	30	17	--
Rücklaufverhältnis	1,3	0,4	--
Gesamthöhe	17	11,74	m
Durchmesser	1,9	3,3	m
Einbauten	Glockenböden	Glockenböden	--
Apparatekosten ^a	163,955	213,005	k€

^a Exklusive Verdampfer, Kondensator, Rücklaufbehälter und -pumpe.

Die Berechnung der Wandstärken von Druckbehältern erfolgte auf Basis des Innendrucks, das Eigengewicht sowie etwaige Windlasten wurden nicht berücksichtigt. Da die Kolonne K 2 und der Rücklaufbehälter B 2 nur bei geringem Druck betrieben werden, führte dies zu einer Unterschreitung der minimal erforderlichen Wandstärken für die entsprechenden Behältergeometrien. Daraufhin

wurde deren Wandstärke entsprechend der „minimum practical wall thickness“ angepasst [163].

Da in den Reaktionsmedien keine korrosiven Komponenten wie Naphthensäuren enthalten sind oder durch Reaktionen gebildet werden (keine Heteroatome vorhanden) wurde ASTM A285 Kohlenstoffstahl als Werkstoff für nicht wasserstoffberührende Apparate ausgewählt. Für den Hydrierreaktor R 2, die Verdichter V 2 und V 3, den Wärmeübertrager WÜ 2 und den Hochdruckseparator S 1 wurde ASTM 316 Edelstahl als Werkstoff eingesetzt.

Aufgrund der erhaltenen Produktverteilung bei der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung bestehen die einzelnen Stoff- bzw. Massenströme aus einer Vielzahl an Komponenten. Zur Vereinfachung der Berechnungen wurden 1-Olefine bzw. n-Paraffine als jeweiliger Repräsentant ihrer Kettenlängenfraction ausgewählt. Da die genaue Kettenlängenverteilung der C₁₃₊-Fraktion unbekannt ist, wurde 1-Tetradecen bzw. 1-Tetradecan als Vertreter ausgewählt. Mit Ausnahme der Kolonnen wurden bei der Auslegung der Apparate die Stoffwerte der Komponente mit dem höchsten Massenanteil verwendet. Die Dichten ρ , spezifischen Wärmekapazitäten c_p und die dynamischen Viskositäten η wurden mit den in [197] beschriebenen Korrelationen für die entsprechenden Temperaturen ermittelt. Weitere Stoffwerte wurden aus [198–200] entnommen. Mit den getroffenen Annahmen ist im Rahmen einer Klasse 4 Kostenschätzung eine ausreichend genaue Dimensionierung der Apparate möglich. Die Genauigkeit einer solchen Kostenschätzung beläuft sich dabei auf -30 bis +50 % [164].