

**Synthese von aromatenfreiem Benzin und Kerosin mittels
heterogen katalysierter (Co-)Oligomerisierung
methanol-basierter Olefine**

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

M. Sc. Constantin Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 25.02.2026

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Reinhard Rauch



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Katalyseforschung und –technologie (IKFT) des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT) in der Zeit von 2020 und 2024 angefertigt. Im Folgenden möchte ich mich für die Unterstützung, die ich während meiner Promotion erhalten habe, herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer danke ich für die Betreuung meiner Promotion, die stets konstruktiven wissenschaftlichen und technischen Diskussionen sowie den Möglichkeiten mich während meiner Zeit am IKFT fachlich als auch persönlich weiterzuentwickeln.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ulrich Arnold, in dessen Arbeitsgruppe ich mich stets auf seine Expertise, seine Erfahrung und seine Unterstützung verlassen konnte. Zudem möchte ich mich bei Frau Marion Lenzner, Frau Diana Deutsch und Herrn Gilbert Zwick aus derselben Arbeitsgruppe für die sehr gute Zusammenarbeit als auch die tatkräftige Unterstützung bei Labortätigkeiten bedanken.

Herrn Prof. Dr. Nicolaus Dahmen danke ich für die Finanzierung des Anlagenumbaus aus Finanzmitteln des reFuels-Projektes des Landes Baden-Württemberg.

Für experimentelle Arbeiten, die einen wichtigen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich bei Frau Birgit Rolli, Frau Doreen Neumann-Walter, den Herren Dr. Thomas Nicola Otto, Dr. Thomas Zevaco, Nikolaj Slaby und Armin Lautenbach bedanken sowie den externen Analysen bei der ASG Analytik-Service AG und dem LIKAT Rostock.

Für die angenehme Zusammenarbeit und den täglichen fachlichen Austausch und die selbstverständliche Unterstützung einander möchte ich mich herzlich bei allen Doktoranden des IKFT bedanken. Ein besonderer Dank gilt Herrn Matthias Betz, der mit seiner Promotion die Grundlage für meine Arbeit legte auf der ich nahtlos das Thema der Oligomerisierung am IKFT weiterführen konnte.

Bei den Herren Moritz Herfet, David Poyatos Sedano sowie Patrick Küppers möchte ich mich herzlich bedanken, da sie Teilprozesse der vorliegenden Dissertation tiefgreifend untersuchten. Durch deren ausgezeichnete Arbeiten wurden interessante Erkenntnisse generiert, welche diese Arbeit nun an einigen Stellen stützen.

Zuletzt möchte ich meiner Frau Julia und meinen Eltern einen besonderen Dank aussprechen. Auf die stetige Unterstützung, den Rückhalt und die Motivation während meines gesamten Studiums und der Promotion konnte ich immer zählen, wofür ich sehr dankbar bin.

Kurzfassung

Die EU hat mit der RED III ambitionierte Ziele zur Einführung regenerativer Energien in allen Verkehrssektoren ausgerufen, wodurch die Notwendigkeit der Herstellung erneuerbarer, emissionsarmer Kraftstoffe verdeutlicht wird. Aromatenfreie Kraftstoffe aus nachhaltigen Quellen bieten durch die Reduktion der Partikelemissionen das Potential zur Erfüllung dieser Ziele. Jedoch bringen Aromaten auch Vorteile, wie hohe Octanzahlen oder Dichten bei Benzin mit sich und führen zum Aufquellen von Dichtungen in der Luftfahrt. Um aromatenfreie und damit emissionsarme Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen herzustellen, wurde in dieser Arbeit die Co-Oligomerisierung von Gemischen kurzkettiger Olefine mit Kohlenstoffkettenlängen von C_{2-4} zu Oligomeren im Bereich von Benzin und Kerosin untersucht. Die Olefine können durch Methanol oder höhere Alkohole mittels Dehydratisierung bereitgestellt werden, wie bspw. durch den bereits großtechnisch etablierten Methanol-to-Olefins-Prozess (MtO). Die Abwesenheit der Aromaten in den Kraftstoffen muss jedoch durch hohe Verzweigungsgrade der synthetischen Oligomere kompensiert werden, um die Anforderungen der jeweiligen Normen zu erfüllen.

Im Labormaßstab wurden dafür zunächst die Homo-Oligomerisierungen von Propen und Butenen an mesoporösen Silica-Alumina-Materialien untersucht, um die Grundlagen für die anschließende Co-Oligomerisierung von Olefinmischungen zu schaffen. Die Experimente wurden dabei stets bei milden Temperaturen von 120 °C durchgeführt, um hauptsächlich die ganzzahligen Vielfache der Monomere zu bilden und Nebenreaktionen wie die Aromatenbildung zu unterdrücken. Dabei zeigte sich durch eine Variation der Verweilzeit, dass die Butene im Vergleich zu Propen aufgrund von höher substituierten Carbeniumionen reaktiver sind. Zudem bevorzugten Butene den säure-katalysierten Reaktionsmechanismus, während Propen auch an Nickel-Zentren oligomerisiert und durch eine Nickelbeladung sogar eine Umsatzsteigerung erzielt werden konnte. Jedoch reduziert Nickel die Dichte an Brønsted-sauren Zentren, wodurch die durchschnittliche Kettenlänge der Oligomere, sowie deren Verzweigungsgrad und damit auch die Kraftstoffqualität sinkt. Allgemein ist es möglich, durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen Selektivitäten zu Benzin und Kerosin von insgesamt bis zu 95 % zu erzielen. Der Einsatz des hochverzweigten iso-Butens zeigt zusätzliches Potential zur Verbesserung der Kraftstoffqualitäten und deren Ausbeuten.

In dieser Doktorarbeit lag der Fokus auf Co-Oligomerisierung verschiedener methanol-basierter Olefingemische untersucht. Bei der Co-Oligomerisierung eines typischen MtO-Produktgemisches, bestehend aus Ethen, Propen und Butenen, wurden vergleichbare Einflüsse der Parametervariationen wie bei den Homo-Oligomerisierungen beobachtet. Es entsteht hierbei jedoch ein breiteres Produktspektrum mit geringeren Selektivitäten zu spezifischen Kettenlängen aufgrund der Zunahme verfügbarer Oligomerisierungspfade durch die unterschiedlichen Olefine. Die Ausbeute an Benzin und Kerosin liegt dabei dennoch stets bei über 90 %. Ohne Nickel reagierte Ethen nicht mit höheren Olefinen, wodurch eine Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen vorliegt und Ethen im Produktgas angereichert wird. Durch die Reihenschaltung eines nickelbeladenen und eines nickelfreien Katalysators kann Ethen ebenfalls umgesetzt und der negative Einfluss des Nickels auf die Kraftstoffeigenschaften unterdrückt werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden Reaktionsnetzwerke für nickelhaltige und nickelfreie Katalysatoren entwickelt und die Möglichkeiten zur gezielten Synthese spezifischer Kraftstofffraktionen dargestellt. Zuletzt wurden Langzeitexperimente durchgeführt. Dabei weist der Katalysator mit zunehmender Time on Stream eine fortschreitende Deaktivierung durch Verkokung und damit eine Blockade aktiver Zentren auf, welche durch thermische Behandlung rückgängig gemacht werden kann. Die dabei hergestellten Benzine und Kerosine weisen sehr gute Kraftstoffeigenschaften auf und bieten folglich die Möglichkeit der direkten Beimischung erneuerbarer Anteile in den aktuellen Kraftstoffpool.

Abschließend wurden Prozesssimulationen und eine ökonomische Bewertung des gesamten Verfahrens beginnend bei Methanol durchgeführt. Dabei wurden vier verschiedene Oligomerisierungsszenarien verglichen, deren prozesstechnische Differenzen allerdings nur geringe Unterschiede bzgl. der Gestehungskosten der Kraftstoffe zur Folge haben. Mit einem Anteil von bis zu 77 % trägt das erneuerbare Methanol den Hauptteil zu den finalen Kraftstoffpreisen bei.

Abstract

With RED III, the EU has set ambitious targets for the introduction of renewable energies in all transport sectors, highlighting the need to produce renewable, low-emission fuels. Aromatics-free fuels from sustainable sources offer the potential to meet these targets by reducing particulate emissions. However, aromatics also offer advantages such as high octane numbers or densities in gasoline and lead to swelling of seals in aviation. In order to produce aromatic-free and therefore low-emission fuels from renewable sources, this study is investigating the co-oligomerization of short-chain olefin mixtures with carbon chain lengths of C_{2-4} to oligomers in the range of gasoline and kerosene. The olefins can be provided by methanol or higher alcohols via dehydration, such as the methanol-to-olefins process (MtO), which is already available on an industrial-scale. However, the absence of aromatics in the fuels must be compensated by high degrees of branching of the synthetic oligomers to meet the requirements of the respective standards.

The homo-oligomerization of propene and butene on mesoporous silica-alumina materials was initially investigated on a laboratory scale in order to lay the foundations for the subsequent co-oligomerization of olefin mixtures. The experiments were always conducted at mild temperatures of 120 °C to mainly form the integer multiples of the monomers and to suppress side reactions like the formation of aromatics. By varying the residence time, it was shown that butenes are more reactive compared to propene due to their higher substituted carbeniumions. In addition, butenes prefer the acid-catalyzed reaction mechanism, while propene also oligomerizes at nickel sites and an increase in conversion was achieved through nickel loading. However, nickel reduces the density of the acidic sites, resulting in a decrease in the average chain length of the oligomers, as well as their degree of branching and thus also the fuel quality. In general, it is possible to achieve selectivities to gasoline and kerosene of up to 95 % in total by adjusting the reaction conditions. The use of highly branched isobutene reveals additional potential for improving fuel qualities and their yields.

In this doctoral thesis, the co-oligomerization of various methanol-based olefin mixtures was investigated. Comparable influences of the parameter variations in the homo-oligomerizations were observed in the co-oligomerization of a typical MtO product mixture consisting of ethene, propene and butenes. However, this results in a broader product spectrum with lower selectivities to specific chain lengths due to the increase in available oligomerization paths through the different feed olefins. Nevertheless, the yield of gasoline and kerosene remained consistently above 90 %. Without nickel, ethene also did not react with higher olefins, resulting in the co-oligomerization of propene and butenes and an enrichment of ethene in the product gas. By connecting a nickel-loaded and a nickel-free catalyst in series, ethene can also be converted and the negative effects of nickel on the fuel properties can be suppressed. Based on these findings, reaction networks for nickel-containing and nickel-free catalysts were developed and the possibilities for the targeted synthesis of specific fuel fractions were presented. At last, long-term experiments were conducted. Over time on stream, the catalyst shows progressive deactivation due to coking and thus the blocking of active sites, which can be reversed by thermal treatment. The gasoline and kerosene produced exhibit very good fuel properties and therefore offer the possibility of blending renewable components directly into the current fuel pool.

Finally, process simulations and an economic evaluation of the entire process were carried out, starting with methanol. Four different oligomerization scenarios were compared, although their process-related differences only result in minor differences in the production costs of the fuels. The renewable methanol contributes the main share to the final fuel prices with up to 77 %.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis.....	VI
Symbole und Abkürzungen	IX
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation und Hintergrund.....	1
1.2 Ziel der Arbeit	4
2 Stand der Technik.....	7
2.1 Kraftstoffe und deren Eigenschaften	7
2.1.1 Otto-Kraftstoffe	8
2.1.2 Kerosin.....	9
2.1.3 Einfluss von Aromaten in der Anwendung von Benzin und Kerosin.....	10
2.2 Herstellungsverfahren für aromatenfreies, paraffinisches Benzin und Kerosin	11
2.3 Verfahren zur Synthese von Kraftstoffen mittels Olefin-Oligomerisierung	13
2.3.1 Bereitstellung von Olefinen aus Methanol	15
2.3.2 Olefinsynthese auf Basis von Fermentationsprozessen	17
2.4 (Co-)Oligomerisierung von C ₂ -C ₄ Olefinen zu Kraftstoffen.....	20
2.4.1 Reaktionsmechanismen und Katalysatoren	20
2.4.2 Einfluss der Reaktionsbedingungen	26
2.4.3 Großtechnische Co-Oligomerisierungsprozesse	28
2.4.4 Alcohol-to-Jet Verfahren.....	32
2.4.5 Verfahren zur Synthese von hochverzweigten Blendingkomponenten	35
3 Material und Methoden.....	43
3.1 Laboranlage zu Co-Oligomerisierung von C ₂₋₄ Olefinen und Analytik	43
3.2 Katalysatoren und deren Präparation und Charakterisierung	49
3.3 Versuchsdurchführung und -auswertung.....	54
3.3.1 Reaktionstechnische Kennzahlen zur Bestimmung der reaktionslimitierenden Kinetik	58

4	Ergebnisse und Diskussion I: Homo-Oligomerisierung	59
4.1	Einfluss des Trägermaterials und der Nickelbeladung	59
4.1.1	Propenoligomerisierung.....	59
4.1.2	1-Butenoligomerisierung	63
4.2	Druckvariation.....	66
4.2.1	Propenoligomerisierung.....	66
4.2.2	1-Butenoligomerisierung	68
4.3	WHSV-Variation.....	70
4.3.1	Propenoligomerisierung.....	70
4.3.2	1-Butenoligomerisierung	72
4.4	iso-Buten-Oligomerisierung	75
4.4.1	Trägermaterial und Nickelbeladung	76
4.4.2	Einfluss der Reaktionsbedingungen	77
4.4.3	Langzeitexperiment	80
4.5	Zusammenfassung	83
5	Ergebnisse und Diskussion II: Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und Butenen.....	85
5.1	Einfluss der Reaktionsbedingungen	85
5.1.1	Trägermaterial und Nickelbeladung	86
5.1.2	Druckvariation	90
5.1.3	WHSV-Variation	92
5.1.4	Langzeitexperiment	93
5.2	2-Bett- und Mischbett-Experimente	98
5.3	Selektive Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten in einem C ₂₋₄ -Olefinmischg	101
5.4	Co-Oligomerisierung von Ethen und Propen mit iso-Buten	102
5.4.1	Einfluss der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen	102
5.4.2	Langzeitexperiment	105
5.5	Zusammenfassung und Reaktionsnetzwerke der Co-Oligomerisierung.....	110
6	Prozesssimulation und techno-ökonomische Potentialanalyse	115
6.1	Simulation des Verfahrens von Methanol zu aromatenfreiem Benzin und Kerosin	115
6.2	Szenarien des Co-Oligomerisierungsprozesses	118
6.2.1	Prozesstechnische Kennzahlen	122
6.3	Techno-ökonomische Bewertung.....	123
6.3.1	Grundlagen der Kostenschätzung.....	123
6.3.2	Vergleich der verschiedenen Co-Oligomerisierungs-Szenarien.....	124
6.3.3	Gestehungskosten der Kraftstoffe.....	128
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	131
	Literatur	136

A	Anhang I: Theorie und Methodik.....	156
A.1	Methanolsynthese	156
A.2	Weitere MtJ/AtJ-Prozesse	158
A.3	Isomerisierungsmechanismus von 1-Buten	160
A.4	Erweiterung der bestehenden Laboranlage um das Co-Feeding-System für Propen und Butene	160
A.5	Prüfgase für die Kalibrierung des online-GC	163
A.6	TPR des Katalysators 40/2Ni	163
B	Anhang II: Weitere Oligomerisierungsexperimente.....	164
B.1	Homo-Oligomerisierung.....	164
B.1.1	Propenoligomerisierung.....	164
B.1.2	Einfluss der Flüssigkeitsbildung in den Katalysatorporen	166
B.1.3	1-Butenoligomerisierung	168
B.1.4	Synthese von iso-Buten aus Ethen.....	169
B.2	Co-Oligomerisierung von C ₂₋₄	175
B.2.1	Nickel-Gehalt.....	175
B.2.2	Ethenanreicherung im Produktgas durch eine zweistufige selektive Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten	176
B.3	(Co-)Oligomerisierung von C ₅₊ -Olefinen.....	178
B.3.1	1-Hexen-Oligomerisierung in der kontinuierlichen Laboranlage.....	181
C	Anhang III: Co-Oligomerisierung von Propen mit Butenen.....	182
C.1	Einfluss der Reaktionsbedingungen	182
C.1.1	Trägermaterial und Nickelbeladung	182
C.1.2	Druckvariation	184
C.1.3	Untersuchung zur Katalysatordeaktivierung und -regeneration	186
C.1.4	iso-Buten als C ₄ -Olefin.....	188
C.2	Kurzzusammenfassung.....	190
D	Anhang IV: Techno-ökonomische Bewertung.....	191
D.1	Berechnung der Kosten	191
D.1.1	Kapitalkosten	191
D.1.2	ISBL der verschiedenen Szenarien.....	191
D.1.3	Variable Produktionskosten (<i>VCOP</i>).....	192
D.1.4	Weitere Produktionsfixkosten und Abschreibungen (<i>FCOP</i>)	192
D.2	<i>TCOP</i> der verschiedenen Oligomerisierungsszenarien	193
	Abbildungsverzeichnis	194
	Tabellenverzeichnis	200
	Wissenschaftliche Publikationen.....	205

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m ²
$\text{\AA}$	Ångström	10 ⁻¹⁰ m
$c_{i,0}$	Ausgangskonzentration des Stoffs i	mol/m ³
c_s	Konzentration an der Katalysatoroberfläche	mol/m ³
C_e	Spezifische Apparatkosten	€
C_{total}	Gesamte Apparatkosten	€
d	Durchmesser	m
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	m ² /s
d_{pore}	Porendurchmesser	nm
$D_{i,j}$	Binärer Diffusionskoeffizient	m ² /s
H_i	Unterer Heizwert	J/kg
ΔH_v	Verdampfungsenthalpie	J/mol
L	Charakteristische Länge	m
$LHSV$	Liquid Hourly Space Velocity	m ³ /(h kg)
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
$\tilde{M}_i$	Molmasse von Stoff i	g/mol
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	bar; Pa
p_i	Partialdruck von Stoff i	bar; Pa
P	Leistung	W
% _p	Prozentpunkte	-
r_A	Oberflächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(m ² s)
r_{BSZ}	Reaktionsgeschwindigkeit pro BSZ	μmol/(BSZ s)
r_{Pore}	Porenradius	m
r_V	Volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(m ³ s)
Re	Reynoldszahl	-
Rr	Recyclingrate	-
S_i	Selektivität zu Stoff i	-

Symbol	Bezeichnung	Einheit
S_{BET}	BET-Oberfläche	m ² /g
SN	Stoichiometric Number	-
t	Zeit	h; m; s
T	Temperatur	°C; K
ToS	Time on Stream	h
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
V_{Pore}	Porenvolumen	ml/g
$\dot{V}$	Volumenstrom	m ³ /s
$WHSV$	Raumgeschwindigkeit	h ⁻¹
x_i	Anteil von Stoff i	Gew.%, Vol.%, Mol.%
X_i	Umsatz von Stoff i	-
Y_i	Ausbeute an Stoff i	-

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
η_i	Dynamische Viskosität von i	Pa s
η_E	Energetischer Wirkungsgrad	%
η_C	Kohlenstoffnutzungsgrad	%
η_K	Äußerer Katalysatorwirkungsgrad	%
Δ	Differenz	-
π	Pi	-
λ_L	Luftzahl	-
λ_R	Rohrreibungskoeffizient	-
ν	Stöchiometriefaktor	-
ρ	Dichte	kg/m ³
ϕ	Thiele-Modul	-
τ	Tortuositätsfaktor	-
Ψ_M	Massenbilanz	%
Ψ_{Maers}	Maers-Kriterium	-
Ψ_{WP}	Weisz-Prater-Kriterium	-
ϑ	Kinematische Viskosität	m ² /s

Konstanten

Konstante	Bezeichnung	Wert	Einheit
N_a	Avogadro-Konstante	$6,022 \times 10^{23}$	1/mol
R	Universelle Gaskonstante	8,314	J/(mol K)

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ACC	Annualized Capital Charge
ACCR	Annualized Capital Charge Ratio
AtJ	Alcohol-to-Jet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BSZ	Brønsted-Säurezentren
BtL	Biomass-to-Liquids
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COR	Carbon Oxide Ratio
Da _{II}	Damköhlerzahl 2. Art
DME	Dimethylether
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
DtG	Dimethylether-to-Gasoline
DtO	Dimethylether-to-Olefins
DVPE	Dry Vapor Pressure Equivalent
EDS	energiedispersiver Röntgenspektroskopie
ETBE	Ethyl-tert-butylether
EU	Europäische Union
FCOP	Fixed Cost of Production
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
GWP	Global Warming Potential
H ₂	Wasserstoff

Abkürzung	Bedeutung
H ₂ O	Wasser
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IFP	Institut Français du Pétrole
ISBL	Inside Battery Limits
KGW	Kaltgaswirkungsgrad
lb	Pfund
LF	Lang-Faktor
Li	Lithium
LSZ	Lewis-Säurezentren
MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller
MOGD	Mobil Olefins to Gasoline and Distillate
MOZ	Motor-Octanzahl
MTBE	Methyl-tert-butylether
MtG	Methanol-to-Gasoline
MtJ	Methanol-to-Jet
MtO	Methanol-to-Olefins
NAVAIR	Naval Air Systems Command
Ni	Nickel
NO _x	Stickstoffoxide
OSBL	Outside Battery Limits
PFR	Plug-Flow-Reactor
PtL	Power-to-Liquids
RED	Renewable Energy Directive
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFNBO	Renewable Fuels of Non-Biological Origin
ROZ	Research-Octanzahl
RWGS	Reverse Water Gas Shift
SAF	Sustainable Aviation Fuel
SAPO	Silicoaluminophosphat
SiC	Siliziumcarbid
SPK	Synthetic Paraffinic Kerosene
TCOP	Total Costs of Production
TFCC	Total Fixed Capital Costs
UOP	Universal Oil Products
VCOP	Variable Costs of Production

Abkürzung	Bedeutung
WC	Working Capital
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

1.1 Motivation und Hintergrund

Trotz der starken Förderung der Elektromobilität wird der verbrennungsmotorengetriebene Antriebsstrang noch Jahrzehnte eine große Bedeutung für die Individual-Mobilität innehaben [1, 2]. In Abbildung 1-1 sind die Bedarfe an Benzin, Kerosin und Diesel bis 2045 prognostiziert [3]. Daraus wird ersichtlich, dass auch in Zukunft flüssige Kraftstoffe benötigt werden und explizit im Luftfahrtsektor der Bedarf stetig ansteigen wird.

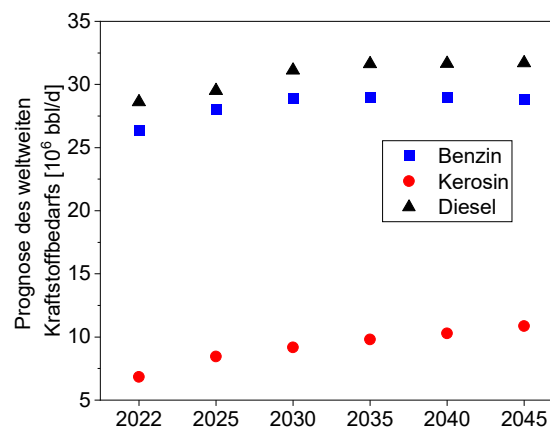


Abbildung 1-1: Prognose des weltweiten Kraftstoffbedarfs für Benzin, Kerosin und Diesel nach [3].

Die derzeit genutzten, überwiegend auf fossilen Rohstoffen basierenden Kraftstoffe, sind relativ leicht zu handhaben und zeichnen sich durch ihre hohe Energiedichte aus [4]. Durch die Verbrennung werden allerdings neben dem Treibhausgas Kohlendioxid (CO_2) auch Schadstoffe wie Stickoxide und Feinstaub emittiert [5]. Um diese Emissionen zu reduzieren, wird die Markteinführung von Fahrzeugen mit Batterieantrieb als Alternative zum Verbrennungsmotor in den Fokus gerückt. Derzeit sind allein in Deutschland circa 45 Millionen PKW mit Verbrennungsmotoren angemeldet [6]. Diese durch batteriebetriebene Antriebe zu substituieren wird bei derzeit einer halben Million neuangemeldeten Elektrofahrzeugen pro Jahr [7] noch einige Jahre bis Jahrzehnte dauern. Zudem stellt bspw. in der Luft- und Schifffahrt die Elektrifizierung der Antriebe aufgrund der geringeren Energiedichte und dem damit einhergehenden höheren Gewicht der Batterien eine Herausforderung dar, weshalb z.B. batteriebetriebene Flugzeuge derzeit auf Kurzstrecken mit geringer Zuladung limitiert sind [8]. Die Unterschiede der Energiedichten sind in Abbildung 1-2 für ausgewählte flüssige und gasförmige Energieträger, sowie Lithium-Ionen-Akkumulatoren gegenübergestellt.

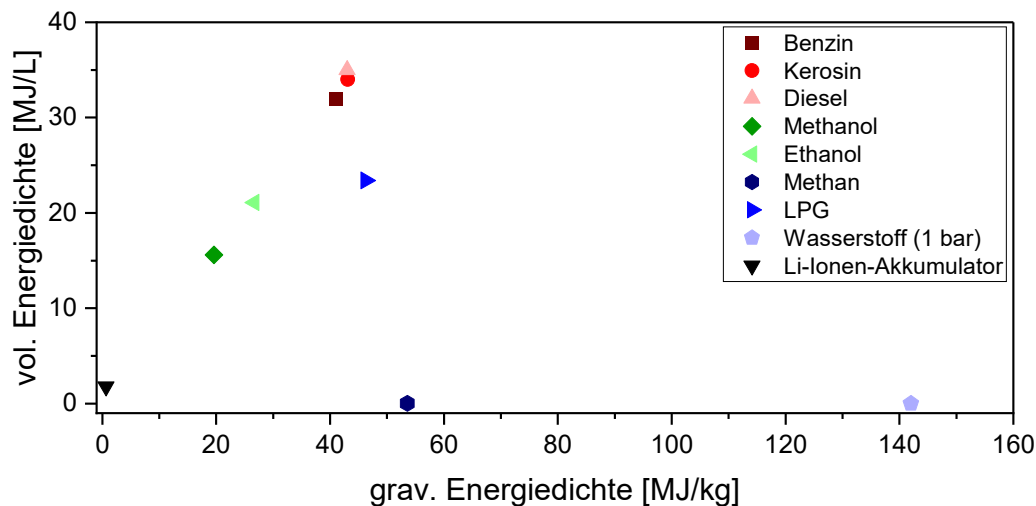


Abbildung 1-2: Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten ausgewählter Energieträger.

Um bereits die Übergangszeit zu einer rein elektrischen Verkehrsflotte emissionsärmer zu gestalten, bieten erneuerbare Kraftstoffe die Möglichkeit in den Bestandsflotten eingesetzt zu werden. Zudem kann mit regenerativ erzeugten Kraftstoffen die bestehende Transport- und Tankinfrastruktur weiterbetrieben und dadurch Kosten für eine Umrüstung eingespart werden. Außerdem ermöglicht die Herstellung erneuerbarer Kraftstoffe durch die Konversion von elektrischer in chemische Energie einen effizienten Transport der Energie von Orten mit hoher Sonneneinstrahlung oder viel Windkraft zu urbanen Regionen mit hohen Energiebedarfen.

In der europäischen Union ist durch die „Renewable Energy Directive“, kurz „RED“, der sektorübergreifende Hochlauf von erneuerbaren Energien und damit auch Kraftstoffen beschrieben [9]. Aktuell ist die RED III in Kraft, welche das Ziel eines Anteils von 42,5 % erneuerbaren Energien bis 2030 vorgibt. Im Verkehrssektor sind dabei mindestens 29 % erneuerbare Energien im Endenergieverbrauch zu erreichen. Dabei werden in der RED III erneuerbare Kraftstoffe in drei verschiedenen Klassen eingeteilt, konventionelle Biokraftstoffe, fortschrittliche Biokraftstoffe und „Renewable Fuels of Non-Biological Origin“, kurz RFNBO. Die letzteren beiden spielen für die Luft- und Schifffahrt eine entscheidende Rolle, da durch die ReFuelEU Aviation- [10] sowie der FuelEU Maritime-Verordnung [11] der Mindestanteil und Markthochlauf dieser Kraftstoffe genauer spezifiziert ist. Nachfolgend werden die verschiedenen Kraftstoffklassen näher vorgestellt.

Konventionelle Biokraftstoffe werden aus Anbaubiomasse wie Raps oder Zuckerrüben gewonnen und stehen dadurch in Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie. Biokraftstoffe können dabei durch fermentative Verfahren oder durch Umsetzung von Ölen und Fetten gewonnen werden. Hydrierte Pflanzenöle werden z.B. bereits als Kerosin- oder Dieselsubstituenten eingesetzt und dem fossilen Kraftstoffpool zugeblendet. Alkohole wie Ethanol oder (iso-) Butanol sind durch Fermentation von zuckerhaltiger Biomasse herstellbar und werden heutzutage schon zu Benzin beigemischt [9].

Unter fortschrittlichen oder Biokraftstoffen der 2. Generation werden abfall- und reststoffbasierte Kraftstoffe eingruppiert. Diese basieren bspw. auf gebrauchtem Pflanzenöl, tierischen Fetten oder Stroh. Durch die Umwandlung von Biomassen zu Synthesegasen oder die Hydrierung von Fetten und Ölen können über nachfolgende Syntheseverfahren Kraftstoffe hergestellt werden. Für die Erreichung der Klimaziele dürfen diese sowie die nachfolgend dargestellten RFNBOs mehrfach auf die Treibhausgasminderung angerechnet werden, wodurch Anreize für Investitionen geboten werden [9].

Während bei den Biokraftstoffen Kohlenstoff und Wasserstoff aus der Biomasse bereitgestellt werden, ist dies bei den RFNBO explizit ausgeschlossen [9]. Der für organische Kraftstoffe benötigte Kohlenstoff wird in Form von Kohlenstoffdioxid beispielsweise aus Industrieabgasen oder mittels „Direct Air Capture“ aus der Umgebungsluft separiert. Der Wasserstoff wird durch die elektrochemische Spaltung von Wasser mittels Elektrolyse bereitgestellt, welche mit erneuerbarem Strom zu betreiben ist. Aus dem wasserstoff- und kohlenstoffhaltigen Synthesegas sind anschließend verschiedene Power-to-Liquid-Umwandlungsverfahren („PtL“) zu sogenannten „E-Fuels“ möglich.

Je nachdem welches Umwandlungsverfahren angewandt wird, ist die gezielte Synthese spezifischer Kraftstoffkomponenten und damit eine Reduktion der Schadstoff- und Partikelemissionen möglich. In der motorischen Verbrennung gelten Aromaten als Vorläufer der Partikelbildung [5], wodurch aromatenfreie Kraftstoffe folglich geringere Partikelemissionen hervorrufen. Im Rahmen der Verschärfung der Emissions-Vorschriften für Kraftfahrzeuge erweist sich dies als Vorteil bei der Luftreinhaltung in Ballungszentren [12, 13]. In der Luftfahrt spielt die Emission von Partikeln neben den direkten CO₂-Emissionen zudem eine wichtige Rolle in Bezug auf den Anstieg des Einflusses des anthropogenen Treibhauseffekts, da Partikeln als Kondensationskeime für Wassertropfen fungieren und zu sogenannten „Contrails“ führen [14, 15]. Andererseits bieten Aromaten auch Vorteile bei der Verbrennung. So weisen Aromaten hohe Octanzahlen und Dichten bei Otto-Kraftstoffen vor und gewährleisten durch das Aufquellen von Dichtungsmaterialien eine Vermeidung von Leckagen an Kerosinleitungen in der Luftfahrt [16]. In aromatenfreien Kraftstoffen sind diese Aspekte bspw. durch Blending mit Octanzahlboostern wie ETBE, hohen Verzweigungsgraden der Paraffine oder neuartige Dichtungsmaterialien zu kompensieren.

Als chemischer Grundbaustein bietet der C₁-Alkohol Methanol ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten sowohl in der chemischen Industrie als auch für Kraftstoffsynthesen und kann dabei über bekannte Syntheserouten auch aus nachhaltig erzeugtem Synthesegas bestehend aus CO₂ und H₂ hergestellt werden. Methanol kann dabei direkt als Kraftstoff mit bis zu 3 Vol.% zugeblendet und damit die Vorgaben des Heizwertes und des Sauerstoffanteils im Benzin eingehalten werden [17]. Alternativ können aufbauend auf Methanol aromatenarme bzw. -freie Kraftstoffe bspw. über den Methanol-to-Gasoline-Prozess an neuartigen Katalysatoren [18] oder über die Olefin-Oligomerisierung synthetisiert werden und die Beimischungsquote somit erhöht werden. Beispielhaft sind die genannten Pfade der Methanolnutzung im Kraftstoffsektor in der nachfolgenden Abbildung 1-3 veranschaulicht.

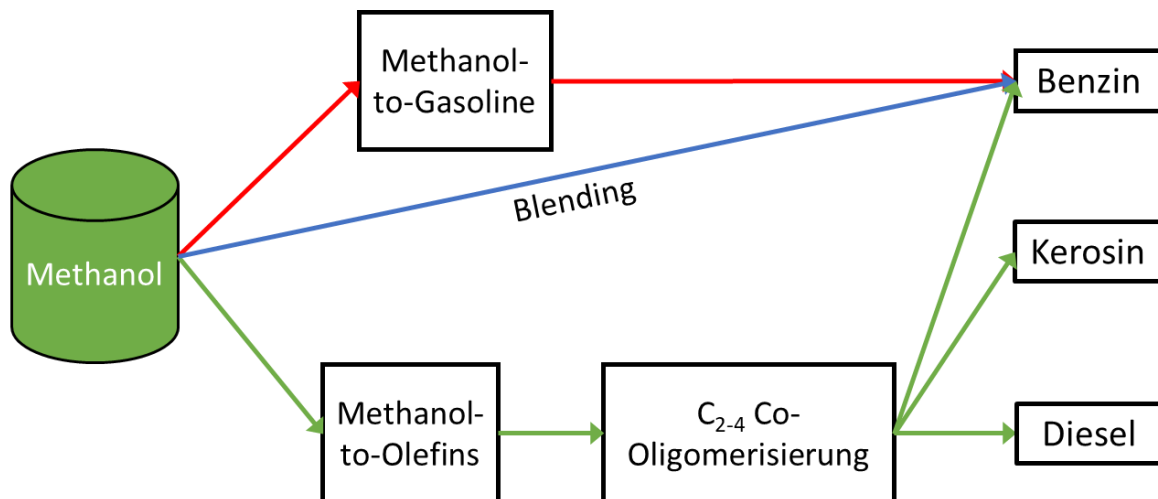


Abbildung 1-3: Möglichkeiten der Nutzung von Methanol im Kraftstoffsektor.

Bei letzterem Verfahren wird Methanol zunächst über den Methanol-to-Olefins-Prozess zu Ethen, Propen und Butenen umgesetzt. Durch eine anschließende (Co-)Oligomerisierung dieser Olefine ist die Synthese aromatenfreier Kraftstoffe im Bereich von Benzin bis Diesel realisierbar [19]. Dabei ist es durch eine gezielte Prozessführung möglich, die Selektivität zu den spezifischen Kraftstofffraktionen zu steuern. Ein weiterer Vorteil der Oligomerisierung ist die Möglichkeit der Einstellung von definierten physikalisch-chemischen Eigenschaften des Kraftstoffes durch die Synthese spezifischer Komponenten.

In einer vorangegangenen Arbeit zur Ethen-Oligomerisierung wurde gezeigt, dass Ethen an Nickel-beladenen, sauren Katalysatoren nahezu vollständig zu flüssigen Kraftstoffen umgesetzt werden kann [20]. Das Ziel war dabei eine Maximierung der Selektivität zu Benzinkomponenten. Durch die vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 120 °C wird die Bildung von Aromaten unterbunden. Die Erzeugung von hochverzweigten Kraftstoffen stellte allerdings eine Herausforderung dar, da Ethen bei 120 °C an Übergangsmetallen wie Nickel in Oligomere mit einem geringen Verzweigungsgrad übergeht. Für die Anwendung in modernen Ottomotoren ist folglich die Octanzahl des Benzins zu gering [16, 21]. In der Luftfahrt sind ebenfalls hohe Verzweigungsgrade anzustreben, um den Vorgaben der Kaltfließigenschaften im Sinne niedriger Gefrierpunkte zu entsprechen.

1.2 Ziel der Arbeit

Die EU hat mit der RED III ambitionierte Ziele zur Einführung regenerativer Energien in allen Verkehrssektoren ausgerufen, wodurch die Notwendigkeit der Herstellung erneuerbarer, emissionsarmer Kraftstoffe verdeutlicht wird. Die (Co-)Oligomerisierung von methanol-basierten Olefinen an amorphen (Nickel-)beladenen Aluminosilikaten stellt für die Umsetzung dieser Ziele ein aussichtsreiches Verfahren zur Produktion von normgerechten, hochverzweigten Kraftstofffraktionen dar, welches in dieser Arbeit hinsichtlich der folgenden Aspekte näher untersucht wird:

- Konzeptentwicklung und Realisierung einer Dosiereinheit in einer bestehenden Laboranlage, welche die freie Einstellung des Verhältnisses von C₂₋₄-Olefinen im Feed für die Olefin-Oligomerisierung erlaubt
- Reaktionstechnische Untersuchung der Oligomerisierung von Propen und Butenen und der Co-Oligomerisierung von Olefingemischen
- Parameterstudien mit drei in ihren Eigenschaften variierenden Aluminosilikat-Katalysatoren zur Einstellung der Selektivität spezifischer Kraftstofffraktionen, insbesondere Benzin und Kerosin
- Charakterisierung des Einflusses der Nickel-Beladung auf die Zusammensetzung des Produktes und Vorhersage des Einflusses auf die erzielte Kraftstoffqualität
- Bewertung der Langzeitstabilität und Regenerierbarkeit der Katalysatoren in Bezug auf die Produktzusammensetzung und -qualität
- Identifizierung relevanter physikalisch-chemischer Kraftstoffeigenschaften und Bewertung der Eignung der Kraftstofffraktionen als Otto-, Turbinen- oder Dieselmotorkraftstoff
- Techno-ökonomische Bewertung des gesamten Verfahrens im großtechnischen Maßstab

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel werden zunächst die Normen und kraftstoffrelevanten Eigenschaften von Benzin und Kerosin erläutert, sowie die Vor- und Nachteile einer aromatenfreien Kraftstoffverbrennung. Anschließend werden Syntheserouten von aromatenfreien Kraftstoffen dargestellt und miteinander verglichen. Der Fokus liegt auf der Kraftstoffsynthese mit dem Ausgangsstoff Methanol bzw. höheren Alkoholen. Die Umwandlung von Methanol zu Olefinen mittels dem Methanol-to-Olefins-Prozess wird dargelegt, ehe anschließend die Oligomerisierungsreaktion zur Synthese der Kraftstoffe näher beleuchtet wird. Dieser Prozess stellt den entscheidenden Schritt der Kraftstoffherstellung im gesamten Verfahren dar. Die Reaktionsmechanismen und Möglichkeiten der Beeinflussung der Kraftstoffzusammensetzung werden ebenso dargelegt. Zuletzt werden großtechnische Anlagen bzw. Konzepte mithilfe von Fließbildern beschrieben sowie anhand von Prozesscharakteristika, Kraftstoffeigenschaften und Selektivitäten miteinander verglichen.

2.1 Kraftstoffe und deren Eigenschaften

Kraftstoffe werden kommerziell überwiegend aus Rohöl gewonnen. Dabei werden die Fraktionen Benzin, Kerosin und Diesel mittels destillativen Trennverfahren und weiteren Aufarbeitungs- und Veredelungsschritten in Raffinerien anhand der unterschiedlichen Siedeschnitte voneinander getrennt. Diese Bereiche sowie die darin enthaltenen Kohlenstoffkettenlängen sind für die drei Kraftstofftypen in Tabelle 2-1 gemäß der jeweiligen Normen dargelegt [17, 22, 23]. Mögliche Blendingkomponenten, die teilweise oder vollständig aus erneuerbaren Quellen hergestellt werden können, als auch deren Synthesepfade werden in den nachfolgenden Kapiteln näher vorgestellt.

Tabelle 2-1: Einteilung der Kraftstofffraktionen nach Kohlenstoffkettenlänge und Siedebereich sowie mögliche erneuerbare Blendingkomponenten.

Kraftstoff	Kohlenstoffkettenlänge	Siedebereich
Benzin	C ₄₋₁₂	< 210 °C
Kerosin	C ₉₋₁₅	< 300 °C
Diesel	C ₁₂₋₁₉	170 – 390 °C

Für die jeweiligen Kraftstoffe gelten anwendungsspezifisch abweichende Anforderungen, die in Normen standardisiert sind. Alle Kraftstoffe, auf fossiler oder nachhaltiger Basis hergestellt, müssen die korrespondierenden Normen erfüllen, um in den Verkehr gebracht werden zu dürfen. Nachfolgend werden diese für Ottokraftstoff, sowie Kerosin genauer dargestellt.

2.1.1 Otto-Kraftstoffe

Für alle unverbleiten Ottokraftstoffe in der EU sowie deren Probennahme, Kennzeichnung, Anforderungen und Prüfverfahren gilt die Norm DIN EN 228 [17]. Innerhalb der Norm ist zwischen E5- und E10-Kraftstoffen mit Massenanteilen an erneuerbarem Ethanol von bis zu 5 Vol.% bzw. 10 Vol.% zu unterscheiden. In der nachfolgenden Tabelle 2-2 sind einige Vorgaben des E10-Benzins dargestellt [17].

Tabelle 2-2: Vorgaben durch die Kraftstoffnorm DIN EN 228 für Benzin mit maximal 10 Vol.% Ethanol.

Eigenschaft	E10	Einheit
<i>ROZ</i>	95	-
<i>MOZ</i>	85	-
Dichte bei 15 °C	720-775	kg/m ³
Gehalt an		
Blei	< 5	mg/l
Schwefel	< 10	mg/kg
Olefine	< 18	Vol.%
Aromaten	< 35	Vol.%
Benzol	< 1	Vol.%
Sauerstoff	< 3,7	Gew.%
Methanol	< 3	Vol.%
Ethanol	< 10	Vol.%
sonstige Oxygenate	< 3,7	Gew.% O ₂

Des Weiteren definiert die Norm zehn Flüchtigkeitsklassen, um den Anforderungen an Kalt- und Heißfahrverhalten zu entsprechen. Die Klassen unterscheiden sich dabei im zulässigen Dampfdruck des Kraftstoffes („dry vapor pressure equivalent“, DVPE), welcher im Sommer niedriger (45 - 60 kPa für Klasse A) und im Winter höher liegt (< 100 kPa bei Klasse F). Das Siedeende bleibt über die Klassen konstant bei maximal 210 °C. Ist Bioethanol im Kraftstoff enthalten, darf der Dampfdruck je nach Ethanol-Anteil um bis zu 8 kPa höher liegen. Die Zuteilung der Klassen wird nach den Sommertemperaturen bestimmt und dann über Übergangsklassen zu Winter-Klassen gewechselt [17].

Die Klopffestigkeit des Benzins wird über die Octanzahl angegeben. Diese ist eine wichtige Kenngröße für die Qualität des Benzins. Iso-Octan, 2,2,4-Trimethylpentan, dient als Referenzkraftstoff und besitzt nach der Definition der Octanzahlen eine Research Octan Zahl (*ROZ*), sowie eine Motor Octan Zahl (*MOZ*) von 100. Die *ROZ* spiegelt das Klopffverhalten im normalen Fahrbetrieb wider, während die *MOZ* Auskunft über das „Hochdrehzahlklopfen“ gibt. Sie wird bei erhöhter Motordrehzahl und thermischer Belastung ermittelt und ist folglich für Hochleistungsmotoren mit höheren Verdichtungsverhältnissen relevant [24]. Im Gegensatz dazu sind die *ROZ* und *MOZ* von n-Heptan als 0 definiert. Die Octanzahlen sind abhängig von den Stoffgruppen, so weisen beispielsweise Aromaten

und Ether hohe Octanzahlen vor. Bei Olefinen und Paraffinen ist die Octanzahl abhängig von deren Verzweigungsgrad [16]. Olefine sind dabei klopfester als die korrespondierenden Paraffine und verzweigte Moleküle sind klopfester als die linearen Isomere. Dies wird anhand der C₈-Isomere deutlich, was in der nachfolgenden Tabelle 2-3 anhand der verschiedenen Verzweigungsgrade und der zugehörigen *ROZ* dargestellt ist.

Tabelle 2-3: Abhängigkeit der *ROZ* der Octanisomere vom Verzweigungsgrad [16, 25].

Verzweigungsgrad des C ₈ -Isomers	<i>ROZ</i>
Linear	< 0
Einfach	20 – 30
Zweifach	70 – 80
dreifach	100

2.1.2 Kerosin

Flugtreibstoffe müssen Standards erfüllen, die weltweit Gültigkeit haben. Kommerzieller Jet A und A-1-Treibstoff muss dafür den Anforderungen der ASTM 1655 entsprechen [22]. Darin sind auch die Testmethoden der einzelnen Eigenschaften angegeben. In der nachfolgenden Tabelle 2-4 sind die Vorgaben für Kerosin der Klasse Jet A-1 aufgelistet.

Tabelle 2-4: Anforderungen an Jet A-1 Treibstoffe [22].

Eigenschaft	Jet A-1	Einheit
Dichte bei 15 °C	775 - 840	kg/m ³
Azidität	max. 0,1	mg KOH/g
Schwefelgehalt	max. 0,3	Gew. %
Aromatengehalt	8 - 26,5	Vol. %
Viskosität bei 20 °C	max. 8	mm ² /s
Unterer Heizwert	min. 42,8	MJ/kg
Gefrierpunkt	max. -47	°C
Flammpunkt	min. 38	°C
Siedeende	300	°C

Eine wichtige Eigenschaft von Kerosin ist dessen Kältestabilität. Da auf Reiseflughöhen von 8 – 12 km tiefkalte Temperaturen vorliegen, müssen die Treibstoffe einen sehr niedrigen Gefrierpunkt von unter -47 °C vorweisen. Die Kälteeigenschaften lassen sich beispielsweise durch die Isomerisierung zu Molekülen mit höherem Verzweigungsgrad verbessern [26].

Derzeit dürfen nur ausgewählte synthetische Kerosine („Sustainable aviation fuel“, SAF), deren Herstellungsprozess nach ASTM zertifiziert sind, kommerziellem Kerosin beigemischt werden. Diese Prozesse sind in der SAF-Norm ASTM D7566 [27] vorgegeben und beinhalten derzeit hydrierte Pflanzenöle, Fischer-Tropsch-Kerosin (FT) oder Alcohol-to-Jet-Prozesse (AtJ) basierend auf Ethanol oder Isobutanol. SAF, das ausschließlich aus Paraffinen besteht, wird auch „Synthetic paraffinic

kerosene“ (SPK) genannt. Kerosine, die die ASTM D7566 erfüllen, sind ebenso nach der für Flugtreibstoffe allgemein gültigen ASTM D1655 zugelassen. Dabei ist derzeit eine Beimischquote von max. 50 % an SAF zu kommerziellem Kerosin nicht zu überschreiten [27].

2.1.3 Einfluss von Aromaten in der Anwendung von Benzin und Kerosin

Hinsichtlich der Kraftstoffqualität, aber auch der Umwelteinflüsse spielen Aromaten eine wichtige Rolle in der Anwendung von Benzin und Kerosin, weshalb deren Vor- und Nachteile im Folgenden dargelegt werden.

Ottokraftstoff

Gemäß der DIN EN 228 ist ein maximaler Aromatengehalt von 35 Vol.% zulässig für Ottokraftstoffe [17]. Die aromatische Stammverbindung Benzol ist mittlerweile nur noch zu maximal 1 Vol.% zulässig, da es eine hohe gesundheitsschädliche Wirkung auf den menschlichen Organismus besitzt [5, 28]. Aromaten weisen für Ottokraftstoffe vorteilhafte Eigenschaften wie hohe Octanzahlen über 100, sowie hohe Dichten auf. Dadurch sind alkylierte Aromaten mit einer C-Anzahl kleiner 10 eher förderlich für die Einhaltung der Norm DIN EN 228. Jedoch führen Aromaten während der motorischen Verbrennung zu einer erhöhten Partikelbildung. Zunächst bilden sich dabei durch Agglomeration polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, welche weiter zu Partikeln anwachsen können. Bei Neufahrzeugen ist in der EU seit 2018 ein Ottopartikelfilter (OPF) zu verbauen, um die Emission dieser polyzyklischen Kohlenwasserstoffe zu minimieren [13]. Bei älteren Fahrzeugen, welche derzeit einen Anteil von über 50% an der Bestandsflotte ausmachen [6], ist jedoch meist kein OPF verbaut. Folglich werden diese Schadstoffe im Abgas der Fahrzeuge ausgestoßen, der Mensch kann diese leicht einatmen und es kann zur Schädigung des respiratorischen Systems kommen [29].

Kerosin

In der Luftfahrt quellen Elastomer-Dichtungen durch die Aromaten auf und beugen dadurch Undichtigkeiten vor, welche ansonsten zum Treibstoffaustritt in die Umwelt führen könnten. Die Anforderung an einen minimalen Aromatengehalt von 8 Gew.% ist jedoch historisch gewachsen und könnte durch die Verwendung von modernen Dichtungsmaterialien wie beispielsweise Fluorkohlenwasserstoffen vernachlässigt werden [30, 31].

Andererseits führen Aromaten auch in Flugturbinen zu Partikelemissionen, analog dem Bildungsmechanismus bei Ottokraftstoffen. Jedoch unterscheiden sich die Auswirkungen der Schadstoffemissionen. Die Partikelemissionen von Flugzeugen wirken sich nämlich auf den Treibhausgaseffekt in Form von Non-CO₂-Effekten aus. Die emittierten Partikeln fungieren dabei als Kondensationskeime für Wasserdampf, wodurch die Ausbildung von Kondensstreifen, auch Contrails genannt, begünstigt wird [14]. Die daraus resultierenden Zirruswolken reflektieren einen Teil der

Infrarotstrahlung der Erde zurück und tragen somit zur Erderwärmung bei [32]. Diese Non-CO₂-Effekte auf Reiseflughöhe tragen nach aktuellen Klimamodellen im Vergleich mit dem bei der Treibstoffverbrennung freigesetzten CO₂ mit einem doppelt so hohen Anteil zum Treibhausgaseffekt der Luftfahrt bei [15, 33].

Fazit

Aromaten liefern zwar positive Eigenschaften hinsichtlich der Kraftstoffqualitäten für Benzin und Kerosin, führen bei der Verbrennung jedoch zu verstärkter Bildung von Partikelemissionen. Diese können sich negativ auf die Gesundheit der Menschen auswirken und zur Verstärkung des Treibhauseffektes in der Troposphäre beitragen. Somit stellen aromatenfreie Kraftstoffe eine Möglichkeit zur Reduzierung der Schadstoff- und Non-CO₂-Emissionen dar. Erfolgt die Synthese dieser Kraftstoffe auf Basis nachhaltiger Rohstoffe, könnten die bereits bestehenden Flotten mit Verbrennungsantrieben in allen Verkehrssektoren weiterbetrieben werden, ohne den anthropogenen Treibhausgaseffekt zu verstärken.

Jedoch ist die Abwesenheit der Aromaten hinsichtlich der Kraftstoffqualität zu kompensieren. Im Falle von Benzin muss somit beispielsweise der Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe erhöht werden, um die Octanzahl normgerecht einzuhalten. Dies kann beispielsweise durch höhere Anteile an iso-Octan mit einer *ROZ* von 100 oder Octanzahlboostern wie Methyl- oder Ethyl-tert-butyl-Ether erreicht werden. Zudem muss darauf geachtet werden, dass die Kraftstoffdichte aufgrund der fehlenden Aromaten sinken wird und dies mittels höherer Anteile hochverzweigter, langkettigerer oder ringförmiger Moleküle auszugleichen ist. Im Luftfahrtsektor muss die Dichtigkeit der Treibstoffleitungen weiterhin gewährleistet und entsprechende Dichtungen aus neuartigen Materialien flächendeckend in der Flotte verbaut werden.

2.2 Herstellungsverfahren für aromatenfreies, paraffinisches Benzin und Kerosin

Es gibt verschiedene Verfahren zur Herstellung von aromatenfreien, paraffinischen Kraftstoffen, von denen nachfolgend einige großtechnisch bereits umgesetzte Verfahren näher erläutert werden.

Die Alkylierung bietet eine Möglichkeit zur Herstellung von aromatenfreiem Benzin. Dabei werden Alkylatkraftstoffe durch Reaktionen von Olefinen und Paraffinen hergestellt. Bekannt ist diese Reaktion aus der Herstellung von Alkylatbenzin [34], im Speziellen die iso-Octan Synthese über die Alkylierung von iso-Buten und iso-Butan. Die Synthese von aromatenfreiem Kerosin mittels Alkylierung ist nicht bekannt. Da die Alkylierungsreaktion stark exotherm ist, findet die Alkylierung bei niedrigen Temperaturen kleiner 50 °C und Drücken unterhalb von 30 bar statt. Als Katalysatoren kommen dafür

beispielsweise Schwefelsäure oder Flourwasserstoff zum Einsatz [34, 35]. Großtechnisch haben sich heterogene Katalysatoren aufgrund schnell einsetzender Deaktivierung noch nicht durchgesetzt, es sind jedoch bspw. von UOP, Air Liquide oder Tospo heterogen katalysierte Alkylierungsprozesse lizenziert [34].

Neben der Alkylierung ist es möglich über die Fischer-Tropsch-Synthese oder die Olefin-Oligomerisierung Benzinfraktionen zu synthetisieren. Da diese auch für die Kerosinsynthese relevant sind, werden diese im späteren Verlauf dieses Kapitels noch genauer betrachtet. Jedoch sind außer den genannten Verfahren keine weiteren Syntheserouten für die Herstellung von rein paraffinischem Benzin bekannt. Hierbei ist zu erwähnen, dass es noch weitere Verfahren zur Herstellung von synthetischem Benzin oder Blendkomponenten gibt, wie beispielsweise das Methanol-to-Gasoline-Verfahren (MtG) oder die Guerbet-Reaktion / Aldol-Kondensation. Im Falle des MtG-Verfahrens ist die Selektivität zu Benzin sehr hoch, allerdings sind die erzeugten Benzinfraktionen nicht aromatenfrei [36]. Aromaten können dabei in der Benzinfraktion sogar als Hauptbestandteile vorliegen [37]. Über die Guerbet-Reaktion und den darin enthaltenen Teilschritt der Aldol-Kondensation lassen sich ebenfalls Kohlenwasserstoffe für die Anwendung in Ottomotoren erzeugen [38]. Unter Wasserabspaltung reagieren dabei zwei Alkohole oder Ketone an sauren oder auch basischen Katalysatoren zu deren β -alkylierten Dimeren. So lässt sich beispielsweise Butanol aus Ethanol erzeugen. Die erzeugten Oxygenate können in ihren Eigenschaften herkömmlichem Benzin sehr ähnlich sein, sind aufgrund ihres Sauerstoffgehaltes und der Limitierung dessen in der Norm auf 3,7 Gew.% jedoch nur als Blendingkomponenten zulässig.

Für aromatenfreies Kerosin stellen Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) und hydrierte Pflanzenöle (HVO) mögliche Synthesepfade dar. Dabei werden Pflanzenöle, tierische Fette, sowie Fette und Öle aus Nahrungsmittelabfällen hydriert und raffiniert [39]. Diese Verfahren sind bereits seit 2011 nach ASTM zertifiziert und die erzeugten Kerosine zum Blending zugelassen. Derzeit wird durch diese Verfahren über 95 % des eingesetzten SAF bereitgestellt [31]. Sowohl die Herstellung, wie auch die Anwendung von HEFA und HVO weisen eine hohe technologische Reife auf, stehen jedoch vor der Herausforderung der Verfügbarkeit und Logistik der Rohprodukte im großtechnischen Maßstab [31].

Die Fischer-Tropsch-Synthese (FT) setzt Synthesegas bestehend aus CO und H₂ zu Kohlenwasserstoffen mit einer breiten Kettenlängenverteilung um [40]. Das Verfahren ist bereits seit vielen Jahrzehnten bekannt und lässt sich in eine Hochtemperatur- ($T = 300 - 350\text{ °C}$, HT-FT) und eine Niedertemperatursynthese ($T = 180 - 250\text{ °C}$, NT-FT) unterscheiden [41]. Beide sind kommerziell verfügbar und werden großtechnisch mit Synthesegas aus fossilen Quellen betrieben [42]. Im ersten Fall der HT-FT werden Eisenkatalysatoren eingesetzt, bei niedrigeren Temperaturen werden Kobalt-basierte Katalysatoren genutzt. Im Allgemeinen ist eine Steuerung der Fischer-Tropsch-Synthese zu spezifischen Kohlenstoffkettenlängen schwierig, da immer ein Gemisch aus allen Kraftstofffraktionen entsteht sowie feste Kohlenwasserstoffe in Form von Wachsen mit Kohlenstoffkettenlängen ab C₂₂ [42]. Das flüssige

Produkt, auch „Syncrude“ genannt, erfordert eine anschließende Raffination analog zu Rohöl, um in die einzelnen Fraktionen aufgetrennt zu werden [43]. Um die Ausbeute an Mitteldestillat, also Kerosin und Diesel, zu erhöhen, wird durch eine der FT-Synthese nachgeschaltete Hydrocracking-Stufe das feste Wachs zu flüssigem Kerosin und Diesel gespalten [44]. Nebenprodukte davon sind gasförmige Kohlenwasserstoffe, als auch eine Naphthafraktion [45]. In diesem Fall stellt die gezielte Herstellung von Kerosin durch das Hydrocracking aufgrund einer breiter Produktverteilung somit noch eine Herausforderung dar, im Allgemeinen ist FT-SPK seit 2009 jedoch als Flugtreibstoff von der ASTM nach diesem Verfahren zugelassen [31].

Bei der Synthese von Benzin über den FT-Prozess ist zu beachten, dass die gebildeten Kohlenwasserstoffe ohne das Cracken von Wachsen großteils linear sind [46]. Dementsprechend ist die Octanzahl der Benzinfraktion gering und eine nachfolgende Isomerisierung oder Reformierung erforderlich [47]. Die Ausbeute an Benzin kann jedoch auch in diesem Fall durch das Cracken der FT-Wachse erhöht werden. Durch Fluid Catalytic Cracking (FCC) kann somit bspw. an sauren Zeolith-Katalysatoren durch simultan ablaufende Isomerisierungsreaktionen ebenso die Qualität des Benzins gesteigert werden [44]. Für die Synthese von Dieselmotortreibstoff ist eine Anlage ohne Cracking denkbar, da dafür die Produkte der FT-Synthese linear sein sollen, um eine möglichst hohe Zündwilligkeit des Diesels zu erzielen. Durch das Cracken der Wachse kann jedoch auch in diesem Fall die Ausbeute erhöht werden [45].

Die (Co-)Oligomerisierung von Olefinen stellt den variabelsten Prozess für die Synthese von aromatenfreien Kraftstoffen mit hohen Selektivitäten dar und bietet viele Möglichkeiten zur Justierung der gewünschten Kraftstofffraktionen. Aufgrund der hohen Selektivitäten und Variabilität wird dieses Verfahren in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

2.3 Verfahren zur Synthese von Kraftstoffen mittels Olefin-Oligomerisierung

Die Abbildung 2-1 stellt das gesamte Verfahren zur Herstellung von aromatenfreien Kraftstoffen auf Basis von Olefinen dar. Dies umfasst die Bereitstellung der C_{2-4} -Olefine, die Olefin-Oligomerisierung zu Oligomeren im Kettenlängenbereich von Kraftstoffen und eine nachfolgende Hydrierung zu den korrespondierenden Paraffinen. Die Trennung der Kraftstofffraktionen erfolgt anhand konventioneller Destillationsprozesse.

Zunächst werden Olefine aus nachhaltigen Quellen über Alkohole in Form von Methanol, Ethanol oder C_4 -Alkoholen bereitgestellt. Alternativ ist auch eine direkte Fermentation zu Olefinen möglich. Diese Verfahren werden in den Kapiteln 2.3.1 und 2.3.2 näher erläutert. Gemäß dem Stand der Technik erfolgt die großtechnische Synthese von Olefinen auf Basis von fossilem Erdöl [48]. In Steam Crackern wird

dabei Naphtha, eine Rohbenzinfraction des Erdöls mit Kohlenstoffketten im Bereich von C_{5-11} , unter Zugabe von Wasserstoff bei 600 - 650 °C in niedere Olefine mit Kettenlängen von C_{2-4} thermisch gecrackt [49].

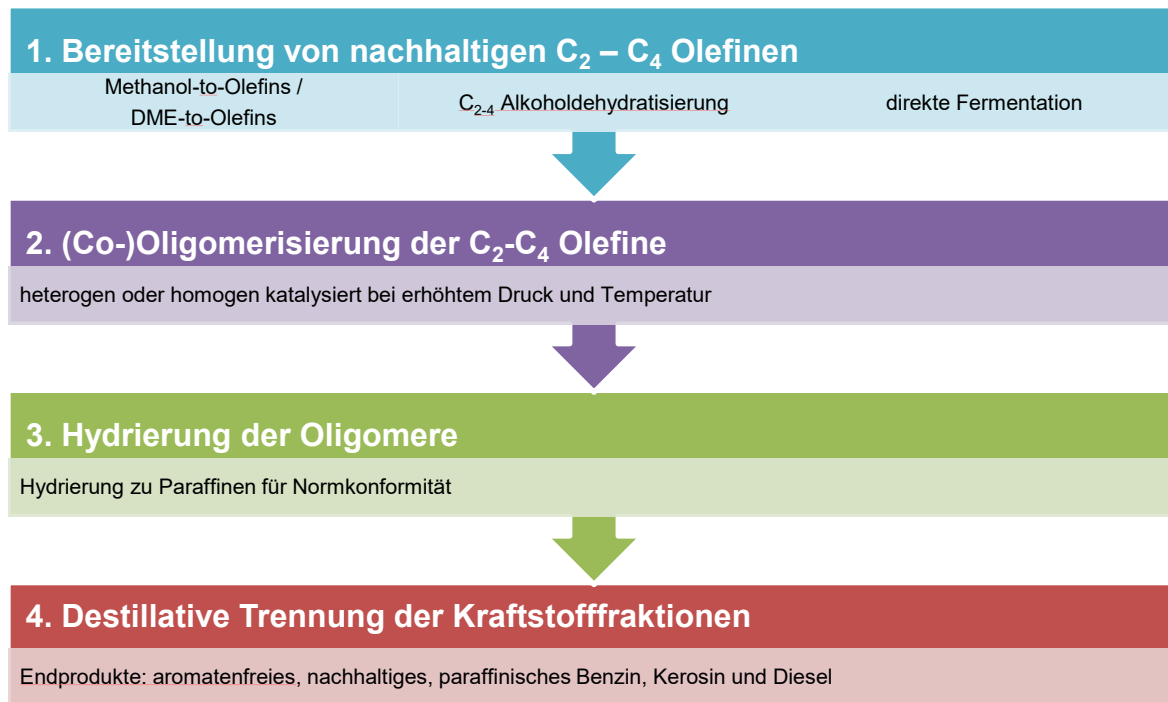


Abbildung 2-1: Verfahren zur Herstellung von aromatenfreien Kraftstoffen aus Olefinen.

Der für die Synthese der Kraftstoffe entscheidende Schritt ist die Olefin-Oligomerisierung. Dabei werden kurzkettige Olefine zu längeren, sogenannten Oligomeren im Kettenlängenbereich von Kraftstoffen gekoppelt. Dabei ist zwischen einer Homo-Oligomerisierung mit einem Monomer und der Co-Oligomerisierung von verschiedenen Monomeren zu unterscheiden. Durch eine Variation der Prozessbedingungen ist in beiden Fällen eine gezielte Verschiebung des Produktspektrums möglich, sodass spezifische Kraftstofffraktionen mit hohen Selektivitäten erzeugt werden können. Jedoch liegen meist auch die anderen Fraktionen als Nebenprodukte vor. Die Oligomerisierungsreaktion ist bereits seit den 1930er Jahren bekannt und wurde damals von Ipatieff an geträgerter Phosphorsäure demonstriert [50]. Die Phosphorsäure liegt dabei gebunden auf einem Trägermaterial wie bspw. Kieselgur vor. Während der Ölkrise in den 1980er Jahren erlangte die Oligomerisierung erneut Aufmerksamkeit. Die Reife der Technologie wurde von Mobil im Maßstab von Demonstrationsanlagen aufgezeigt. In deren MOGD-Prozess (Mobil olefins to gasoline and distillate) wurde damals Methanol zunächst zu Olefinen umgesetzt, bevor diese in der Oligomerisierung mit der Möglichkeit des Olefinrecycling selektiv zu Kraftstoffen umgesetzt wurden. Weitere Firmen wie Honeywell UOP oder IFP Axens haben damals ebenfalls Oligomerisierungsverfahren entwickelt und auch heute noch in deren Portfolio. Jedoch sind aus wirtschaftlichen Gründen derzeit keine großtechnischen Anlagen zur Kraftstoffsynthese mittels Oligomerisierung in Betrieb. Derzeit werden Olefine in der Industrie entweder als Brenngase eingesetzt oder nach deren Abtrennung in chemischen Synthesen zu funktionellen Produkten wie

Spezialkunststoffen mit größerer Wertschöpfung als bei Kraftstoffen weiterverarbeitet [51]. Weitere Informationen zu den eingesetzten Katalysatoren, den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen sowie zusätzliche Details zu bekannten Oligomerisierungsprozessen werden im Kapitel 2.4 ausführlich beleuchtet.

Olefine können während der Verbrennung weiterreagieren und polymerisieren, woraus Ablagerungen im Motor resultieren und diese zu Motorschäden führen können. Deshalb ist bspw. der Olefinanteil im Benzin auf 18 Vol.% reglementiert. Bei paraffinischen Kraftstoffen besteht diese Gefahr nicht. Um die Oligomerkraftstoffe folglich in höheren Anteilen in den Verkehr bringen zu dürfen, müssen diese zunächst zu Paraffinen hydriert werden. Nach der Hydrierung des Oligomerproduktes und einer abschließenden destillativen Trennung der Kraftstofffraktionen liegen aromatenfreie, rein paraffinische Kraftstoffe vor. Diese können in den bestehenden Kraftstoffpool als Blendingkomponenten oder Reinkraftstoffe unter Einhaltung der korrespondierenden Normen eingebracht werden.

2.3.1 Bereitstellung von Olefinen aus Methanol

Um aromatenfreie, nachhaltige Kraftstoffe mittels Oligomerisierungsreaktionen herzustellen, werden regenerativ erzeugte Olefine als Edukte benötigt. Alkohole wie Methanol stellen dafür einen vielversprechenden Ausgangsstoff dar. Das Methanol lässt sich über Synthesegas, erzeugt aus nachhaltigen Quellen, bereitstellen. Dazu sind weitere Informationen in Anhang A.1 enthalten. Olefine lassen sich anschließend über den Methanol-to-Olefins (MtO)-Prozess herstellen, ebenso wie aus Dimethylether (DME), im analogen DtO-Prozess [52]. Bei niedrigeren Drücken (1 – 30 bar) und höheren Temperaturen (450 – 600 °C) als beim Methanol-to-Gasoline (MtG)-Prozess [53, 54] wird die Synthese kürzerer ungesättigter Kohlenwasserstoffe begünstigt [55, 56]. In den 1980er Jahren wurden der MtG- und der MtO-Prozess von Mobil Oil Corporation entwickelt. Als Katalysator wird dabei ein ZSM-5-Zeolith eingesetzt [56, 57]. In den 1990ern brachten UOP und Norsk Hydro (heute Ineos) den MtO-Prozess zur Marktreife und nutzten dafür H-SAPO-34-Zeotyp als Katalysator in einem Niederdruck-Fließbettreaktor. Durch dieses Konzept ist eine effiziente Temperatursteuerung und kontinuierliche Katalysatorregeneration möglich, welche aufgrund der schnellen Verkokung des H-SAPO-34 durchgeführt werden muss [58]. Lurgi hingegen entwickelte einen Festbettreaktor, in dem an ZSM-5-Katalysatoren bei $T = 425\text{ °C}$ und $p = 1,5\text{ bar}$, Propen mit einer Selektivität von über 60 % hergestellt werden kann (MtPropylen-Technologie) [56].

Die Bildung der Olefine erfolgt dabei entweder direkt über den Olefinzyklus oder durch die Abspaltung von Alkylresten von Aromaten gemäß der Modellvorstellung des Doppel-Zyklus-Konzeptes. Dieses wurde von Bjørgen et al. [59] konsolidiert und ist in der nachfolgenden Abbildung 2-2 dargestellt. Die Aromaten entstehen demnach durch Cyclisierungsreaktionen der Olefine. Die Diffusion aus dem Zeolith hinaus ist insbesondere bei höher alkylierten Aromaten langsam, sie sind also „in der Katalysatorstruktur gefangen“. Dort dienen sie als Co-Katalysatoren [60–62], da durch Addition von Methanol Seitenketten

an den Aromaten gebildet werden und über die Abspaltung dieser Ethen entsteht. Propen und Butene können durch anschließende Methylierung des Ethens [63] oder durch Cracking höherer Alkene gebildet.

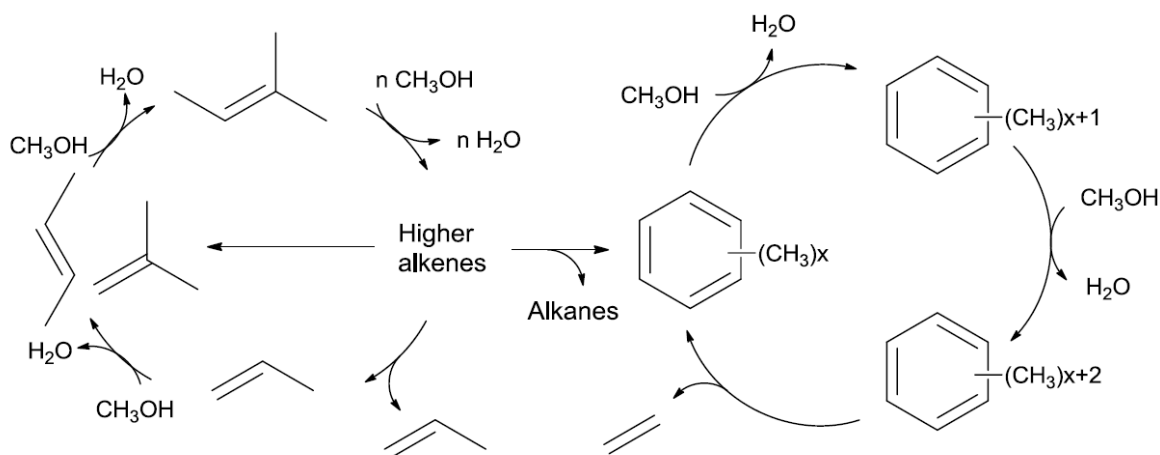


Abbildung 2-2: Doppel-Zyklus-Mechanismus der Olefinsynthese im MtO-Prozess [59].

Für die MtO-Reaktionen werden Katalysatoren mit moderater Stärke und Dichte der Säurezentren benötigt. Eine hohe Stärke und Dichte der Zentren wirkt sich zwar vorteilhaft auf die Aktivität des Katalysators aus, jedoch wird dieser durch die ebenfalls verstärkte Bildung von Koks durch Aromatisierungs- und Crack-Reaktionen auch schneller deaktiviert [64–66]. Für den MtO-Prozess werden kommerziell ZSM-5 Zeolithe und SAPO Zeotype genutzt. Beide Katalysatoren weisen Brønsted-Säurezentren in strukturierten Mikroporen vor. Das Porensystem des Aluminosilicates ZSM-5 ist dreidimensional und hat einen mittleren Porendurchmesser von 5,5 Å. Bei H-SAPO-34 handelt es sich um ein Silicaaluminophosphat mit einer Käfigstruktur und Porengrößen von 3,8 Å. Durch die geringen Porendurchmesser des H-SAPO-34 wird die Bildung größerer Moleküle und deren Diffusion aus dem Katalysator gehemmt. Daraus resultiert eine höhere Selektivität zu linearen, leichten Olefinen. Je kleiner die Poren der Katalysatoren jedoch sind, desto schneller führt dies durch die Ablagerung von Koks zur Blockade dieser und damit zur Deaktivierung des Katalysators [56]. In Festbettanwendungen wird deshalb der ZSM-5 aufgrund dessen langsamerer Deaktivierung bevorzugt, während der schneller deaktivierende SAPO-34 in Fließbettreaktoren mit kontinuierlicher Katalysatorregeneration zum Einsatz kommt [56].

Castellanos-Beltran et al. untersuchten den Einfluss der Temperatur an extrudierten SAPO-34-Katalysatoren im Bereich von 300 – 500 °C. Bei niedrigen Temperaturen sind geringe Methanolumsätze und eine schnelle Katalysatordeaktivierung zu beobachten. Die ist auf Oligomerisierungs- und Kondensationsreaktionen zurückzuführen. Mit steigender Temperatur wird das Methanol zu höheren Anteilen umgesetzt, mehr Ethen und Methan gebildet und der Anteil an höheren Olefinen sinkt. Dies ist auf eine Kombination aus H-Transfer- und protolytischen Crackreaktionen zurückzuführen. Ebenfalls wurde eine geringere Deaktivierung und das höchste H/C-Verhältnis beobachtet [67]. Zapater et al. haben mit einem SAPO-34-Katalysator ebenfalls Experimente bei verschiedenen Temperaturen

durchgeführt und bei 500 °C die höchste Olefin-Ausbeute erzielen können [68]. Hinsichtlich der gezielten Synthese von Olefinen aus Methanol hat die Temperatur somit einen bedeutenden Einfluss auf die Methanolumsetzung und die Zusammensetzung des MtO-Produktes.

Das Produktspektrum lässt sich folglich primär durch den Katalysator, dessen Eigenschaften und die Reaktionsbedingungen beeinflussen. Selektivitäten zu Olefinen im Bereich von C₂-C₄ von über 90 % sind bei vollständigem Methanol-Umsatz erreichbar. Als Nebenprodukte entstehen in diesem Prozess jedoch beispielsweise Alkane, wie Methan, Ethan oder LPG, und auch hoch-octanige Komponenten sowie Aromaten in geringen Anteilen [56]. Durch destillative Trennung lassen sich diese Nebenprodukte separieren und ein Olefinstrom bestehend aus verschiedenen Olefinen zur Weiterverarbeitung für eine nachfolgende Oligomerisierung bereitstellen. Die Kopplung dieser beiden Prozesse erfordert jedoch eine Anpassung der Temperatur und des Druckes des MtO-Produktstroms, da großtechnisch die nachfolgende heterogen katalysierte Oligomerisierungen meist bei unter 300 °C und bei bis zu 40 bar abläuft. In Kapitel 2.4.1 werden die Reaktionsbedingungen der Oligomerisierung näher erläutert.

Für weiterreichende Informationen bezüglich der Synthese von Olefinen aus Methanol und den dafür nutzbaren Katalysatoren als auch weitere Einflussparameter, sei auf die Übersichtsartikel von Boltz et al, sowie Xu et al. [56, 57] verwiesen. Darin sind zudem die Prozessfließbilder verschiedener weiterer MtO-Prozesse dargestellt.

Wie bereits erwähnt, lassen sich analog zu Methanol auch über Dimethylether Olefine im Kettenlängenbereich von C₂₋₄ über den gleichen Prozess herstellen. Niethammer et al. [18] ist es gelungen, das Maximum des Produktspektrums zu langkettigeren Olefinen zu verschieben. Dabei wird die Bildung von Aromaten durch eine eindimensionale Porenstruktur der Katalysatoren unterdrückt, wodurch Ethen in Anteilen von unter 1 Gew.% vorliegt und das Produktspektrum in den Bereich von C₃₋₁₁ mit hohen Anteilen an flüssigen Olefinen im Bereich von Benzin verschoben wird.

2.3.2 Olefinsynthese auf Basis von Fermentationsprozessen

Neben dem Methanol/DME-to-Olefins-Prozess gibt es noch weitere Möglichkeiten Olefine auf nachhaltiger Basis herzustellen. Dafür können verschiedene biomassebasierte Zwischenprodukte in Form höherer Alkohole eingesetzt oder die Fermentation direkt zu Olefinen durchgeführt werden. Im Folgenden wird zunächst die Alkoholsynthese auf Basis von zuckerhaltiger Biomasse dargelegt, ehe auf die Dehydratisierung der Alkohole zu den korrespondierenden Olefinen und die ebenfalls mögliche, direkte Fermentation von Biomasse zu iso-Buten eingegangen wird.

Alkoholsynthese durch Fermentation

Alkohole wie Ethanol und (iso-)Butanol lassen sich durch die Fermentation von Biomasse bereits großtechnisch herstellen. Die Umsetzung der zuckerhaltigen Biomasse erfolgt dabei über Mikroorganismen, wie beispielsweise Hefen oder Bakterien. Je nach Modifikation produzieren diese

bei der Verwertung der Zucker unterschiedliche Alkohole. Kommerziell ist die Ethanolproduktion schon seit vielen Jahrhunderten verfügbar. Ebenfalls ist die Fermentation zu Aceton, Butanol und Ethanol bekannt, wobei ein Produktgemisch im Verhältnis 3:6:1 gebildet wird [69].

In den letzten Jahren wird verstärkt an der Fermentation zu höheren Alkoholen, wie Butanol oder iso-Butanol, gearbeitet. Gevo Inc. hat für die Umsetzung zu iso-Butanol ein eigenes Verfahren patentiert. Dabei werden die gleichen Einsatzstoffe verarbeitet, wie bei der Fermentation zu Ethanol, also alle fermentierbaren Zucker. Die Umsetzung der Biomasse erfolgt dabei über modifizierte Hefen zu iso-Butanol. Iso-Butanol hat dabei im Vergleich zu Ethanol bereits bei geringeren Alkohol-Konzentrationen einen inhibierenden Effekt auf die Mikroorganismen, wodurch der maximale Titer bei $x_{\text{Iso-Butanol}} = 20 \text{ g/l}$ [70] liegt. Um diese Inhibierung zu vermeiden, ist das iso-Butanol kontinuierlich über den GIFT-Prozess (GEVO Integrated Fermentation Technology) aus dem Prozess abzutrennen. Dabei werden die azeotropen Eigenschaften des iso-Butanol-Wasser-Gemisches genutzt. Die Fermentationsbrühe zirkuliert durch den GIFT-Prozess und verdampft darin bei niedrigem Druck. Das iso-Butanol verdunstet, wodurch dessen Konzentration im Dampf um das 20-fache gegen über dem Fermenter ansteigt. Nach der Kondensation des Dampfes ist die iso-Butanol-Konzentration so hoch, dass es nicht mehr in Wasser löslich ist und 2 Phasen entstehen, eine iso-Butanol-reiche und eine wasserreiche Phase. Das iso-Butanol wird weiter gereinigt, während die wässrige Phase durch Strippdestillation von Resten des iso-Butanols befreit und zurück in den Fermenter gefördert wird. Die gesamte Biomasse verbleibt bei diesem Prozess im Fermenter, wodurch eine komplette Umsetzung ermöglicht wird [71].

Alkoholdehydratisierung zu Olefinen

Für die Olefingewinnung aus Alkoholen können diese nach der Fermentation durch Dehydratisierung, d.h. Wasserabspaltung gebildet werden. Die Umwandlung von iso- und tert-Butanol zu iso-Buten erfolgt über eine saure Dehydratisierung mittels einer Eliminierungsreaktion, wie in Abbildung 2-3 gezeigt.

Durch Protonierung der OH-Gruppe und Bildung eines Carbeniumions spaltet sich Wasser ab und iso-Buten wird gebildet. Die Reaktion erfolgt dabei bevorzugt bei $p < 7 \text{ bar}$ über $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren [72]. Ebenfalls einsetzbar sind SAPO, H-ZSM-5 oder Heteropolysäuren [73]. Bei linearen Alkoholen wie n-Butanol erfolgt die Eliminierung an verschiedenen Positionen, wodurch Produktgemische entstehen. Bei iso- und tert.-Butanol entsteht jedoch aufgrund der Symmetrie immer iso-Buten. Um die Aktivierungsenergie der Reaktion einzubringen, sind Temperaturen von 250 – 350 °C von Vorteil [74–76]. Die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen wird in Kapitel 2.4.5 mit den Möglichkeiten zur (iso-)Buten-Synthese näher dargestellt.

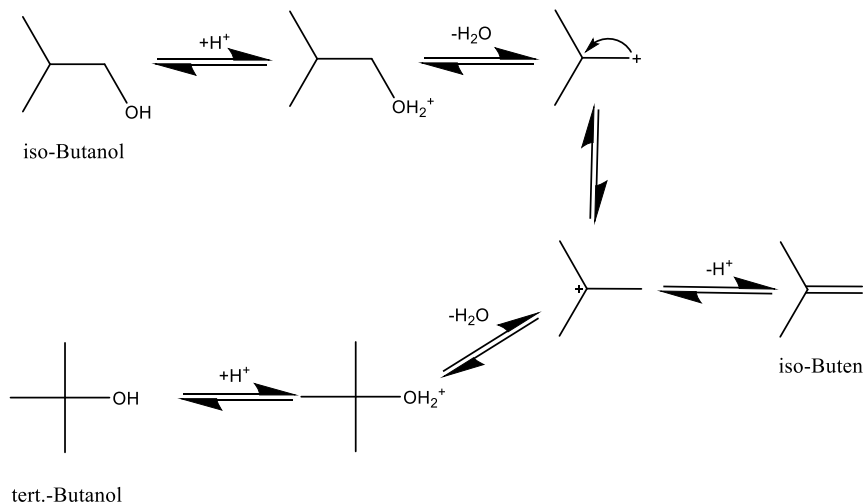


Abbildung 2-3: Eliminierungsreaktionen von iso-Butanol und tert-Butanol zu iso-Buten.

Alternativ lassen sich Olefine wie Propen und Butadien auf Basis von Glycerin herstellen. Die Aristoteles Universität in Thessaloniki forscht auf diesem Gebiet und nutzt für die Reaktion Molybdän-Katalysatoren, geträgert auf Aktivkohle [77]. Bei 280 °C und einem Wasserstoffpartialdruck von 60 bar werden Glycerinumsätze von bis zu 96 % bei einer Selektivität zu Propen von 60% erzielt [78]. Durch Hydrotreatment ist dabei eine vollständige Regeneration des Katalysators möglich.

Direkte Fermentation von Biomasse zu iso-Buten

Neben dem Pfad über alkoholische Zwischenprodukte mit anschließender Dehydratisierung, lässt sich iso-Buten direkt aus Biomasse fermentativ erzeugen. Global Bioenergies hat dafür zusammen mit Clariant ein Verfahren entwickelt und will ab 2027 im kommerziellen Maßstab 10.000 t/a iso-Buten und Derivate davon herstellen [79]. Bevor feste Biomasse zur Fermentation nutzbar ist, muss die darin enthaltene Lignocellulose aufgeschlossen werden. Dafür wird eine Kombination aus chemischen, physikalischen und enzymatischen Vorbehandlungen eingesetzt und die Biomasse in Hydrolysat umgesetzt. Diese Aufspaltung ist großtechnisch bereits mit Technology Readiness Level (TRL) von 9 verfügbar [80].

Die Fermentation erfolgt in Druckrührkesselreaktoren bei 4 bar und 32 °C an genmodifizierten E. coli-Bakterien, die aus Zuckern iso-Buten erzeugen. Die Bakterien setzen dabei das entscheidende Zwischenprodukt des Metabolismus Acetyl-CoA zu iso-Buten um [81, 82]. Die Bakterien sind aktuell auf die Umsetzung von Glucose spezialisiert. Das Stroh-Hydrolysat besteht neben Glucose jedoch größtenteils auch aus Xylose. Ebenso sind noch inhibierende Stoffe aus der Biomasse enthalten. Die Anpassung der Bakterien an diese Bedingungen ist noch weiter zu erforschen, die Umsetzung von Xylose zu iso-Buten ist aber möglich. In der Biomasse enthaltenes Lignin kann jedoch auch mit diesem Fermentationsprozess nicht umgesetzt werden [83].

Im Vergleich zur Biomassefermentation zu flüssigen Produkten ist die Aufreinigung in diesem Prozess einfacher, da das iso-Buten in der Gasphase nur von Luft, CO₂ und Wasserdampf abgetrennt werden muss. Zudem wird eine Vergiftung der Mikroorganismen vermieden, da das Produkt nicht in der Fermentationsbrühe verbleibt [84]. Für tiefgreifendere Informationen zur direkten Fermentation von Biomasse zu iso-Buten sei auf die Quellen [79, 81–90] verwiesen.

2.4 (Co-)Oligomerisierung von C₂-C₄ Olefinen zu Kraftstoffen

Nach der Bereitstellung der Olefine erfolgt die Kopplung dieser zu flüssigen Oligomeren. Die (Co-)Oligomerisierung stellt dabei eine Polymerisierungsreaktion dar, die aufgrund kurzer Verweilzeiten am Katalysator auf wenige Moleküle limitiert ist und folglich die Oligomere nur aus wenigen Monomeren aufgebaut sind. Exemplarisch ist die Umsetzung zu längeren Olefinen in Abbildung 2-4 dargestellt. Die Oligomerisierung beschreibt dabei die Kettenverlängerung einer Olefinspezies, während an der Co-Oligomerisierung verschiedene Olefine beteiligt sind. Die Umsetzung von Olefinen im Bereich von C₂-C₄ wurde bereits in den 1930er Jahren von Ipatieff et. al entwickelt [50] und an Katalysatoren wie beispielsweise fester Phosphorsäure oder später auch Zeolithen realisiert [19, 91, 92]. Kommerziell umgesetzte Verfahren werden im späteren Verlauf des Kapitels genauer erläutert. Die Zielprodukte der Oligomerisierung sind derzeit hauptsächlich Lösungsmittel, Schmierstoffe, Reinigungsmittel, Farbstoffe und Additive [91]. In dieser Arbeit liegt der Fokus hingegen auf der Herstellung von Kraftstoffen aus Olefinen, im Speziellen von hochverzweigtem und damit klopfestem Otto-Kraftstoff, sowie Kohlenwasserstoffen im Bereich von Kerosin.

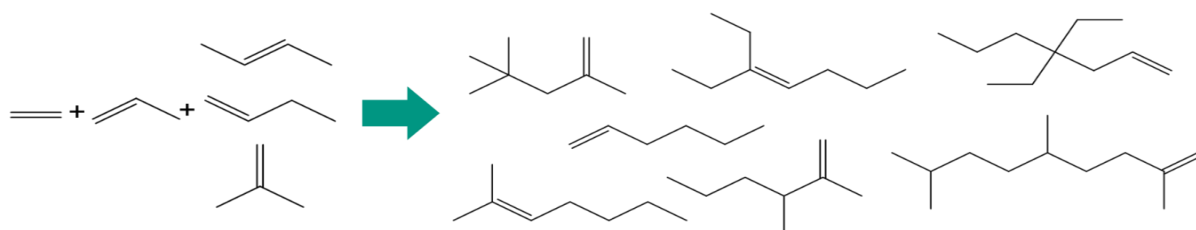


Abbildung 2-4: Exemplarische Reaktion von C₂₋₄ Olefinen zu langkettigeren Oligomeren.

2.4.1 Reaktionsmechanismen und Katalysatoren

Oligomerisierungsreaktionen können nach verschiedenen Mechanismen sowohl an homogenen als auch heterogenen Katalysatoren ablaufen. Da in dieser Arbeit der Fokus auf heterogenen Oligomerisierungskatalysatoren liegt, werden im Weiteren nur diese Katalysatorsysteme und deren Reaktionsmechanismen näher betrachtet.

Grundlegend lassen sich dabei zwei Klassen von Oligomerisierungsmechanismen unterscheiden, die säure-katalysierte und metallkatalysierte Oligomerisierung. Die Wahl der Reaktionsroute ist dabei

abhängig von den Reaktionsbedingungen, im Speziellen der Temperatur sowie den eingesetzten Olefinen. Um die Bildung von Aromaten während der Oligomerisierung zu vermeiden, sind Temperaturen unter 300 °C [93], bzw. sogar unter 250 °C [94] anzustreben. Die Reaktivität von Olefinen ist in diesem Temperaturbereich abhängig von deren Möglichkeit Carbeniumionen (C^+) zu bilden. Ethen als einfachstes Olefin ist ausschließlich in der Lage primäre, instabile Carbeniumionen zu bilden. Dies macht Ethen unreaktiver im Vergleich zu höheren Olefinen wie Propen oder Butenen, die sekundäre Ionen bilden können. Iso-Buten kann aufgrund der verzweigten Molekülstruktur als einziges kurzkettiges Olefin im Bereich von C_{2-4} tertiäre Carbeniumionen bilden, wodurch es sich durch eine nochmals höhere Reaktivität an Brønsted-Säurezentren (BSZ) auszeichnet. Für die säure-katalysierte Oligomerisierung bei niedrigen Temperaturen von 120 °C werden sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen für das Kettenwachstum benötigt. Da Ethen diese nicht ausbilden kann, reagiert es bei diesen Temperaturen nicht über den säure-katalysierten Reaktionspfad. Stattdessen werden Übergangsmetalle wie Nickel als Katalysatoren eingesetzt, um die Oligomerisierung von Ethen bei milden Temperaturen zu ermöglichen.

Säure-katalysierte Oligomerisierung und dafür eingesetzte Katalysatoren

Für den Start des Kettenwachstums bzw. die Oligomerisierung höherer Olefine ist eine Protonierung der Olefine durch ein Brønsted-Säurezentrum der Ausgangspunkt. Die anschließende Addition weiterer Monomere durch Carbeniumionen resultiert in der Kettenfortpflanzung. Diese wird beispielsweise durch einen Protonentransfer beendet, wodurch das Säurezentrum am Katalysator regeneriert wird. Dieses steht anschließend für weitere Olefine erneut für die Bildung eines neuen Carbeniumions zur Verfügung. Während der Oligomerisierung kann es an den BSZ zu Doppelbindungs- und Skelettisomerisierungen, sowie Disproportionierungen, Metathesen oder Crackreaktionen kommen. Cyclisierungen oder Wasserstofftransferreaktionen sind ebenfalls möglich [19]. Durch Isomerisierungsreaktionen entstehen verzweigte Moleküle, welche sich positiv auf Kraftstoffeigenschaften, wie die Klopfestigkeit des Benzins oder die Kälteeigenschaften des Kerosins, auswirken. An Brønsted-Zentren gebildete Carbeniumionen bevorzugen die Bildung sekundärer oder tertiärer Kationen, resultierend in internen Oligomeren und verzweigten Oligomerisierungsprodukten [93]. Anhand der folgenden Abbildung 2-5 ist die Oligomerisierung von Propen sowie die Bildung von Nebenprodukten durch weitere Reaktionen, schematisch dargestellt, wie sie von Martens et al. [95] vorgeschlagen wurde.

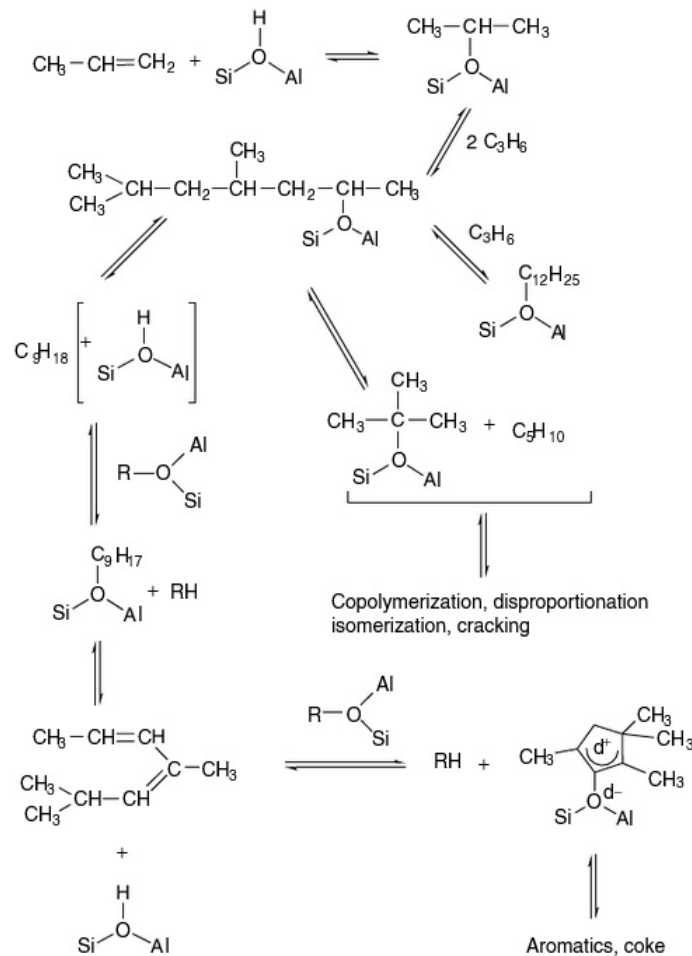


Abbildung 2-5: Reaktionsmechanismus der säure-katalysierten Oligomerisierung von Propen [95].

Einfluss der Katalysatoreigenschaften

Als heterogene Katalysatoren kommen unterschiedliche Systeme für die säure-katalysierte Oligomerisierung in Frage. In der Literatur sind dabei Studien zu beispielsweise sauren Ionenaustauschharzen [96, 97], Tonerden [98], geträgerter Phosphorsäure [99], Heteropolysäuren [100], Zeolithen [94, 101–107] und verschiedenen weiteren Silica-Alumina-Materialien [20, 108–112] bekannt. Verschiedene Katalysatorsysteme sind dabei sowohl für Propen [99, 100, 110, 112–120], als auch für Butene [97, 98, 106, 109, 121–128] bereits untersucht worden. Dabei haben die Eigenschaften der Katalysatoren Auswirkungen auf den Olefinumsatz, das Produktspektrum als auch die Langzeitstabilität.

Hinsichtlich der Porengröße der Katalysatoren erwiesen sich mesoporöse Porenstrukturen von Vorteil für die Oligomerisierungsaktivität zu Oligomeren mit Kettenlängen im Kraftstoffbereich [101, 108, 116, 122, 129, 130]. Mikroporen werden durch langkettige Moleküle schneller blockiert, wodurch der Zugang zu den darin liegenden aktiven Zentren eingeschränkt wird. Aufgrund größerer Porendurchmesser weisen mesoporöse gegenüber mikroporösen Katalysatoren eine geringere Deaktivierung auf [130–134]. Durch Mesoporen ist eine bessere Diffusion der Oligomere aus dem

Katalysator gewährleistet, wodurch sich weniger Oligomere dauerhaft in den Poren ablagern und diese somit in geringerem Ausmaß blockieren [132, 133]. Daraus folgend deaktiviert ein mesoporöser Katalysator langsamer, resultierend in einer besseren Langzeitstabilität. Als Konsequenz erlauben mesoporöse Materialien längere Betriebsintervalle zwischen Katalysatorregenerationen für die Wiederherstellung der ursprünglichen Oligomerisierungsaktivität.

Die Stärke und Dichte der Säurezentren der eingesetzten Materialien haben einen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Oligomerisierung [135]. Dabei liegen auf dem Katalysator sowohl Brønsted- (BSZ) als auch Lewis-Säurezentren vor (LSZ). Die BSZs sind Protonendonatoren und werden durch die Protonen (H^+) der verbrückten Hydroxylgruppen $Si(OH)Al$ des Katalysatorträgers bereitgestellt. Diese entstehen durch die Kompensation negativer Gitterladungen der benachbarten Aluminium- und Silizium-Tetraeder (Abbildung 2-6). LSZ sind Elektronenakzeptoren und liegen in Form von „Extra-Framework“-Aluminium oder aufgetragenen Nickel-Spezies vor. Für die säurekatalysierten Oligomerisierungsreaktionen spielen LSZ jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Hinsichtlich der Katalysatormaterialien ist im Gegensatz zu kristallinen, zeolithischen Materialien das Verhältnis von LSZ zu BSZ bei amorphen, Silica-Alumina-Materialien einfacher zu justieren. Dies erfolgt über eine Variation der Anteile an Silizium und Aluminium, während die Stärke der BSZ vergleichbar zu Zeolithen bleibt [121].

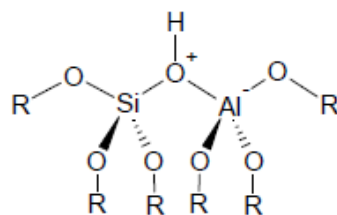


Abbildung 2-6: Brønsted-Säurezentrum auf Si-Al-Materialien.

Im Allgemeinen ist eine niedrige Dichte an BSZ von Nachteil für die katalytische Aktivität des Katalysators [136]. Der Umsatz sowie der Oligomerisierungsgrad sind eher gering, da den Eduktolefinen nur wenige Möglichkeiten der Adsorption an BSZ geboten werden, um ein Kettenwachstum daran zu starten. Eine hohe Dichte an Säurezentren, wie sie bspw. von Zeolithen bereitgestellt wird, wirkt sich durch die vermehrte Bildung langkettiger Oligomere negativ auf die Langzeitstabilität und die Produktselektivität aus. Hinsichtlich der Säurestärke der aktiven Zentren wurde gezeigt, dass Katalysatoren mit Zentren von hoher Säurestärke zu einer schnellen Deaktivierung neigen, da durch höhere Umsätze und Oligomerisierungsgrade lange Oligomere auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden. Diese längeren Oligomere sind mit hohen Adsorptionskräften an den Säurezentren gebunden und werden nicht desorbiert, wodurch eine Blockade des aktiven Zentrums für weitere Oligomerisierungsreaktionen auftritt [133, 137]. Moussa et al. haben gezeigt, dass Art und Stärke der Säurezentren einen großen Einfluss auf die Produktverteilung haben, insbesondere auf das Verhältnis von linearen zu verzweigten Isomeren der C_8 -Fraktion [138]. Zudem besteht ein

exponentieller Zusammenhang zwischen der Säurestärke und der Isomerisierungs-, sowie Crackrate [93].

Nickel-katalysierte Oligomerisierungsmechanismen

Übergangsmetalle, wie beispielsweise Nickel, werden häufig in homogen katalysierten Systemen eingesetzt oder auf den zuvor genannten Trägermaterialien aufgebracht, um für die Oligomerisierung als Katalysator zu wirken. Für die Oligomerisierung von Ethen bei milden Reaktionstemperaturen von unter 230 °C ist ein Übergangsmetall wie Nickel unverzichtbar [93]. Das Nickel greift dabei in die Reaktion ein, nach welchem Mechanismus dies jedoch geschieht ist bisher nicht vollständig geklärt. Der Cossee-Arman-Mechanismus wird jedoch mehrheitlich gegenüber dem metallacyclischen Mechanismus bevorzugt [139]. Beide sind in Abbildung 2-7 für die Dimerisierung von Ethen zu Buten an Nickel-Zentren dargestellt. Der Koordinations-Insertions-Mechanismus nach Cossee und Arman basiert auf einem Metall-Alkyl, das durch einen Co-Katalysator gebildet wird. Die Alkylkette wächst durch die Zugabe von Olefinen, die Produkte werden durch β -Hydrid-Eliminierung freigesetzt [140–142]. Beim metallacyclischen Mechanismus erfolgt die C-C-Kopplung durch eine oxidative Addition zweier Olefine an Nickel unter Bildung von, im Falle von zwei Ethen-Molekülen, Metallacyclopentan. Durch Hydridverschiebung wird das Buten gebildet, entweder auf dem direkten Weg oder schrittweise über ein Metallhydrid [143]. Durch die Reaktion mit zusätzlichen Olefinen kann der Metallzyklus auch erweitert werden, ähnlich zum Eintrag von weiteren Olefinen im Cossee-Arman-Mechanismus [144].

Bezüglich des Oxidationszustands der Nickelspezies ist noch nicht geklärt, ob Ni^0 [145], Ni^+ [146–154] oder Ni^{2+} [155–159] für die Oligomerisierungsreaktion entscheidend ist, da zu jeder Spezies Literatur verfügbar ist, in denen diese jeweils als aktive Zentren vorgeschlagen werden.

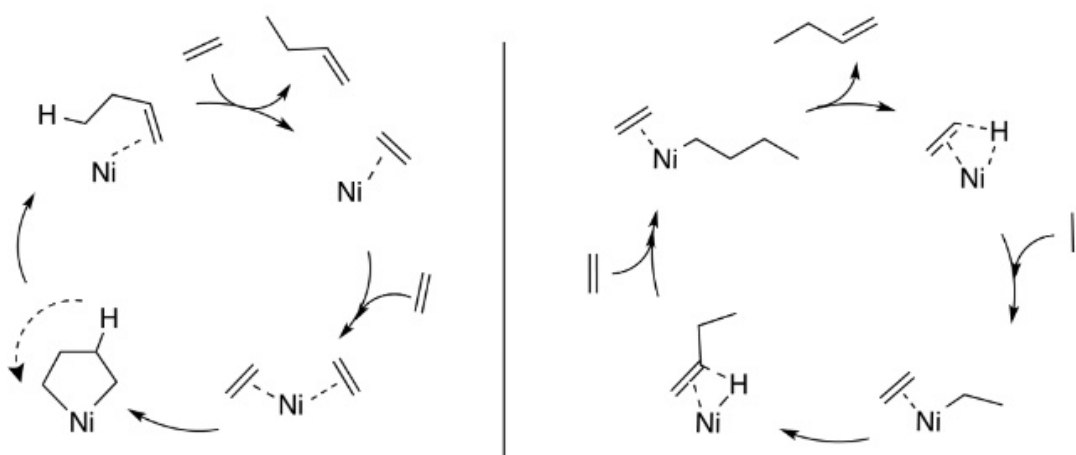


Abbildung 2-7: Metallacyclischer (links) und Cossee-Arman Mechanismus (rechts) für die Ethendimerisierung an Nickel-Zentren [139].

Die Nickelbeladung des Trägermaterials hat einen starken Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren, wobei in der Literatur meist Nickelgehalte im Bereich von 1 - 5 Gew.% angewendet werden [93, 160–

162]. Im Fall von Nickel auf Zeolith β zeigten Martínez et al., dass der Ethenumsatz mit steigendem Nickelgehalt bis zu 5 wt. % zunimmt, höhere Nickelbeladungen führten jedoch zu keiner weiteren Steigerung [155]. Ein ähnliches Verhalten wurde für Nickel auf Zeolith Y berichtet [163]. Espinoza et al. zeigten, dass eine Verringerung des Nickelgehalts die Selektivität zu Produkten mit einem höheren Molekulargewicht verschiebt [164]. Ohne die Nickelkomponente zeigten die Materialien bei milden Temperaturen fast keine Aktivität für die Ethenoligomerisierung [129, 136, 138, 165]. Für weitere Informationen bezüglich Nickel-basierten Oligomerisierungskatalysatoren sei auf die Reviewartikel von Olivier-Bourbigou et al. [131] und Finiels et al. [147] verwiesen. In letzterem ist eine Übersicht zu verschiedenen Nickel-basierten Katalysatoren für die Ethen-Oligomerisierung gegeben.

Bei nickelbeladenen, sauren Trägermaterialien ergibt sich das endgültige Produktspektrum der Oligomerisierung aus der Überlagerung von nickelkatalysierten, sowie säurekatalysierten Reaktionen der Olefine [134, 167]. Wie zuvor beschrieben, können höhere Olefine wie Propen oder Butene bereits bei niedrigen Temperaturen durch die Säurezentren der Trägermaterialien oligomerisiert werden und benötigen somit nicht zwangsläufig Nickel zur Reaktion. Da Brønsted-Zentren Nebenreaktionen wie Alkylierung, Cracken, Doppelbindung und Skelettisomerisierung begünstigen, führt dies zu stärker verzweigten Kohlenwasserstoffen. Darüber hinaus bevorzugen Carbeniumionen, die an sauren Zentren gebildet werden, die Bildung sekundärer oder tertiärer Kationen, welche zu internen Olefinen und verzweigten Produkten führen. Im Gegensatz dazu entstehen an Nickelzentren vorwiegend lineare Oligomere. Das Zusammenspiel zwischen Ni- und Brønsted-Zentren ist daher ein wichtiger Parameter zur Anpassung der Produktselektivitäten, des Verzweigungsgrads und der Katalysatoraktivität. Forget et al. [161] schlugen vor, dass nicht nur die Konzentration der Nickel- und Säurestellen, sondern auch der Abstand zwischen ihnen eine wichtige Rolle spielt. Es muss immer ein Säurezentrum in unmittelbarer Nähe zu einem Nickelzentrum vorhanden sein, damit letzteres aktiv ist. Forget et al. verglichen dafür die C₈-Fraktion, die von einem metallischen und einem metallfreien sauren Katalysator erzeugt wurde, und bestätigten die beschriebenen Auswirkungen der Reaktionen von Nickel und sauren Zentren auf den Grad der Verzweigung [161].

Hinsichtlich des gesamten Herstellungsverfahrens beginnend bei Methanol über den MtO-Prozess ist zu beachten, dass verbliebenes Kohlenmonoxid aus der Methanol-Synthese über das Synthesegas eingetragen und in diesen Prozessen gebildet werden kann. Daraus resultierend bildet Nickel bei Temperaturen zwischen 60 - 250 °C unter Druck zusammen mit Kohlenmonoxid hochgiftige Nickeltetracarbonyl [166]. Deren Bildung ist zu verhindern, weshalb vor der Oligomerisierung im Feedgas enthaltenes CO abgetrennt oder zu CO₂ oxidiert werden sollte.

2.4.2 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Temperatur

Neben der zuvor beschriebenen Abhängigkeit des Reaktionsmechanismus von den Katalysatoreigenschaften, wirkt sich eine Temperaturänderung auf die Kinetik und Thermodynamik der Oligomerisierung aus. Da die Oligomerisierung exotherm abläuft, wird diese bei steigenden Temperaturen thermodynamisch limitiert [168].

Des Weiteren beeinflusst die Temperatur der Reaktion die Aktivität der verschiedenen katalytischen Zentren. Bei niedrigen Temperaturen ist der Einfluss der Ni-Zentren im Vergleich zu Brønsted-Zentren im Fall der Ethen-Oligomerisierung höher [93]. Für Propen und Butene ist anhand der hohen Verzweigungsgrade derer Oligomere bereits unter 100 °C zu erkennen, dass die BSZ für die Oligomerisierungsreaktion relevant sind [20, 169]. Erst ab $T > 230$ °C haben BSZ auch auf Ethen Einfluss mit der Folge, dass Nebenreaktion an Relevanz gewinnen und beispielsweise cyclische Oligomere und Aromaten gebildet werden [93].

Bei höheren Temperaturen steigt kinetisch bedingt zudem die Reaktionsgeschwindigkeit und folglich der Umsatz an Brønsted-Zentren, weshalb sich das Produktspektrum zu langkettigeren Molekülen verschiebt [93]. Dieser Effekt wurde bereits für verschiedene Trägermaterialien nachgewiesen [130, 137, 146, 155]. Andererseits werden Nebenreaktionen wie Isomerisierung, Metathesereaktionen, Hydridtransfer und Cracking ebenfalls begünstigt. Dies wird ersichtlich an der vermehrten Bildung von nicht-ganzzahligen Vielfachen der zugeführten Olefine sowie der Bildung von Alkanen, Naphthenen und Aromaten [170], wodurch die Selektivität zu spezifischen Kettenlängen reduziert wird. Zudem kommt es aufgrund der anfänglich hohen Aktivität zu einer verstärkten Bildung langkettiger Oligomere und folglich zur Verkokung des Katalysators. Dadurch werden die Brønsted-Zentren blockiert und säure-katalysierte Reaktionen reduziert. Diese Inhibierung spiegelt sich dementsprechend in einer Katalysatordeaktivierung mit reduzierten Olefinumsätzen, einem Rückgang des Verzweigungsgrades der Oligomere und einer Reduktion an Nebenreaktionen wider. Dies wurde bereits von Jin et al. [170], sowie Betz et al. [20] gezeigt.

Druck

Da die Oligomerisierungsreaktion mit einer Reduktion der Molanzahl und auch des Volumens einhergeht, ist auf Basis der Kinetik bei einem höheren Druck und somit auch einer längeren Verweilzeit eine Steigerung der Olefinumsätze zu erwarten. Zudem ist eine damit einhergehende Verschiebung des Produktspektrums zu längeren Oligomeren beobachtet worden [20, 96, 171]. Als Folge daraus deaktiviert der Katalysator aufgrund der Ablagerung der Oligomere schneller. Für die Desorption langkettiger Olefine wird durch stärkere Bindungskräfte zwischen den aktiven Zentren des Katalysators

und des Oligomers mehr Energie benötigt als bei kurzkettigeren Molekülen [172, 173]. Durch die Füllung der Katalysatorporen mit flüssigen Produkten fungieren diese Oligomere jedoch auch als Lösungsmittel für langkettigere Oligomere mit dem Resultat langsamerer Deaktivierungsraten des Katalysators [172]. Durch diese Flüssigkeitsbarriere wird zudem die Diffusion der Reaktanden zu den katalytisch aktiven Zentren gehindert, wodurch wiederum deren Umsatz reduziert werden kann und die Bildung kurzkettiger Oligomere bevorzugt wird.

Diaz et al. zeigten eine lineare Abhängigkeit der Bildung von Ablagerungen durch Oligomere, sogenannter soft coke, mit steigendem Druck [106, 174]. Diese Proportionalität wurde ebenso von Andrei et al. [146], Jan et al. [171] und Nicolaides [160] festgestellt. Hulea und Fajula begründen dies durch die Druckabhängigkeit der Reaktionsraten und der Löslichkeit der Olefine [137]. Bei niedrigen Olefinpartialdrücken liegt das Maximum der Kettenlängenverteilung bei kurzkettigen Oligomeren, wie beispielsweise den Dimeren der zugegebenen Olefine. Im Falle von Ethen spiegelt sich dies in einer Steigerung der Butenanteile wider.

Von Jiang et al. [175], sowie Yeh et al. [176] wurde zudem gezeigt, dass der nickel-katalysierte Koordinations-Insertions-Mechanismus eine Druckabhängigkeit aufweist, wodurch dessen Einfluss auf das Oligomerproduktspektrum mit steigendem Druck zunehmen kann.

Zusammenfassend kann aufgrund der Überlagerung verschiedener Mechanismen somit nicht eindeutig vorhergesagt werden, wie sich eine Variation des Druckes auf das Produktspektrum auswirkt.

Verweilzeit (*WHSV*) und Katalysatordeaktivierung mit Time on Stream

Das Produktspektrum ist des Weiteren durch die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor beeinflussbar und ändert sich mit der Time on Stream (*ToS*). Bei langen Verweilzeiten, also geringen massenbezogenen Raumzeiten (Weight Hourly Space Velocity, *WHSV*), haben die Edukte mehr Zeit für (Re-)Adsorptionen und Isomerisierungsreaktionen [20]. Der Umsatz ist deshalb meist höher als bei kurzen Verweilzeiten. Die BSZ gewinnen folglich an Einfluss, resultierend in höheren Verzweigungsgraden der Produkte [165]. Andererseits ist damit einhergehend die Möglichkeit von Metathesereaktionen sowie die Bildung längerer Oligomere erhöht. Durch die Ablagerung letzterer geht mit fortschreitender Versuchsdauer die Deaktivierung des Katalysators einher. Bei sehr kurzen Verweilzeiten (entspricht einer hohen *WHSV*) und damit geringen Umsätzen ist es jedoch möglich, das Produktspektrum zu kurzkettigen Oligomeren zu verschieben und eine geringere Deaktivierungsrate des Katalysators zu erreichen [138].

Über der Reaktionsdauer ist allgemein festzustellen, dass der Katalysator mit der Zeit durch die Akkumulation schwerer Oligomere in den Poren und Kanälen als auch auf den Säurezentren, deaktiviert. Durch die fortschreitende Blockade der aktiven Zentren mit fortschreitender *ToS* sinkt der Umsatz der Edukte und daraus resultierend auch der Oligomerisierungsgrad. Da die BSZ nun auch nicht mehr für

Isomerisierungsreaktionen zur Verfügung stehen, geht zudem der Verzweigungsgrad der Produkte zurück. Je höher die Dichte und Stärke der aktiven Zentren ist, desto schneller kommt es zu besagter Katalysatordeaktivierung sowie den beschriebenen Konsequenzen [93]. Die Katalysatoreigenschaften spielen somit für die Deaktivierung des Katalysators eine wichtige Rolle. Ebenso nehmen die zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen Einfluss auf die Oligomerverteilung und damit die Langzeitstabilität des Katalysatorsystems. Die Nutzung langkettiger Olefine als Feed führt durch die Bildung entsprechend längerer Oligomere ebenso zu schnellerer Deaktivierung [172]. Hinsichtlich der Deaktivierungsrate ist nachgewiesen, dass sich nach einer anfänglich schnellen Deaktivierung ein pseudo-stationärer Zustand mit nahezu konstantem Umsatz einstellt [155, 171, 177]. Zudem ist keine weitere Zunahme des abgelagerten Koks in diesem Stadium festzustellen. Dies wird von Koninckx et al. auf die Sättigung der Mikroporen zurückgeführt, die danach nicht mehr an der Oligomerisierung teilnehmen und die Reaktion ausschließlich in den größeren Mesoporen der Katalysatoren stattfindet [93].

2.4.3 Großtechnische Co-Oligomerisierungsprozesse

Mobil Olefins to Gasoline and Distillate / Exxon Mobil (ZSM-5-Katalysator)

In den 1980er Jahren wurden der Mobil Olefins to Gasoline and Distillate (MOGD) Prozess von der Mobil Oil Corp. (heute ExxonMobil) entwickelt. Dieser kombiniert eine MtO-Stufe mit einer nachgeschalteten Co-Oligomerisierung des MtO-Produktgemisches. Ein Vorteil des MOGD-Prozesses im Vergleich zu einem MtG-Prozess, deren prozesstechnische Unterschiede zwischen MtO und MtG bereits in Kapitel 2.3.1 dargestellt wurden, besteht in der vergleichbaren Produktqualität des Benzins, bei gleichzeitiger emissionsmindernder Kraftstoffzusammensetzung. Beispielsweise sind keine partikelfördernden Aromaten und auch kein Durol, ein vierfach-methylierter C₁₀-Aromat mit hohem Schmelzpunkt ($T_{\text{Schmelz,Durol}} = 78 - 81 \text{ °C}$), darin enthalten [178]. Innerhalb des MOGD-Prozesses werden Olefine aus dem vorangehenden MtO-Prozess an einem sauren ZSM-5-Katalysator ($d_{\text{Pore}} = 5,5 \text{ Å}$) in mehreren in Reihe geschalteten adiabaten Reaktoren zu Benzin, Kerosin und Diesel umgesetzt. Der Prozess findet bei 190 – 375 °C und 4 – 100 bar statt [92, 179]. Durch Anpassung der Prozessbedingungen kann das Verhältnis von Benzin zu Destillat zwischen 0,2 und 100 variiert werden. In der Destillatfahrweise werden bei 190 bis 310 °C, 40 bis 100 bar und einer *WHSV* von 0,5 – 1 h⁻¹ bis zu 80 % langkettige Oligomere gebildet, bestehend aus 70 Vol.% Diesel und 30 Vol.% Kerosin [180]. Durch die Rückführung von kurzkettigen Oligomeren und deren erneute Oligomerisierung wird zudem die Ausbeute an Diesel und Kerosin erhöht. Jedoch ist die Ethenumsetzung in diesem Fall aufgrund niedriger Temperaturen eher gering, wohingegen in der Fahrweise für hohe Benzinausbeuten ($T = 285 - 375 \text{ °C}$, $p = 4 - 30 \text{ bar}$) der Ethenumsatz deutlich gesteigert werden kann [179].

Die nachfolgende Abbildung 2-8 gibt das Fließschema des MOGD-Prozesses wieder. Es werden gleichzeitig vier Festbettreaktoren betrieben. Einer davon wird jeweils regeneriert, während die anderen

drei in Betrieb sind. Um die Wärme der exothermen Reaktion abzuführen, werden nach den Reaktoren jeweils Zwischenkühler eingesetzt.

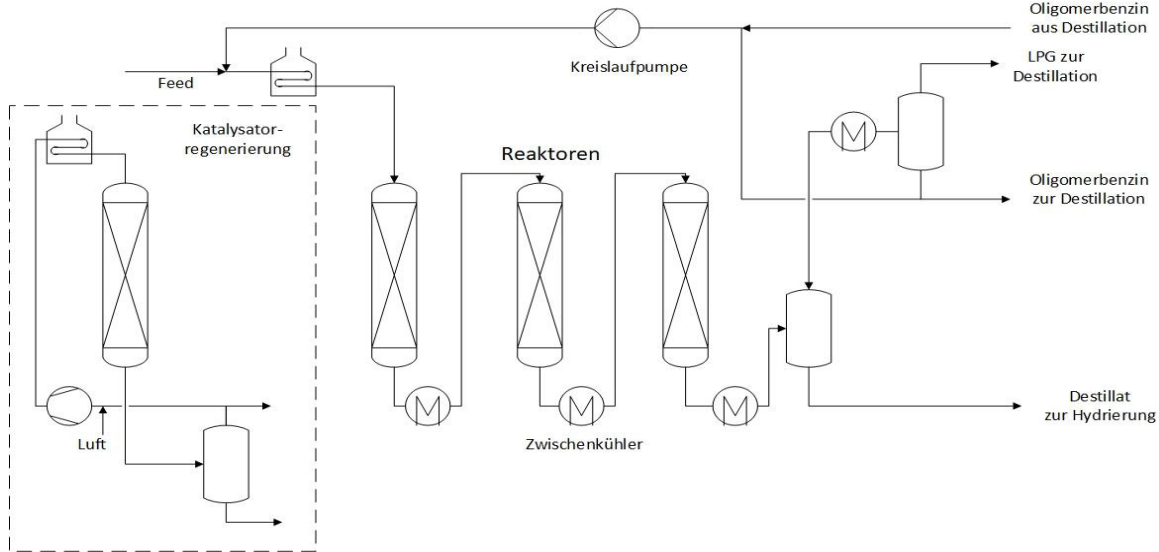


Abbildung 2-8: Fließbild der Oligomerisierungsstufen des MOGD-Prozesses von ExxonMobil [92].

In Tabelle 2-5 sind kraftstoffrelevante Kennzahlen sowie die Zusammensetzung nach Stoffgruppen der Benzin-, Kerosin- und Dieselfraktion angegeben. Kerosin und Diesel wurden zuvor mit Wasserstoff einem Hydrotreating unterzogen, das Benzin ist unbehandelt und weist deshalb einen hohen Olefinanteil auf [180].

Tabelle 2-5: Octan- bzw. Cetanzahlen und Zusammensetzung von Benzin, Kerosin und Diesel-Kraftstoff aus dem MOGD-Prozess [92, 179, 180].

Eigenschaft	Benzin	Kerosin	Diesel
relative Dichte* [-]	0,738	0,774	0,800
ROZ [-]	92		
MOZ [-]	79 - 85		
Cetanzahl [-]			52
Zusammensetzung			
Paraffine [Gew.%]	4	95	
Olefine [Gew.%]	94	1	
Aromaten [Gew.%]	2	5	

*Bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C

Polynaphtha / Axens IFP (Silica-Alumina-Katalysator)

Der vom Institute Français du Pétrol (heute Axens IFP) entwickelte Polynaphtha-Prozess nutzt C₃₋₅-Olefine als Edukte. Diese werden an einem Silica-Alumina Katalysator im gleichen Temperaturfenster wie der MOGD-Prozess und bei Drücken von 30 - 50 bar zu Oligomerbenzin und Gasöl umgesetzt. Um höhere Ausbeuten an längeren Oligomeren in Form von Gasöl zu erhalten, wird ein Teil der LPG-Fraktion sowie des Oligomerbenzins recycelt und erneut oligomerisiert. Anfallende Ablagerungen auf

den Katalysatoren können durch Zugabe eines Luft / Dampf-Gemisches abgebrannt und die Katalysatoren damit regeneriert werden [181]. Abbildung 2-9 zeigt das Fließbild des Polynaphthaprozesses und in Tabelle 2-6 sind Eigenschaften des entstehenden Benzin und Gasöls angegeben.

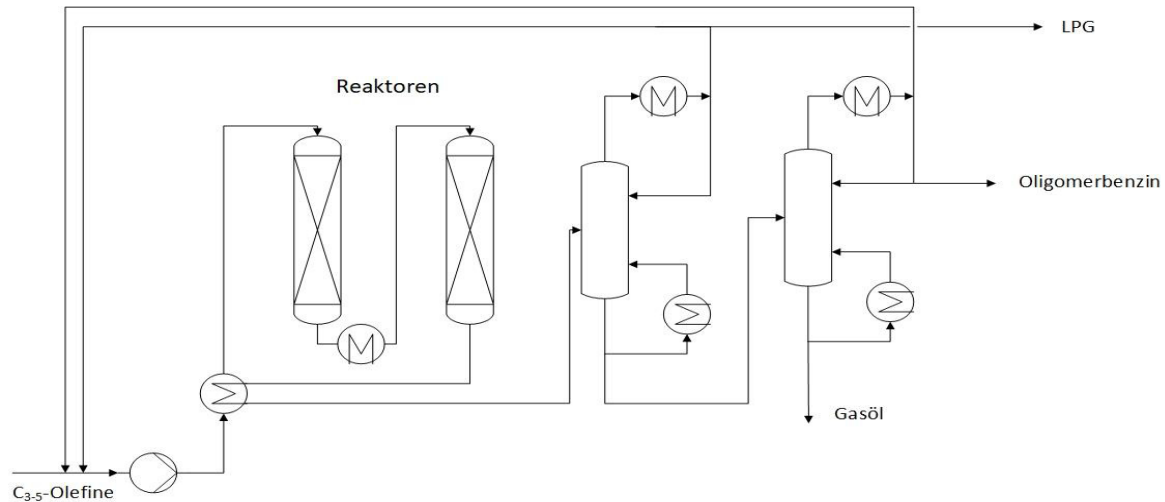


Abbildung 2-9: Fließbild des Polynaphtha-Verfahrens von Axens IFP [181].

Tabelle 2-6: Dichte, Octanzahl und Siedebereich der gebildeten Benzin- und Gasölfraction [181].

Eigenschaft	Benzin	Gasöl
relative Dichte d_4^{20*} [-]	0,74	0,81
ROZ [-]	95	
ASTM Destillation		
Siedebeginn [°C]	40	150
Siedeende [°C]	200	350

*Bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C und gemessen bei 20 °C

Mit dem selben Katalysator hat IFP Axens in deren Selectopol-Prozess die gezielte Umsetzung von iso-Buten aus einem C₄-Olefinmischung zu hochverzweigten C₈- und C₁₂-Oligomeren realisiert. Dieser Prozess stellt damit eine Alternative zur MTBE-Synthese bzw. eine Möglichkeit zur Umwandlung bestehender MTBE-Anlagen dar [182].

Catpoly / Honeywell UOP (geträgerte Phosphorsäure)

Der Catpoly-Prozess von Honeywell UOP entstand bereits in den 1930er Jahren. Dieser nutzt geträgerte Phosphorsäure (solid phosphoric acid, kurz SPA) als Katalysator und wird bei vergleichbaren Betriebsfenstern wie der Polynaphtha-Prozess gefahren. Allerdings erfolgt die Umsetzung der C₃- und C₄-Olefine in einem Hordenreaktor und nicht in mehreren nacheinander geschalteten Festbettektoren [183]. Leichte Olefine werden für eine weitere Oligomerisierung zu höheren Oligomeren rückgeführt, sodass neben Benzin auch Flugbenzin hergestellt werden kann. In Abbildung 2-10 ist das Fließschema

des Prozesses gezeigt [183], in Tabelle 2-7 sind die Eigenschaften der Produkte in Abhängigkeit der Edukt-Olefine angegeben.

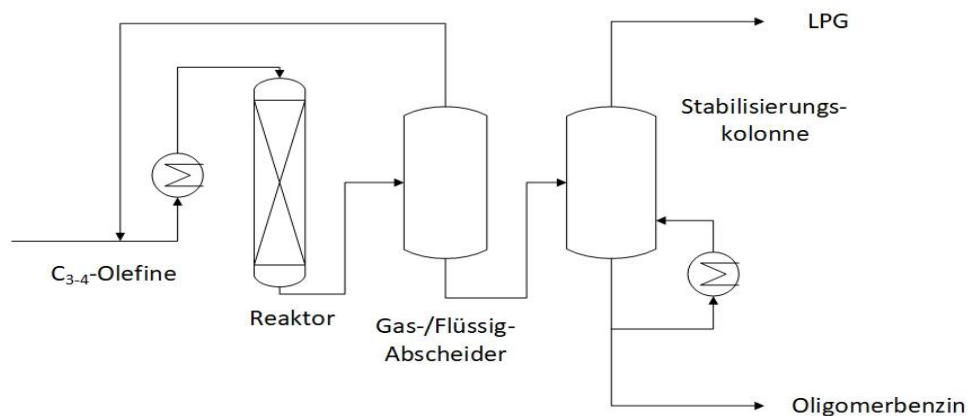


Abbildung 2-10: Fließbild des Catpoly-Prozesses von Honeywell UOP [183].

Tabelle 2-7: Eigenschaften der Oligomerbenzine des Catpoly-Prozesses in Abhängigkeit der Edukte.

Eigenschaft	Edukte	
	C ₃₊₄	C ₄
relative Dichte* [-]	0,739	0,738
ROZ [-]	95,5	99
MOZ [-]	82	83
ASTM Destillation		
10 Vol. %	100	100
50 Vol. %	125	120
90 Vol. %	190	180

*Bezogen auf die Dichte von Wasser bei 4 °C

Neben dem Catpoly-Prozess hat Honeywell UOP seit 2023 die eFinishing-Technologie im Portfolio, wobei aus Methanol gezielt SAF hergestellt wird. HIF Global möchte dieses Verfahren nutzen, um in den USA im Jahr 2030 11.000 bbl pro Tag an SAF herzustellen. Die zu dieser Technologie bisher verfügbaren Informationen sind in Anhang A.2 dargelegt [184].

Zusammenfassend sind in Tabelle 2-8 die zuvor beschriebenen (Co-)Oligomerisierungsprozesse bezüglich ihren Reaktionsbedingungen und verschiedener Prozesskennzahlen nochmals gegenübergestellt.

Tabelle 2-8: Übersicht der Prozesse MOGD, Polynaphtha und Catpoly bzgl. Reaktionsbedingungen und -führung

Prozess	Katalysator	T [°C]	p [bar]	$LHSV$ [h ⁻¹]	$Y_{\text{Kraftstoff}}$ [%]	Reaktor- typ
MOGD [92]	ZSM-5	190 – 375	4 - 100	1 - 2	> 90	Festbett- reaktoren
Polynaphtha [181]	Silica- Alumina	150 - 200	30 - 50	0,3 - 0,5	95 - 98	Festbett- reaktor
Catpoly [183]	SPA	180 - 200	30 - 40	0,5 - 1	90 - 95	Horden- reaktor

Weitere Oligomerisierungsprozesse

PetroSA und Lurgi entwickelten den „Conversion of olefins to distillate“-Prozess (COD), um Olefine ab C₃ aus einer Fischer-Tropsch-Anlage zu oligomerisieren [179]. Dabei werden an Zeolithen bei 150 – 360 °C, 55 bar und einer $WHSV$ von 0,2 – 6 h⁻¹ die Olefine nahezu vollständig umgesetzt. Die Selektivität zu Destillat beträgt dabei maximal 78 %, bei einem Minimum an Benzin von $S_{\text{Benzin}} = 19$ %. Im Produktgemisch sind neben Olefinen auch Cycloolefine und Monoaromaten enthalten. Letztere liegen in der Dieselfraktion mit bis zu 10,1 Vol.% vor. Neben der Ringbildung, kommt es durch Hydridtransfer auch zur Bildung von Paraffinen [179].

Neben den Prozessen, die einen einzelnen Katalysator nutzen, wurde von Synfuels International deren 2-stufiger Gas-To-Liquid-Prozess zur Oligomerisierung von Ethen entwickelt. In der ersten Stufe kommt dafür ein ZSM-5-Zeolith mit Nickel als Katalysator zum Einsatz. In der zweiten Stufe wird reiner ZSM-5 eingesetzt. Die Reaktion erfolgt dabei bei 315 – 430 °C und unter 35 bar. Das Produkt besteht hauptsächlich aus C₆-C₁₁ Oligomeren, mit geringen Anteilen an C₄ und C₅. Aufgrund des ZSM-5-Zeolithen kommt es jedoch auch zur Bildung von Aromaten mit Anteilen von 25 – 40 % [185, 186].

Neben den heterogenen Verfahren gibt es auch homogene Prozesse zur Oligomerisierung von Olefinen, wie bspw. den Dimersol-Prozess vom IFP. Dabei findet die Reaktion an organischen Salzen statt. Weitere Prozesse wurden beispielsweise von Chevron und Shell kommerzialisiert, jedoch ist der Verzweigungsgrad meist sehr gering, da primär 1-Olefine synthetisiert werden [187, 188]. Aufgrund des höheren Bedarfs an Katalysatoren, sind homogene Verfahren unwirtschaftlicher als heterogene Verfahren, weshalb der Fokus dieser Arbeit auf letzteren liegen.

2.4.4 Alcohol-to-Jet Verfahren

Die folgenden Alcohol-to-Jet-Verfahren, kurz: AtJ, basieren alle auf fermentativ erzeugten Alkoholen, welche mittels Dehydratisierung zu Olefinen und anschließender Oligomerisierung zu Kerosin umgesetzt werden. In Abbildung 2-11 ist die Verteilung der iso-Paraffine für verschiedene AtJ-Prozesse dargestellt. Aus den charakteristischen Kettenlängenverteilungen kann auf die eingesetzten Alkohole rückgeschlossen werden. Verfahren die auf Ethanol und iso-Butanol basieren sind bereits nach ASTM zertifiziert [27].

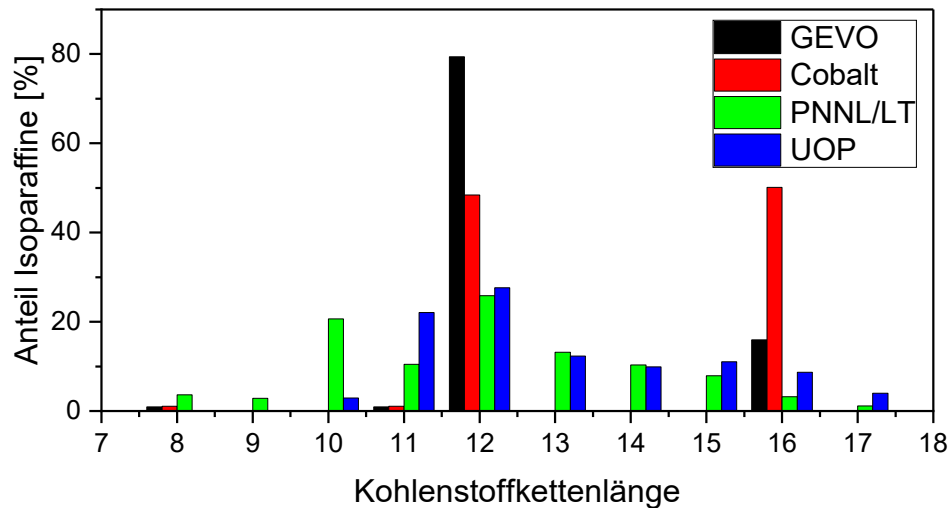


Abbildung 2-11: Anteile der Isoparaffine von C₈₋₁₈ im Produkt verschiedener AtJ-Prozesse (Darstellung angepasst aus [189]).

Im Folgenden werden beispielhaft die beiden Prozesse von GEVO Inc. und LanzaJet, die im Demonstrationsmaßstab bereits realisiert sind, genauer erläutert und deren Reaktionsführung betrachtet. Anlagen im großtechnischen Maßstab sind derzeit noch nicht in Betrieb [190].

GEVO Inc.

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, nutzt Gevo Inc. iso-Butanol als Edukt für deren AtJ-Prozess. Nach dessen Dehydratisierung zu iso-Buten und der Abtrennung des Wassers erfolgt die Oligomerisierung an dem sauren Ionenaustauscherharz Amberlyst-35 [191]. Dabei ist die Temperatur im Reaktor für die entstehende Produktfraktion entscheidend. Bei 60 – 80 °C wird die Dimerisierung zu iso-Octen bevorzugt. Bei 100 – 110 °C läuft die Tri- und Tertramerisierung zu C₁₂- und C₁₆-Olefinen, also der Kerosinfraktion, bevorzugt ab. Folglich entstehen fast ausschließlich Olefine mit Kettenlängen, die einem Vielfachen von iso-Buten (C₈, C₁₂, C₁₆) entsprechen. Höhere Temperaturen sind zu vermeiden, da sich der Katalysator ab 130 °C zersetzt [192]. Nachfolgend ist das Prozessfließbild in Abbildung 2-12 dargestellt. Alternativ greift GEVO Inc. für die Oligomerisierung von Ethanol auf die Polynaphtha-Technologie von Axens zurück [193].

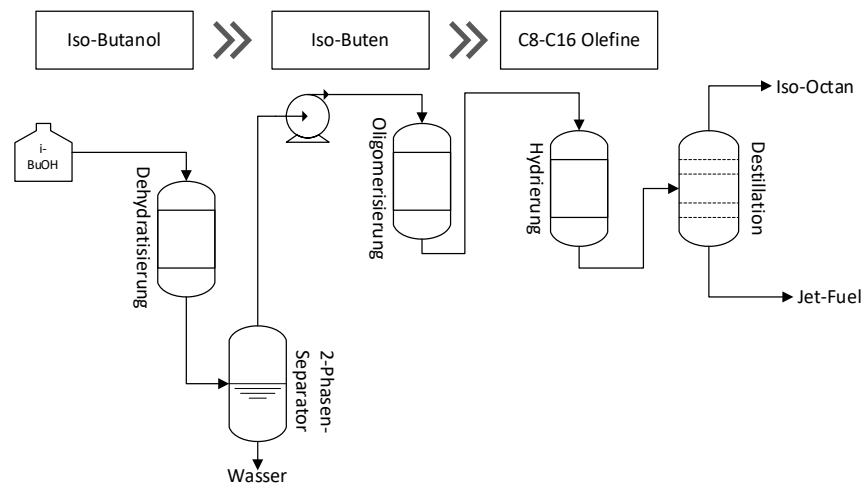


Abbildung 2-12: Fließbild des AtJ-Prozesses von GEVO angepasst aus [194].

LanzaJet

Im Gegensatz zu Gevo nutzt LanzaJet Ethanol aus einer Syngasfermentation als Grundstoff für deren AtJ-Prozess. Dieses wird zu Ethen dehydratisiert und anschließend in einer 2-stufigen Oligomerisierung zu Jet-Fuel umgesetzt. Der Prozess wurde von LanzaTech zusammen mit dem Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) entwickelt, basiert auf dem im vorangegangenen Kapitel erwähnten GTL-Prozess von Synfuels International und resultierte in der Firmengründung von LanzaJet.

Im ersten Oligomerisierungsschritt wird ein Ni-Katalysator, geträgert auf einem Silica-Alumina, eingesetzt. Bei 80 – 160 °C, bis zu 35 bar und einer *WHSV* kleiner 5 h⁻¹ erfolgt eine Di- und Trimerisierung zu Butenen und Hexen. In der zweiten Stufe wird das Produkt der ersten Stufe erneut di- und trimerisiert. Als Katalysator kommt dafür ein ZSM-5-Zeolith bei 200 – 280 °C, Drücken unter 35 bar und einer *WHSV* kleiner 10 h⁻¹ zum Einsatz. Anschließend werden leichte Moleküle abgetrennt und teils wieder zurückgeführt. Langkettigere Moleküle werden hydriert und anschließend destillativ aufgetrennt [195]. In Abbildung 2-13 ist das Fließbild des gesamten Prozesses dargestellt.

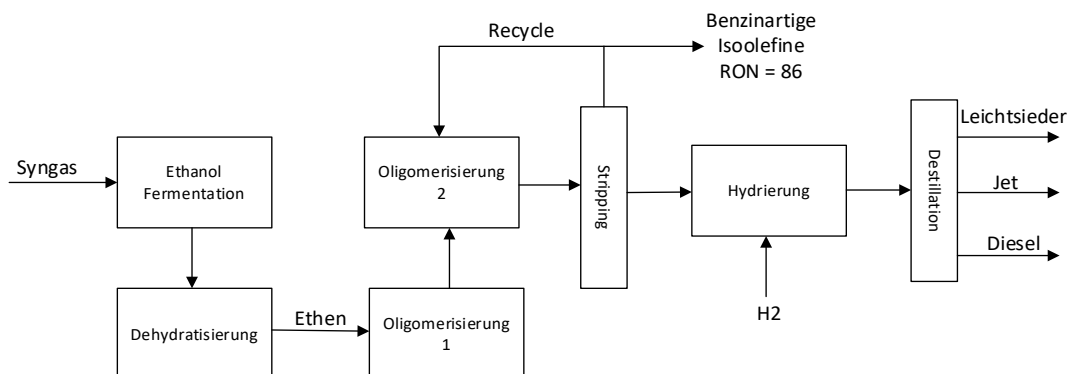


Abbildung 2-13: Grundfließbild des AtJ-Verfahrens von LanzaJet (angepasst aus [196]).

Im Vergleich zu Synfuels International beträgt der maximale Anteil an Aromaten nur 4 % und fällt damit deutlich geringer aus [197]. Gegenüber Gevo liegt ein breiter verteiltes Produktspektrum vor, da der Aufbau des Oligomerproduktes ausgehend von Ethen vollzogen wird. Daraus können beispielsweise auch Moleküle mit Kohlenstoffkettenlängen von C_{10} oder C_{14} entstehen, wie aus Abbildung 2-11 zu entnehmen ist.

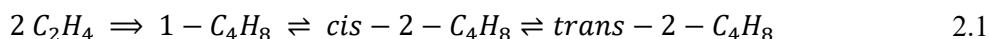
Weitere Alcohol-to-Jet Prozesse, wie bspw. von Honeywell UOP oder Cobalt Technologies, deren Produktverteilung ebenfalls in Abbildung 2-11 dargestellt sind, sind in Anhang A.2 zusammen mit weiteren Verfahren wie bspw. von Honeywell UOP oder Topsoe erläutert.

2.4.5 Verfahren zur Synthese von hochverzweigten Blendingkomponenten

Die Herstellung hochverzweigter Moleküle für das Blending zu Benzin und Kerosin ist über die iso-Buten-Oligomerisierung möglich. Dessen Dimer iso-Octan und Trimer iso-Dodecan tragen mit einer *ROZ* von 100 zu einer hohen Klopffestigkeit von Benzin bei. Zudem kann das Blending von Kerosin mit iso-Dodecan und dem iso-Buten-Tetramer iso-Hexadecan zur Verbesserung der Kälteeigenschaften des Kerosins beitragen. Für die Herstellung der besagten Moleküle wird iso-Buten aus Ausgangsstoff benötigt. Mit dem Hintergrund der Synthese von aromatenfreien Kraftstoffen aus Methanol, ist eine Maximierung der iso-Buten-Ausbeute mit Umwandlungsverfahren der C_{2-4} -Olefine des MtO-Produktes verbunden. Butene werden dafür durch Isomerisierungsreaktionen zu iso-Buten umgesetzt. Die Synthese von iso-Buten aus Ethen umfasst zwei Prozessschritte, zunächst dessen Dimerisierung zu Butenen und anschließend deren Isomerisierung zu iso-Buten. Die Abbildung 2-14 stellt das gesamte Verfahren zu hochverzweigten Kraftstoffkomponenten ausgehend von Ethen dar, wobei die einzelnen Prozessschritte nachfolgend näher erläutert werden. Die Synthese von iso-Buten aus Propen erfordert zusätzlich dessen Metathese zu Ethen und 2-Butenen. Diese Reaktion ist von Phillips in deren Triolefin-Prozess patentiert [198].

Ethen-Dimerisierung zu linearen Butenen

Die exotherme Dimerisierung von Ethen zu 1- und 2-Butenen läuft nach Gleichung 2.1 ab.



Großtechnisch realisiert wurde der Herstellungsprozess von Buten aus Ethen in der homogenen Phase von den Unternehmen SABIC & IFP, Phillips Petroleum Co., Dow Chemical Co. und Linde & SABIC. Bei den homogen katalysierten Prozessen werden organische Lösungsmittel und Katalysatoren, die Metallkomplexe, wie z.B. Titan, Zirkon, Nickel, Eisen oder Kobalt enthalten, verwendet [199]. In Tabelle 2-9 sind kommerzielle Prozesse zusammengefasst.

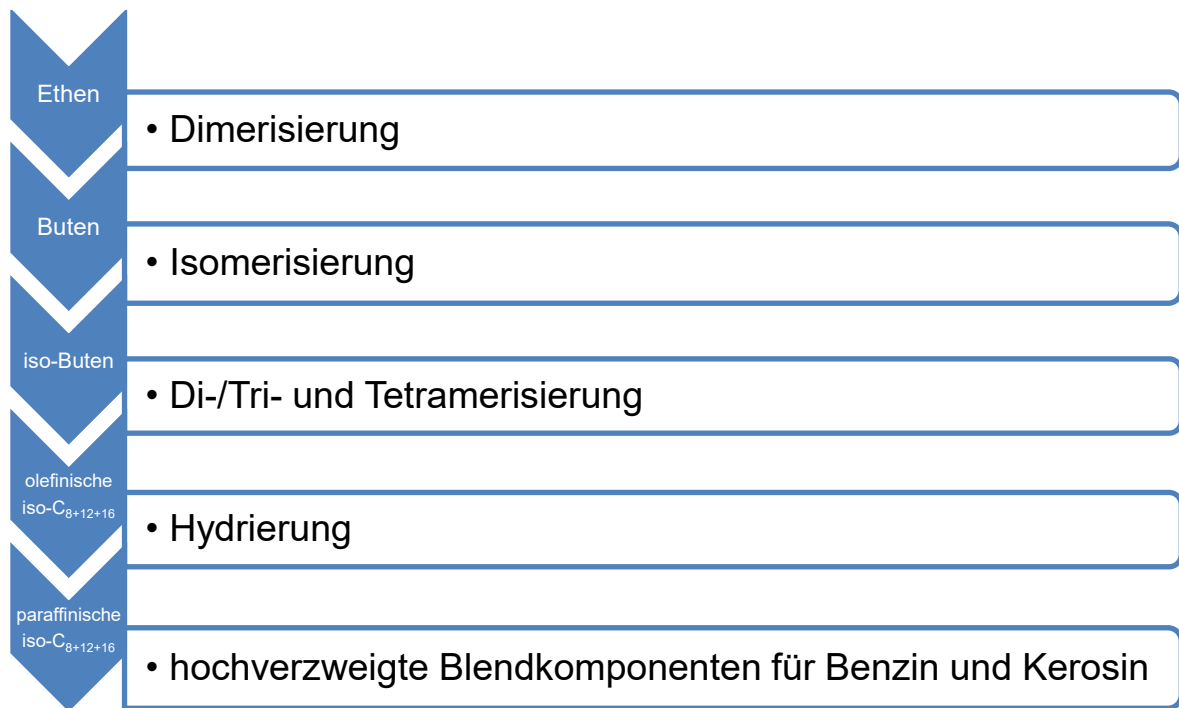


Abbildung 2-14: Verfahren zur Herstellung von hochverzweigten Blendkomponenten aus Ethen.

Tabelle 2-9: Übersicht zu kommerziellen, homogen katalysierten Ethen-Dimerisierungsprozessen.

Unternehmen	Prozess	Katalysatorsystem	Quellen
SABIC & IFP	AlphaButol-Prozess	Titan basierter Katalysator	[200–202]
Phillips Petroleum Co.	Philips-Prozess	Nickel basierter Katalysator	[200, 203]
Dow Chemical Co.	Dow-Prozess	Triethylaluminium Katalysator	[200, 204]
Linde & SABIC	α -SABLIN [®] -Prozess	Zr(IV)carboxylat Katalysator	[204]

Homogen katalysierte Reaktionen benötigen größere Mengen an Katalysatoren und Lösungsmitteln, welche nach einer Reaktion aus wirtschaftlichen Gründen zunächst recycelt werden müssen. Daraus resultiert ein Nachteil gegenüber heterogen katalysierten Prozessen [205, 206], welche zudem eine höhere Robustheit als homogene Katalysatoren aufweisen [207]. Im Gegenzug zeigen heterogene Katalysatoren jedoch eine etwas geringere Selektivität und niedrigere Umsetzung des Ethens [205]. Für die Ethen-Dimerisierung genutzte heterogene Katalysatoren sind in der folgenden Tabelle 2-10 abgebildet.

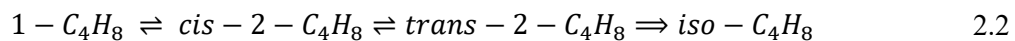
Die Möglichkeiten der Synthese von iso-Buten aus Ethen wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls experimentell untersucht, sowie techno-ökonomisch bewertet. Die Ergebnisse sind in Anhang B.1.4 dargestellt.

Tabelle 2-10: Heterogen katalysierte Ethen-Dimerisierungsprozesse und deren Prozessbedingungen.

Katalysator	X_{Ethen} [Mol.%]	S_{Butene} [Mol.%]	Y_{Butene} [Mol.%]	T [°C]	p [bar]	Quellen
NU-1000-(bpy)-NiCl ₂	95 - 66	98 - 100	93,1 - 66	24	-	[208]
Ni/H-ZSM-5	90,7	77,6	70,38	150	10	[209]
Ni-SBA-15	91	58	52,78	150	30	[210]
Ni/Al-MCM-41	95,2	45,6	43,41	200	10	[209]
Ni(1,7)-Beta	26,9	72,3	19,45	120	35	[155]

Buten-Isomerisierung zu iso-Buten

Die anschließende Buten-Isomerisierung der 1- und 2-Butene zu iso-Buten ist in Gleichung 2.2 dargestellt.



Für die Isomerisierung von linearen Butenen zu iso-Buten werden bspw. Aluminiumoxide [211–213], Zeolithe, wie Ferrierit (FER) [214–216] oder MCM-22 [217] sowie Silicaaluminophosphate [218, 219]. Kommerziell durchgesetzt hat sich der Ferrierit-Katalysator, der sich durch seine selektive Porenstruktur und –größe als auch hohe Kohlenstoffverträglichkeit und damit lange Lebensdauer auszeichnet [220]. Die Isomerisierung findet üblicherweise bei Temperaturen von über 300 °C und atmosphärischem Druck statt, wie in der nachfolgenden Tabelle 2-11 anhand verschiedener Beispiele ersichtlich wird.

Tabelle 2-11: Buten-Isomerisierungskatalysatoren und typische Prozessbedingungen.

Katalysator	X_{Butene} [Mol.%]	$S_{\text{iso-Buten}}$ [Mol.%]	$Y_{\text{iso-Buten}}$ [Mol.%]	T [°C]	p [bar]	Quellen
FER59	50,80	91,50	46,5	350	1	[221]
Fe28R-ZSM-22	50,00	90,00	45,00	350	1	[222]
MnAPO4-11	46,00	91,30	42,00	400	1	[223]
ZSM-22	-	-	39,50	420	1	[214]
AW773	83,71	46,8	39,18	175	1	[224]

Entscheidend für die Umsetzung zu iso-Buten sind dabei die sauren Zentren des Katalysators. Die Säurestärke, der Säuretyp (Brønsted oder Lewis) sowie die Lage und die Verteilung der aktiven Zentren spielen dabei eine wichtige Rolle [213, 225–227]. Für hohe Ausbeuten an iso-Buten werden BSZ mit mittlerer Azidität benötigt [227]. Die Buten-Umsetzung nimmt zunächst mit steigender Anzahl an BSZ stark zu und flacht daraufhin mit weiter zunehmender Anzahl wieder ab. Im Vergleich dazu, nimmt die iso-Buten-Ausbeute mit steigender Anzahl an BSZ konstant zu und ist proportional zu der Anzahl dieser

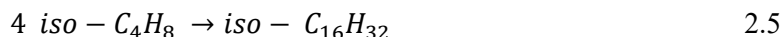
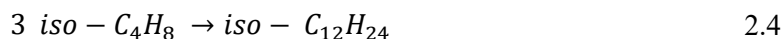
Säurezentren. Die Bildung von Nebenprodukten (hauptsächlich Propen und Pentene) ist auf Crackreaktionen zurückzuführen und ist abhängig von den LSZ und BSZ. Ein Anstieg von LSZ fördert die Bildung von Nebenprodukten, das Maximum wird erreicht, wenn aufgrund von Dehydroxylierungsreaktionen nur noch die Hälfte der ursprünglichen Anzahl an BSZ vorhanden ist [228]. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von LSZ oder stärkeren BSZ kommt es verstärkt zu Oligomerisierungs- und Crack-Reaktionen [229]. Die Anzahl an LSZ sowie BSZ kann z.B. bei einem NH_4^+ -getauschten Ferrierit durch die Kalzinierungstemperatur beeinflusst werden. Mit steigender Kalzinierungstemperatur nimmt die Konzentration an LSZ zu, sowie die Konzentration an BSZ ab [227, 228, 230–232].

Die Isomerisierung der Butene beruht auf verschiedenen Reaktionsmechanismen, die in monomolekular, bimolekular und pseudohomogen eingeteilt werden. Die monomolekularen und bimolekularen Isomerisierungsvarianten stellen die Hauptmechanismen dar, die im Weiteren näher erläutert werden. Bei der monomolekularen Buten-Isomerisierung wird ein sehr instabiles primäres Carbeniumion als Zwischenprodukt benötigt, damit iso-Buten gebildet wird [233]. Dieser Mechanismus benötigt ein BSZ mithilfe dessen sich am zweiten Kohlenstoffatom des 1-Butens ein stabileres, sekundäres Butyl-Carbeniumion bildet. Für die Bildung von iso-Buten muss eine Umlagerung der Doppelbindung stattfinden, bei der eine Methylgruppe mit dem Carbeniumion die Stellen tauscht. Dadurch entsteht zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom eine Doppelbindung, die zu iso-Buten als Produkt führt. In Anhang A.3 ist dieser Mechanismus anhand eines Schemas anschaulich dargestellt.

Mit steigendem Reaktandendruck verschiebt sich der Reaktionsmechanismus der Isomerisierung von einem monomolekularen zu einem bimolekularen Mechanismus und ist somit für eine schnellere Skelettisomerisierung verantwortlich [234, 235]. Der bimolekulare Mechanismus beinhaltet drei aufeinanderfolgende Reaktionsschritte. Zunächst erfolgt eine Dimerisierung der Butene zu einfach oder zweifach verzweigten Octenen, diese werden zu dreifachverzweigten Octenen skelettisomerisiert und zuletzt gecrackt. Bei der Skelettisomerisierung ist die Kohlenstoffablagerung am Katalysator unvermeidlich. Kohlenstoffablagerungen haben Vor- und Nachteile, abhängig von der gebildeten Menge an abgelagertem Kohlenstoff. Eine geringe Kohlenstoffablagerung erhöht die Selektivität zu iso-Buten. Im Gegensatz dazu führt eine zu hohe Kohlenstoffablagerung am Katalysator zu dessen Deaktivierung [236–239]. Durch das erforderliche Cracken der Octene entstehen neben iso-Buten ebenso Propen, sowie Pentene. Die Selektivität der Buten-Isomerisierung wird folglich reduziert.

Iso-Buten-Oligomerisierung

Die Oligomerisierung von iso-Buten zu dessen Di-, Tri- und Tetramer ist in den nachfolgenden Reaktionsgleichungen dargestellt [240].



Durch die Dimerisierung von iso-Buten lässt sich iso-Octen bzw. nach anschließender Hydrierung iso-Octan herstellen. Konventionell wird letzteres mittels Alkylierung von iso-Buten mit iso-Butan synthetisiert [241]. Für die Dimerisierung von iso-Buten zu iso-Octen wird der von Neste entwickelte NExOCTANE-Prozess großtechnisch eingesetzt [242]. Als Katalysator kommen dabei stark saure Ionenaustauschharze wie Amberlyst oder Lewatit zum Einsatz [243]. Bei Temperaturen von 40 – 100 °C und 16 bar Druck wird die Bildung von Tri- und Tetrameren sowie die Zersetzung der Harze vermieden. Durch die Anwesenheit von polaren Molekülen wie Wasser, Methanol oder Tert-butyl-Alkoholen (TBA) sinkt die Bildung von Tri- und Tetrameren auf ein Minimum durch die Erhöhung der Selektivität zu iso-Octen. Zudem senken polare Moleküle die Aktivität der Harze, wodurch die stark exotherme Reaktion besser zu kontrollieren ist [244, 245].

Honeywell UOP nutzt deren InAlk-Prozess für die Umsetzung des iso-Butens an geträgerter Phosphorsäure [115, 240, 246]. Bei 100 – 140 °C und Drücken bis 25 bar bzw. 180 °C und 1 bar ist ein annähernd vollständiger Umsatz des iso-Butens möglich [99].

Die Firma Axens hat sowohl homogene (Dimersol), als auch heterogen katalysierte Verfahren (Polynaphtha und Selectopol) für die Umsetzung von Olefinen entwickelt [182, 247]. Deren Selectopol-Prozess wird explizit für die iso-Buten-Oligomerisierung zu hoch-octanigen Kraftstoffen empfohlen. GEVO Inc. nutzt die Technologien von Axens für die Herstellung von biobasiertem iso-Dodecan als Flugtreibstoff nachgeschaltet an deren iso-Butanol-Fermentation und dessen Dehydratisierung [248].

Nachfolgend sind in Tabelle 2-12 einige kommerzielle Prozesse aufgeführt. Großtechnisch werden für die iso-Buten-Oligomerisierung meist saure Ionenaustauschharze eingesetzt und Additive wie TBA hinzugegeben, um die Ausbeute zu erhöhen.

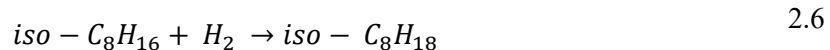
Tabelle 2-12: Kommerzielle iso-Buten-Oligomerisierungsprozesse.

Unternehmen	Technologie / Prozess	Katalysator	Quellen
Neste	NExOCTANE	Saures Harz	[242, 244]
Honeywell UOP Products	InAlk	Feste Phosphorsäure	[115, 244, 249]
Axens	Dimersol Polynaphta/Selectopol	Nickel-Komplex Silica-Alumina	[244, 247]
CDTech	CDIsoether	Saures Harz	[244, 250]
Lyondell	Alkylate 100	Saures Harz	[244, 251]

Es wurden bereits eine Reihe weiterer Katalysatoren für die iso-Buten-Oligomerisierung untersucht. Neben den genannten Ionenaustauschharzen wie Amberlyst oder Dowex [97, 244, 251–253], wurden ebenso Zeolithe [126, 254, 255], metall-organische Frameworks [108], saure Tonerden [98], Heteropolysäuren [124] und Alumina-Katalysatoren [256] untersucht. Zusätzlich wurden Trägermaterialien modifiziert mit Chlor [127, 257], Eisen [128] oder Nickel [256, 258, 259] getestet.

Hydrierung zu iso-Octan

Die Hydrierung der Oligomere stellt für den untersuchten Prozess der iso-Octan-Herstellung den vierten und letzten Prozessschritt dar und läuft nach folgender Gleichung ab.



Dabei wird das zuvor hergestellte iso-Octen aus der Dimerisierung zu iso-Octan hydriert. Dies findet üblicherweise in einem Dreiphasenreaktor statt, da das iso-Octen flüssig vorliegt, der verwendete Katalysator fest ist und Wasserstoff im gasförmigen Zustand zugeführt wird. Im Allgemeinen eignen sich als Hydrierkatalysatoren Ni/Al₂O₃ [260], Pd/γ-Al₂O₃ [261], Pt/Al₂O₃ [262], sowie Co/SiO₂ [263]. Die Prozessbedingungen liegen dabei in einem Temperaturbereich von 35 – 130 °C und einem Druckbereich von 9,5 – 40 bar. Im NExOCTANE-Prozess wird der Hydrierungsprozess in einem Riesebettreaktor durchgeführt, der bei einem Druck von 30 bar und einer Temperatur von 57 °C stattfindet [246, 264].

Die Kombination der Prozessschritte der Dimerisierung von iso-Buten zu iso-Octen und der anschließenden Hydrierung von iso-Octen zu iso-Octan, also die direkte Herstellung von iso-Octan aus iso-Buten, ist ebenfalls realisierbar. Dafür wird auf eine katalytische Destillation zurückgegriffen, bei der die Destillationskolonne in zwei aktive katalytische Zonen eingeteilt wird. In der ersten Zone läuft der Prozess der Dimerisierung ab und in der nachgeschalteten, zweiten Zone die Hydrierung. Die katalytische Destillation bietet dabei den Vorteil der Steigerung der energetischen Effizienz bei gleichzeitiger Reduktion von Treibhausgasemissionen [246].

Herstellung von iso-Buten aus Ethanol

Das für hochverzweigte Blendingkomponenten wichtige iso-Buten lässt sich in einem mehrstufigen Prozess auch aus Ethanol synthetisieren. Dabei wird letzteres zunächst zu Ethen dehydratisiert, ehe anschließend die zuvor beschriebene Prozesskette der Dimerisierung und Isomerisierung stattfindet. Wie in Tabelle 2-13 dargelegt liegt der energetische Gesamtwirkungsgrad η_e dieses Verfahrens zwischen 56 – 71 %.

Tabelle 2-13: Wirkungsgrade der Prozesskette von Ethanol zu iso-Buten.

Prozess	energetischer Wirkungsgrad η_e	Quellen
Dehydratisierung	94 %	[265]
Dimerisierung	70 – 90 %	[20, 149, 153, 154, 208]
Isomerisierung	85 %	[221]
Gesamtverfahren	56 – 71 %	

Alternativ zu diesem mehrstufigen Prozess ist auch eine direkte Umwandlung von Ethanol zu iso-Buten an einem Zink-Zirkon-Oxid-Katalysator möglich. Somit lassen sich die Prozesse der Dehydratisierung von Ethanol, der Dimerisierung zu Butenen und deren Isomerisierung in einem Prozess kombinieren. Bei Temperaturen von 450 °C und einem Druck von 1 bar werden bei vollständigem Umsatz des Ethanols Ausbeuten von über 80 % an iso-Buten erzielt [266]. In diesem Fall benötigt die Reaktion Wasser als Co-Feed damit sie über Zwischenprodukte wie Acetaldehyd und Aceton zu iso-Buten abläuft. Das ZnO im Katalysator reduziert die Säurestärke der Lewis- und Brønsted-Zentren des ZrO₂ und erhöht damit die Basizität. Dadurch werden unerwünschte Nebenreaktionen wie die Dehydratisierung von Ethanol und die Polymerisierung von Aceton unterdrückt. Die Dehydrierung des Ethanols zu Acetaldehyd und dessen Umwandlung zu Aceton über Aldol-Kondensationen und Dehydrierungen wird durch die basischen Zentren gefördert. Die Brønsted-Zentren sind für die abschließende säure-katalysierte Umwandlung von Aceton zu iso-Buten entscheidend [266].

Neben dem Produkt iso-Buten lässt sich mit Ag-ZrO₂/SiO₂-Katalysatoren die direkte Umsetzung von Ethanol zu einer butenreichen (1-, 2-Butene und Butadien) Olefinmischung bei Umsätzen von 99 % und einer Selektivität von 88 % durchführen. Durch eine Einspeisung von Wasserstoff kann das Verhältnis von Butenen zu Butadien reguliert werden [267].

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird zunächst die bestehende Infrastruktur zur Oligomerisierung von Olefinen vorgestellt. Dafür werden die einzelnen Segmente der Laboranlage sowie die nachfolgende analytische Aufarbeitung der Produkte beschrieben, ehe auf die eingesetzten Katalysatoren, deren Präparation und Charakterisierung eingegangen wird. Abschließend wird der Ablauf eines typischen Oligomerisierungsexperimentes dargelegt und die zugehörige Versuchsauswertung erläutert.

3.1 Laboranlage zu Co-Oligomerisierung von C₂₋₄ Olefinen und Analytik

Die verwendete Anlage zur Co-Oligomerisierung von Olefinen ist im Labormaßstab aufgebaut und ist in der Lage mehrere Hundert Milliliter an flüssigen Produkten pro Tag zu erzeugen. In Abbildung 3-1 ist das zugehörige R&I-Fließbild abgebildet. Nachfolgend werden die verschiedenen Bereiche der Anlage detailliert beschrieben, beginnend bei der Olefindosierung. Darüber hinaus wird der Aufbau des Festbettreaktors und des Kühlsystems sowie der Hydrierapparatur und der Produktanalytik dargelegt.

Olefindosierung

Die Dosierung des Inertgases Argon erfolgt über Durchflussregler der Firma Bronkhorst deren Regelprinzip auf einem thermischen Messverfahren beruht. Ethen (99,9 %, Air Liquide) wird ebenfalls über einen thermischen Massendurchflussmesser (Bronkhorst) dosiert, dieser ist jedoch an ein mit einem pneumatischen Membranantrieb ausgerüstetes Regelventil gekoppelt (Badger Meter). Zur Vermeidung einer möglichen Kondensation des Ethens durch die Entspannung wird das Ventil beheizt. Eine regelmäßige Prüfung der Dosiereinheit wird mittels eines Trommelgaszählers (Ritter) durchgeführt.

Die Dosierung der Flüssiggase Propen und Buten erfolgt in der flüssigen Phase. Diese liegen in den Gasflaschen bei Dampfdruck vor, d.h. bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C im Fall von Propen bei $p_s = 10,2$ bar und 1-Buten bei $p_s = 2,54$ bar. Eine Kompression der Flüssigkeiten zu höheren Drücken ist einfacher durchzuführen wie für gasförmige Edukte, da bei Flüssiggasen stets die Gefahr von Kavitation droht. Dies ist um jeden Preis zu verhindern um Schäden an Kompressoren oder Pumpen zu vermeiden. Propen (99,5 %, Air Liquide) wird aus einer 33 kg Gasflasche über ein Steigrohr flüssig entnommen. Für 1-Buten (99,4 %, Air Liquide) und iso-Buten (99,5 %, Air Liquide) wird jeweils eine 10 l Gasflasche eingesetzt. Um die Butene daraus flüssig zu entnehmen, wurden diese kopfüber aufgestellt.

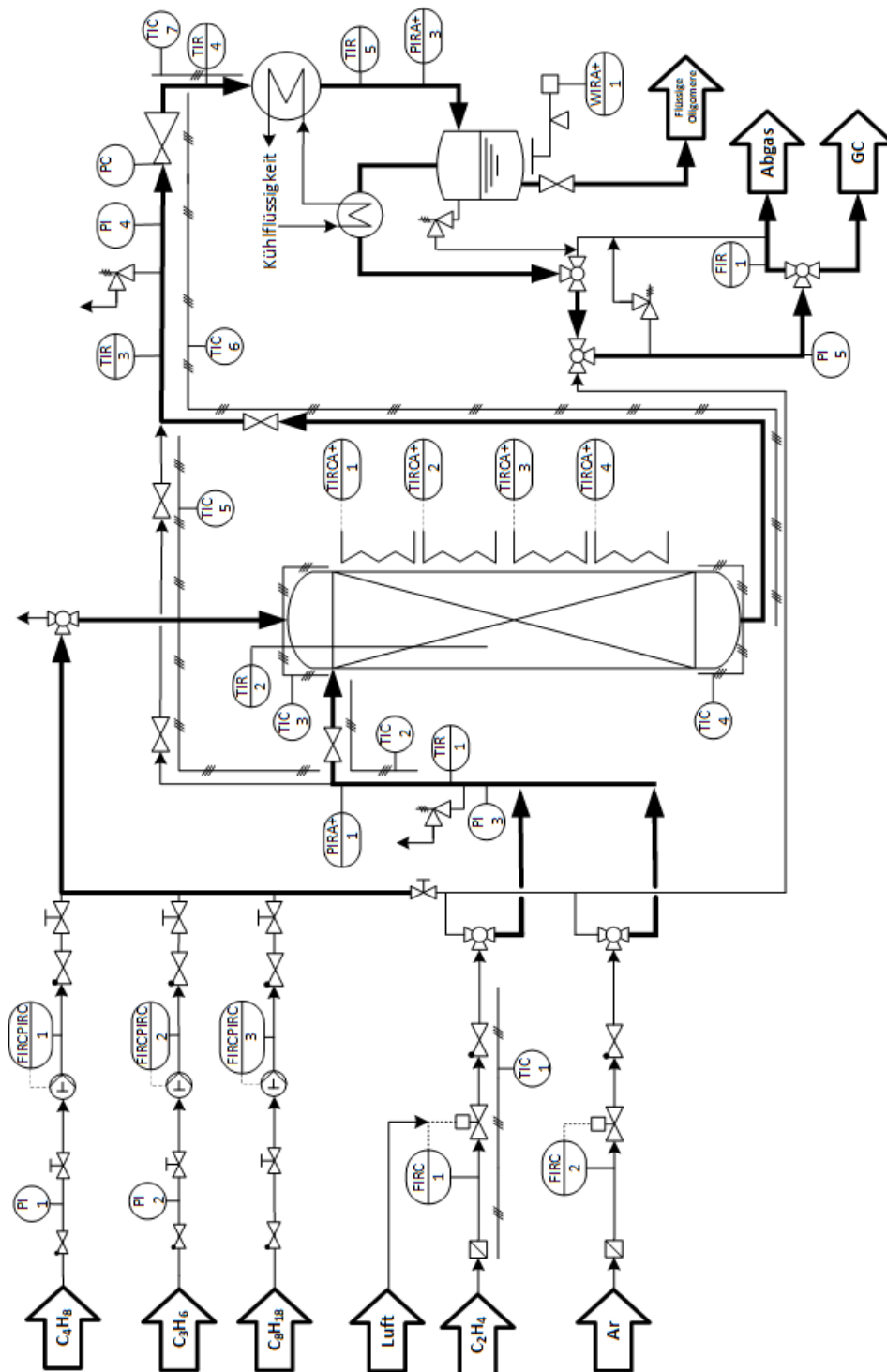


Abbildung 3-1: R&I-Fließbild der Anlage zur Co-Oligomerisierung.

Die Dosierung der Flüssiggase erfolgt über HPLC-Pumpen (WA Dose LITE-HP von Flusys), geregelt über Coriolis-Durchflussmesser (mini-Cori Flow von Bronkhorst). Durch diese Regelung wird eine exakte Dosierung von Propen und Buten ermöglicht. Die Coriolis-MFCs sind optimal für Flüssiggase geeignet, da diese nicht über Temperaturgradienten, sondern anhand der Corioliskraft direkt die Masse des durchströmenden Mediums erfassen. Somit erfolgt die Messung temperatur- und damit auch dichteunabhängig, wodurch die Mengen der Flüssiggase mit hoher Genauigkeit dosierbar sind. Durch

die Umwicklung mit Kunststoffschläuchen, durchströmt mit einem Ethylenglykol-Wassergemisch ($T = -5\text{ °C}$), werden sämtliche Leitungen von den Gasflaschen zu den Pumpen und den MFCs gekühlt. Dadurch wird eine Verdampfung der Flüssiggase in den Rohrleitungen unterbunden.

Das Propen und die Butene werden getrennt dosiert um verschiedene Feedzusammensetzungen einstellen zu können. Dadurch wird eine deutlich höhere Flexibilität im Vergleich zu vorgefertigten Olefinmischungen ermöglicht. Zudem werden Unsicherheiten bzgl. der Zusammensetzung der entnommenen Phase aufgrund unterschiedlicher Siedebereiche der Olefine vermieden. Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der Edukte würden sich diese unterschiedlich stark in der Gas- bzw. Flüssigphase der Gasflasche anreichern. Die Leichtsieder wie Ethen entweichen schneller als die Schwertsieder (in diesem Fall Butene), welche sich dann im Sumpf aufkonzentrieren und folglich zuletzt zudosiert werden würden. Über der Zeit gesehen wäre folglich mit vorgefertigten Feedgasmischungen keine gleichbleibende Feedzusammensetzung zu gewährleisten und die Flexibilität der Anlage sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht gegeben.

Für Untersuchungen zur Oligomerisierung im Rieselbett bzw. bei kompletter Benetzung der Reaktorschüttung kann zusätzlich iso-Octan zudosiert werden. Die Dosierung erfolgt ebenfalls über einen mini-Cori-Flow (Bronkhorst) und eine Azura-HPLC-Pumpe (Knauer).

Reaktor

Anschließend an die Dosierung ist das Reaktorrohr positioniert. Es handelt sich dabei um einen Festbettreaktor, der 900 mm lang ist und einen Innendurchmesser von 16 mm hat. Als Werkstoff kommt der Edelstahl 1.4571 zum Einsatz. Um axiale Temperaturprofile innerhalb des Reaktors aufzuzeichnen ist darin konzentrisch ein Rohr angebracht, in dem ein Thermoelement des Typ K eingeführt und axial verschoben werden kann. Für die Förderung von Flüssigkeiten sowie der Flüssiggase Propen und Buten direkt in den Reaktor musste dieses Rohr durch eine 1/16"-Kapillare ersetzt werden, wie in Abbildung 3-2 dargestellt. Der Reaktor wird mit Heizpatronen (HORST GmbH) beheizt, die in Aluminiumbacken angebracht sind. Letztere umschließen den Reaktor im Betriebszustand vollständig und ermöglichen damit eine gleichmäßige Wärmezufuhr. Über der Länge des Reaktors sind 6 Paare dieser Aluminiumbacken angebracht. Da die oberen und unteren beiden Paare jeweils miteinander gekoppelt sind, ergeben sich daraus 4 individuell regelbare Heizzonen. Die Temperatur wird über PT 100 Widerstandsthermometer gemessen. Der Reaktoreinlass und -auslass werden über Heizmanschetten (HORST GmbH) beheizt.

Die Festbettschüttung im Reaktor lässt sich in 3 Bereiche unterteilen, die Einlaufzone, die Reaktionszone und die Auslaufzone. Diese sind jeweils durch Netze aus einem 1.4301 Edelstahlgitter mechanisch im Reaktor voneinander separiert und fixiert. Damit keine Partikeln aus dem Reaktor ausgetragen werden, wird zusätzlich zwischen beiden Enden des Festbetts und dem jeweiligen Gitter eine dünne Schicht Glaswolle platziert.

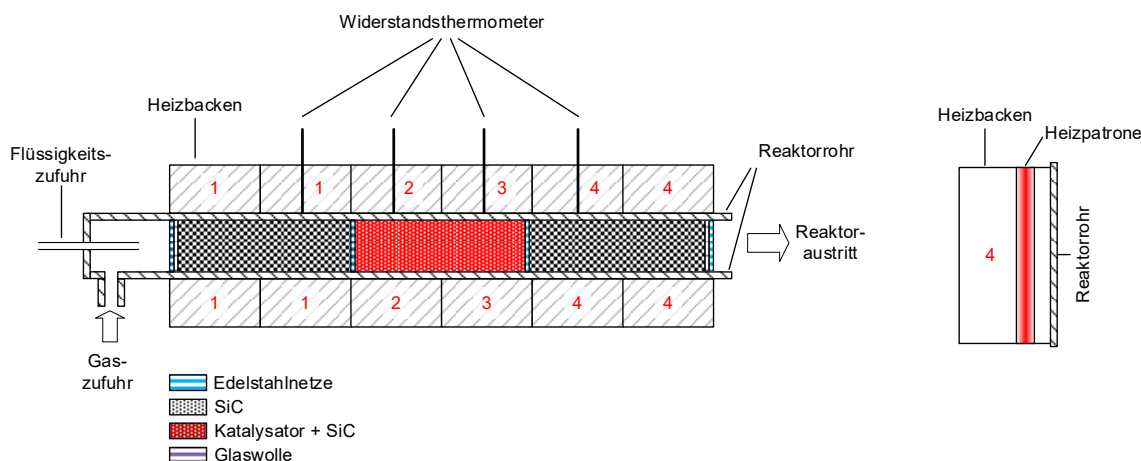


Abbildung 3-2: Schnittzeichnung des Reaktors und der Heizbacken.

Zur Ausbildung eines kolbenförmigen Strömungsprofils dient die Einlaufzone. Diese besteht aus Silicium-Carbid-Partikeln (SiC , $d_{\text{SiC}} = 250 - 500 \mu\text{m}$) und dient ebenso zur Vorwärmung der Edukte. In der Reaktionszone ist der Katalysator der gleichen Partikelgröße mit SiC vermisch, um die reaktionsbedingte Wärmestromdichte und damit Temperaturgradienten zu reduzieren. Somit wird ein isothermer Betrieb des Reaktors auch während der exothermen Oligomerisierung gewährleistet. Das Verhältnis von Katalysator zu SiC in der Reaktionszone liegt bei 1:10. Die abschließende Auslaufzone ist hingegen wieder nur mit reinem SiC gefüllt.

Die Regulierung des Druckes im Reaktor erfolgt über einen manuell bedienbaren Vordruckregler (Tescom), der nach dem Reaktor positioniert ist. Dieser sowie die zu- und abführenden Leitungen sind beheizt, um die Kondensation von Reaktionsprodukten und die Bildung von festen Ablagerungen durch langkettige Kohlenwasserstoffe durch die Abkühlung bei der Entspannung zu vermeiden.

Kondensation der Oligomere

Nach der Entspannung auf Umgebungsdruck durchströmen die Reaktionsprodukte einen Doppelrohr-Kondensator im inneren Rohr, im äußeren fließt zur Kühlung eine Mischung aus Wasser und Ethylenglykol im Gegenstrom mit einer Temperatur von -5°C . Durch die Kondensation entsteht eine 2-Phasenströmung, welche in einen gläsernen Auffangbehälter geleitet wird. Dort sammeln sich die flüssigen Produkte, die gasförmigen werden nach oben abgeleitet. Um eine weitere Verdampfung der Flüssigkeit und somit deren Austritt aus dem Behälter zu vermeiden, ist oberhalb ein Dimrothkühler am Gasauslass angebracht.

Zur Analyse der Gasphase kann diese entweder zur Volumenstrombestimmung über den Trommelgaszähler oder zur Bestimmung der Volumenanteile zu einem online Gaschromatograph 5890 (Hewlett Packard) geleitet werden. Ein Bypass ermöglicht im letzteren Fall die Entnahme eines Probenvolumens aus dem Gesamtvolumenstrom.

Die Masse der gesammelten Flüssigkeit wird nach der Entnahme aus dem Auffangbehälter an einer externen Waage (Sartorius) bestimmt. Die in der Anlage verbaute Waage dient als Sicherungseinrichtung und wird präventiv zur Vermeidung eines Überlaufens des Sammelbehälters genutzt. Die Analyse der flüssigen Oligomere erfolgt extern an einem GC 6890 (Agilent).

Hydrierung der flüssigen Oligomere

Um den Verzweigungsgrad der gebildeten Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, werden die Oligomere in einem Autoklaven ($V = 100\text{ ml}$) als Batch hydriert. Das R&I-Fließbild des Hydrieraufbaus ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Als Katalysator wird ein kommerzieller Pd/C-Hydrierkatalysator (10 Gew.% Pd, Sigma Aldrich) vorgelegt. Vor der Wasserstoffzufuhr wird der Autoklav mit Argon durchspült und anschließend evakuiert. Diese Prozedur wird insgesamt dreimal durchgeführt. Der Wasserstoff sowie die Oligomere werden jeweils in Vorlagebehältern gesammelt. Die Oligomervorlage wird ebenfalls mit Argon inertisiert. Als Probenmenge kommen 10 ml Oligomerisat aus dem Oligomerisierungsexperiment zum Einsatz. Die Hydrierung wird nach der Methode von Heveling [165] bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und unter konstantem Wasserstoffdruck von 30 bar für eine Zeit von 3 h durchgeführt. Bei den angegebenen Reaktionsbedingungen sind Nebenreaktionen wie eine Isomerisierung der Olefine auszuschließen, wodurch keine Verfälschung der ursprünglichen Oligomerzusammensetzung und eine vollständige Hydrierung zu Paraffinen gewährleistet wird.

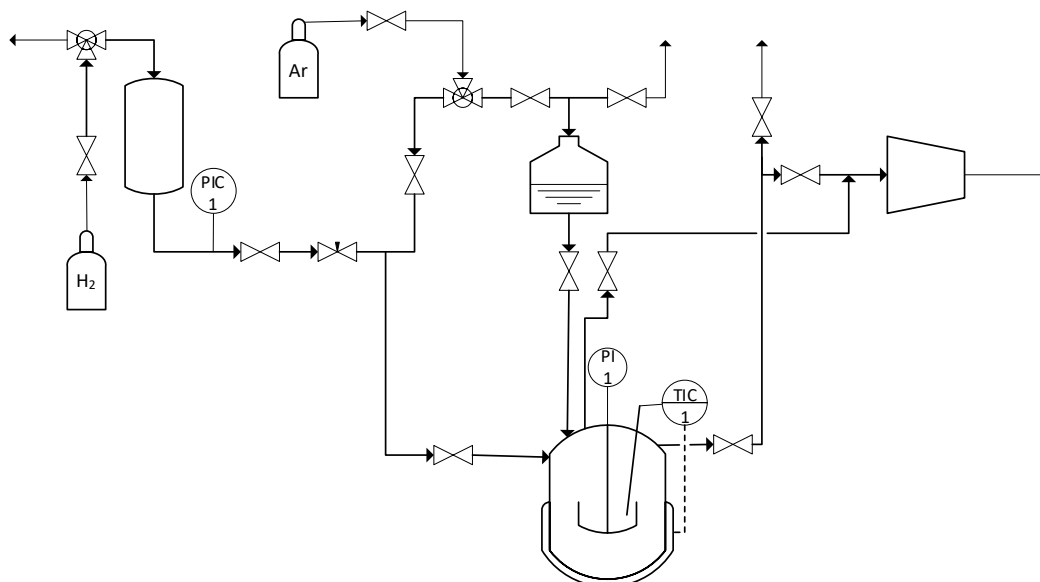


Abbildung 3-3: R&I-Fließbild der Batch-Hydrieranlage.

Analytik

Zur Quantifizierung der gasförmigen Produkte wird ein online Gaschromatograph HP 5890 (Hewlett-Packard Company) eingesetzt. Das Probenvolumen des zu analysierenden Gasstroms wird durch die

Schaltung eines 6-Wege Ventils injiziert. Die Trennung im GC erfolgt mit einer Rt-Alumina BOND/Na₂SO₄-Säule von Restek ($l = 30$ m, $d_i = 0,53$ μ m, $d_f = 10$ μ m), die explizit für die Auftrennung der Buten-Isomere ausgelegt ist. Die Bestimmung der einzelnen Komponenten erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), wobei Helium als Referenzgas eingesetzt wird. Durch kommerziell erhältliche Kalibriergase (Air Liquide) wurden Retentionszeiten und Responsefaktoren bestimmt, um die Komponenten zu identifizieren. Die eingesetzten Gase bestehen aus Mischungen von C₂-C₄-Olefinen mit Argon, deren spezifische Zusammensetzungen in Anhang A.5 tabellarisch dargestellt sind.

Die Analyse der kondensierten Reaktionsprodukte erfolgt extern mit einem Gaschromatograph 6890 (Agilent), der die Kohlenwasserstoffe mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) quantifiziert. Mittels einer DB-1-Säule (Agilent, $l = 60$ m, $d_i = 0,25$ μ m, $d_f = 0,5$ μ m) werden dabei die Komponenten getrennt und Helium als Trägergas eingesetzt. Chromatogramme zur Bestimmung der Kettenlängen- und Strukturisomerenverteilung wurden anhand derselben Methode aufgenommen. Die vollständige Identifizierung aller Strukturisomere im Oligomerisat ist aufgrund der Vielzahl an cis-/trans- und Doppelbindungsisomeren der Olefine nicht realisierbar. Um Stereoisomere zu eliminieren und eine höhere Bestimmungsrate zu erzielen, werden Proben wie zuvor beschrieben unter milden Bedingungen hydriert. Strukturisomere der Moleküle sind auch nach der Hydrierung vorhanden, wodurch eine eindeutige Zuordnung und Quantifizierung der Isomere und damit des Verzweigungsgrades bis zu einer Kettenlänge von C₈ möglich ist. Dafür wurde der GC mit verschiedenen Standardmischungen (DHA Paraffins Standard, DHA Isoparaffins Standard, DHA Olefins Standard, Restek) sowie eigenen Kalibrier-mischungen kalibriert.

In Langzeitversuchen wurden jeweils mehrere Liter Oligomerisat erzeugt. Dieses wurde mittels einer Drehbanddestillation (B/R Instrument) in eine Benzin- und Kerosinfraktion aufgetrennt. Für die Benzinfraktion wurde das Destillat bis zu einer maximale Boilertemperatur von 210 °C ausgewählt, als Kerosin wurde die Fraktion oberhalb der Boilertemperatur von 150 °C definiert. Beide Fraktionen wurden zur Bestimmung weiterer kraftstoffrelevanter, physico-chemischer Eigenschaften bei der ASG Analytik Service AG, einem akkreditierten Labor für die Analyse von Kraft- und Brennstoffen, charakterisiert. In Tabelle 3-1 sind die Prüfparameter der Benzinfraktionen, in Abbildung 3-2 die der Kerosinfraktionen mit den zugehörigen Prüfmethode angegeben.

Tabelle 3-1: Prüfparameter und Prüfmethode der Ottokraftstoffe.

Prüfparameter	Prüfmethode
Research Octanzahl (ROZ)	DIN EN ISO 5164:2014
Dichte (15°C)	DIN EN ISO 12185:1997
Dampfdruck DVPE	DIN EN 13016-1:2007
Destillationsverlauf	ASTM D2887:2022
Heizwert	DIN 51900-2:2003 mod.

Tabelle 3-2: Prüfparameter und Prüfmethode der Kerosine.

Prüfparameter	Prüfmethode
Säurezahl	ASTM D3242:2011
Dichte (15°C)	ASTM D4052:2022
Flammpunkt	ASTM D93:2020
Gefrierpunkt	ASTM D5972:2023
Kin. Viskosität (-20°)	ASTM D7042:2021
Heizwert (H_u)	ASTM D4809:2018 mod.
Rauchpunkt	ASTM D1322:2022
Korrosionswirkung auf Kupfer	ASTM D130:2019
Destillationsverlauf	ASTM D2887:2022

3.2 Katalysatoren und deren Präparation und Charakterisierung

Für die Oligomerisierung der Olefine werden amorphe, mesoporöse Silica-Alumina-Materialien der Firma Sasol eingesetzt, welche unter dem Handelsnamen SIRALOX kommerziell zu erwerben sich. In den Experimenten werden SIRALOX-Trägermaterialien in drei unterschiedlichen Spezifikationen genutzt, SIRALOX 20 HPV, 40 HPV und 70 HPV. Diese unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung sowie einigen weiteren Eigenschaften, welche sich auf die Katalysatoraktivität auswirken können. Die Zahlen 20, 40 und 70 geben dabei jeweils den Gewichtsanteil des Siliziumdioxides an. Aus der Differenz zu 100 ergibt sich der Massenanteil von Aluminiumoxid.

Die Katalysatorpräparation ist in Abbildung 3-4 schematisch dargestellt. Dafür wird das Trägermaterial zunächst für 8 h bei 550 °C kalziniert. Die Aufheizrate des Kalzinierofens beträgt 175 K/h. Danach erfolgt die Imprägnierung des Trägermaterials mit einer Nickelsalz-Lösung über die „incipient wetness impregnation“-Methode. Dabei wird die Lösung, bestehend aus dem Salz Nickelnitrat-Hexahydrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, ABCR) gelöst in destilliertem Wasser, auf das vorgelegte Pulver über einen Zeitraum von 30 min unter stetigem Rühren aufgetragen. Anschließend erfolgt die Trocknung über Nacht bei 50 °C unter Vakuum, ehe dieser Katalysatorvorläufer erneut bei 550 °C kalziniert wird. Das Katalysatorpulver wird dann zu Tabletten gepresst, diese werden wieder zerkleinert und klassiert. Für die Experimente kommt die Partikelfraktion von 250 – 500 µm zum Einsatz.

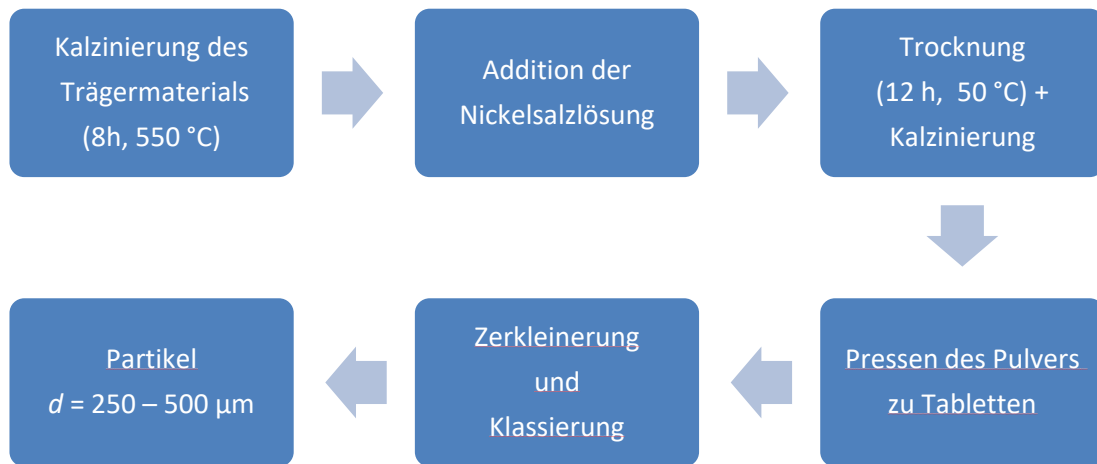


Abbildung 3-4: schematischer Ablauf der Katalysatorpräparation.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Katalysatoren im weiteren Verlauf nach folgender Nomenklatur abgekürzt:

$$\frac{w_{\text{SiO}_2}}{\text{wt. \%}} / \frac{w_{\text{Ni}}}{\text{wt. \%}} \text{Ni}$$

Dabei gibt w_{SiO_2} den Massenanteil an Siliziumdioxid des SIRALOX-Trägermaterials und w_{Ni} dessen Nickelbeladung an. So ergibt sich beispielsweise für ein mit 2 Gew.% Nickel beladenes SIRALOX 40 eine Angabe als 40/2Ni. Ohne Nickelbeladung ist $w_{\text{Ni}} = 0$ Gew.%, wodurch der korrespondierende Katalysator folglich als 40/0Ni bezeichnet wird.

Katalysatorcharakterisierung

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der Katalysatoren kommen verschiedene Messmethoden zum Einsatz. Die Oberflächenbeschaffenheit wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie und gekoppelter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDS) mit einem GeminiSEM 500 (Zeiss) untersucht. Durch Röntgendiffraktometrie (XRD) an einem X'Pert Pro Pulverdiffraktometer (PANalytical) wurden die Katalysatoren auf deren Kristallinität geprüft. Mittels „Inductively coupled plasma optical emission spectrometry“ (ICP-OES) an einem Agilent 725 Spektrometer werden die Gewichtsanteile von Silizium, Aluminium und Nickel quantitativ bestimmt. Die strukturellen Eigenschaften, wie die spezifische Oberfläche S_{BET} sowie das Porenvolumen V_{Pore} und den Porendurchmesser d_{Pore} , werden durch N_2 -Physisorptionsmessungen bei 77 K an einem NOVAtouch 4LX Analysator (Quantachrome Instruments) ermittelt. Durch temperaturprogrammierte Desorptionsmessungen von Ammoniak wird die Azidität der Katalysatoren bestimmt. Dafür wurde ein AutoChem 2950 HP Analysator von Micromeritics Instrument Corp. eingesetzt. Zur Unterscheidung zwischen Brønsted- und Lewis-Säurezentren sind Desorptionsmessungen mit Pyridin notwendig, die an einem Tensor 27 FTIR (Bruker Optik GmbH) durchgeführt wurden.

Die Charakterisierung wurde in einer vorangegangenen Dissertation von Herrn Betz [326] bereits ausführlich durchgeführt und dort beschrieben. Detaillierte Daten dazu sind von Betz et al. auch in [20] veröffentlicht. Darauf basierend werden nachfolgend ausgewählte Katalysatoreigenschaften für die Trägermaterialien SIRALOX 20, 40 und 70 HPV mit verschiedenen Nickelbeladungen zwischen 0 - 5 Gew.% dargestellt.

Die Ergebnisse der ICP-OES- und N₂-Physisorptionsmessungen sind in Tabelle 3-3 dargestellt. Dabei wurden mittels ICP-OES die Anteile an Nickel sowie das Verhältnis von Silizium zu Aluminium bestimmt. Über die Physisorptionsmessungen wurde die BET-Oberfläche S_{BET} , das spezifische Porenvolumen V_{Pore} und der durchschnittliche Porendurchmesser d_{Pore} der Katalysatorsysteme bestimmt.

Die N₂-Physisorptionsmessungen zeigen, dass es sich bei den eingesetzten Trägermaterialien um mesoporöse Materialien mit hoher Oberfläche handelt. Das Verhältnis von Si/Al hat dabei Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften. Durch die Beladung mit Nickel sinken sowohl die Oberfläche, das Porenvolumen, als auch der mittlere Porendurchmesser. Die Reduktionen sind auf Nickelablagerungen in den Poren sowie Verblockungen von Poren zurückzuführen. Davon betroffen sind neben Mikroporen auch Mesoporen. Nur in Einzelfällen sind Abweichungen davon zu beobachten. In Einzelfällen ist ein Anstieg des Porenvolumens und des Porendurchmessers zu beobachten. Nach Zhang et al. [268] ist dieses Phänomen auf die Ablagerung von Nickel außerhalb der Poren bzw. an den Porenmündern zurückzuführen.

Tabelle 3-3: Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften der Katalysatorsysteme angepasst nach [20].

Katalysatorsystem	ICP-OES		N ₂ -Physisorption		
	Ni (Gew.%)	Si/Al (mol/mol)	S_{BET} (m ² /g)	V_{Pore} (ml/g)	d_{Pore} (nm)
SIRALOX 20 HPV (20/0Ni)	–	0,2	495	1,26	7,3
20/1Ni	0,9	0,2	415	1,00	7,1
20/2Ni	2	0,2	414	1,02	7,8
20/5Ni	4	0,2	366	0,82	7,1
SIRALOX 40 HPV (40/0Ni)	–	0,6	455	1,57	9,2
40/1Ni	1	0,6	418	1,41	9,2
40/2Ni	1,9	0,6	373	1,14	7,1
40/5Ni	4,6	0,5	357	1,22	8,0
SIRALOX 70 HPV (70/0Ni)	–	1,6	331	1,44	11,2
70/1Ni	1	1,9	282	0,93	8,6
70/2Ni	2	1,4	286	0,93	8,3
70/5Ni	5	1,6	300	1,16	9,2

Die Resultate zur Azidität der Katalysatoren sind mittels temperaturprogrammierter Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD) erfasst worden und sind in der nachfolgenden Abbildung 3-5 dargestellt. Die integrale Fläche unterhalb der Kurven steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der sauren Zentren.

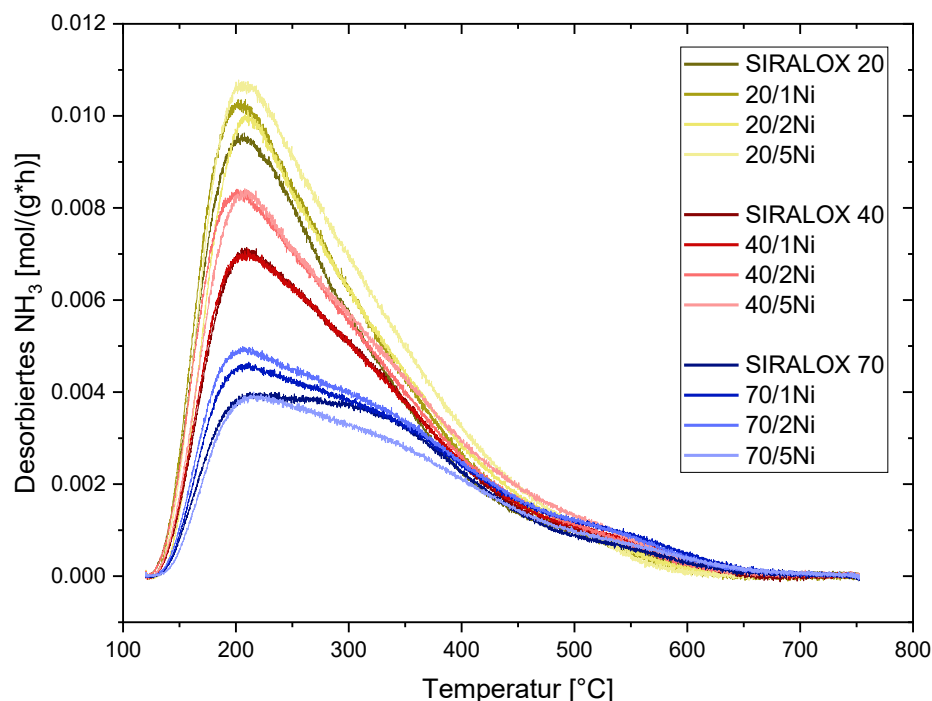


Abbildung 3-5: NH_3 -TPD-Kurven der Katalysatorsysteme.

Die Maxima der Flächen aller Katalysatoren liegen im Bereich von $T = 200 - 250\text{ °C}$. Da die Desorptionstemperatur eine Interpretation auf die Säurestärke der aziden Zentren ermöglicht, ist daraus zu schließen, dass die Katalysatoren eine hohe Anzahl an Säurezentren mit schwacher Säurestärke vorweisen. Nur wenige Zentren geben das chemisorbierte NH_3 bei Temperaturen oberhalb von 350 °C frei, woraus geschlossen werden kann, dass durchaus Säurezentren mit mittlerer bis hoher Säurestärke vorliegen, deren Anzahl im Vergleich zu den schwachsauren Zentren jedoch eher gering ist. Somit haben die eingesetzten Katalysatorsysteme im Allgemeinen ein eher schwach saures Verhalten vorzuweisen. Da SIRALOX 20 die meisten und SIRALOX 70 die geringste Anzahl an Säurezentren vorweist, zeigt der Vergleich der Trägermaterialien, dass mit einem steigenden Anteil an Aluminium die Anzahl der Säurezentren ebenfalls steigt.

Eine Differenzierung zwischen Brønsted- und Lewis-Säurezentren ist mittels NH_3 -TPD jedoch nicht möglich. Dafür werden Pyridin-DRIFTs vom Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT Rostock) aufgenommen und daraus gemäß Emeis [269] die Dichte der Säurezentren berechnet. Die Ergebnisse in Abbildung 3-6 links zeigen, dass von den untersuchten Trägermaterialien SIRALOX 20 die geringste Anzahl an Brønsted-Zentren, wohingegen SIRALOX 40 die meisten vorweist. Die Desorption des Pyridins findet bei den BSZ großteils erneut bei niedrigen Temperaturen kleiner 250 °C statt. Daraus

lässt sich schließen, dass die Säurestärke dieser Zentren eher gering ausfällt. Hingegen lässt die Desorption des Pyridins von LSZ bei höheren Temperaturen darauf schließen, dass LSZ auch in mittlerer bis hoher Säurestärke vorliegen. Dieses Verhalten ist bei den Trägermaterialien SIRALOX 40 und 70 stärker ausgeprägt als bei SIRALOX 20, dem aluminiumreichsten Material.

Eine Beladung mit Nickel hat zur Folge, dass dieses bevorzugt an BSZ adsorbiert und diese damit für den säure-katalysierten Oligomerisierungsmechanismus unzugänglich werden. Somit sinkt mit einer Nickeldotierung die Anzahl der BSZ des Trägermaterials, wohingegen die Anzahl an schwachen LSZ steigt. Eine Verblockung von Poren trägt zur Reduktion von BSZ und LSZ bei. Der Rückgang der BSZ ist für alle Trägermaterialien bereits mit 2 Gew.% Nickel deutlich zu erkennen und beträgt bis zu 25 %. Für den Katalysator 40/5Ni wurde gezeigt, dass 5 Gew.% Nickel die Dichte der BSZ um bis zu 40 % reduziert. Der Zuwachs der LSZ lässt auf die Präsenz von tetraedrisch-kordinierten Ni^{2+} -Ionen schließen [270], welche zudem durch die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) des Katalysators bestätigt werden konnte (vgl. Anhang A.6).

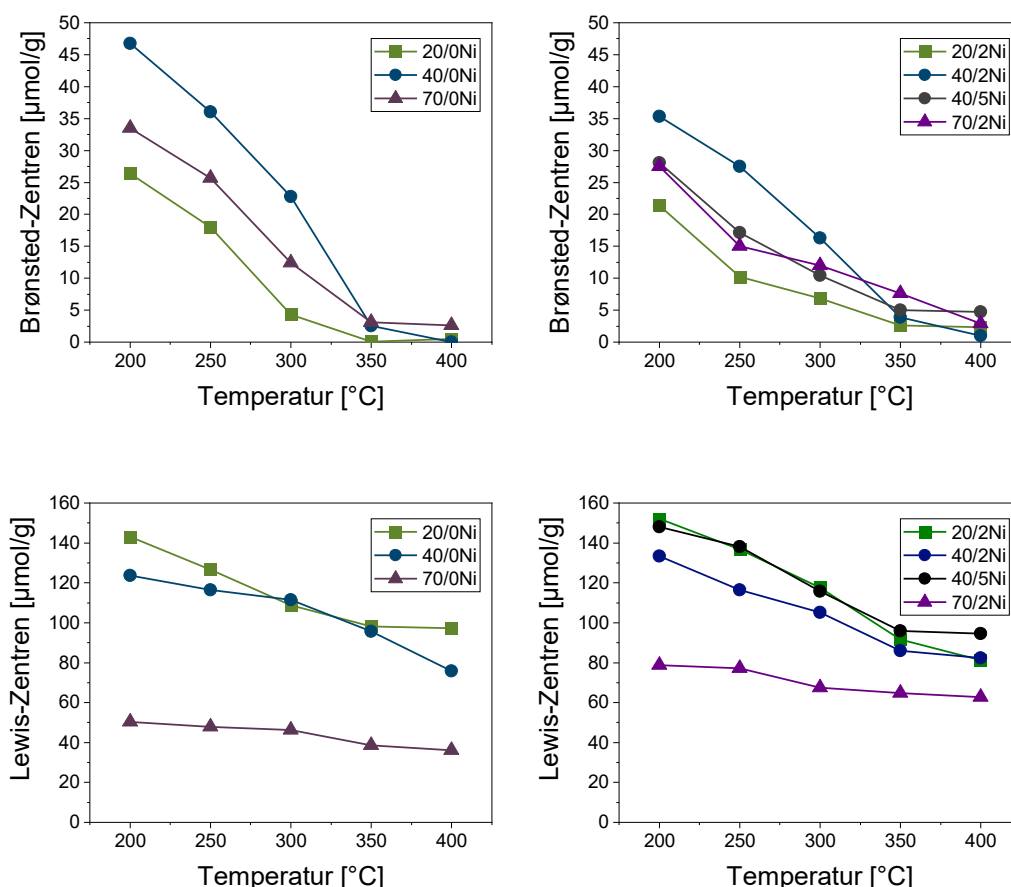


Abbildung 3-6: Brønsted- und Lewis-Azidität der Trägermaterialien (links) und Vergleich nach Imprägnierung mit 2 bzw. 5 Gew.% Nickel (rechts).

3.3 Versuchsdurchführung und -auswertung

Für den Betrieb der kontinuierlichen Oligomerisierungsanlage wird der Reaktor in jedem Experiment mit 5 g frischem Katalysator befüllt. Nach Bestehen des Drucktests mit Argon ($\Delta p_v < 0,01$ bar/h) erfolgt vor dem Beginn eines Oligomerisierungsexperiments das Ausheizen des Reaktors bei 300 °C für 8 h unter einem konstanten Argondurchfluss von 200 ml_n/min. Dadurch werden Wasser und andere Verunreinigungen ausgetrieben. Der Reaktor wird danach auf die Reaktionstemperatur abgekühlt. Vorangegangene Studien [20] haben gezeigt, dass 120 °C von Vorteil hinsichtlich der Olefinumsetzung, der Selektivität zu Kraftstoffen und deren Verzweigungsgrad sind. Deshalb werden alle Experimente in dieser Arbeit bei 120 °C durchgeführt, sofern nicht in einzelnen Versuchen abweichend angegeben. Sobald diese Reaktionstemperatur erreicht ist, wird mit Argon der Reaktionsdruck in der Anlage aufgebaut.

Anschließend wird die Gaszufuhr auf für den Versuch spezifischen Mengen an Argon und Olefinen eingestellt und zur Überprüfung der Eduktanteile über einen Bypass, am Reaktor vorbei, zum online-GC geleitet. Sofern nicht explizit abweichend angegeben, beträgt der Argonanteil im Eduktgemisch 20 Vol.% und wird als Referenz für die online-GC-Analytik herangezogen. Die zugeführte Menge an Olefinen ergibt sich aus der gewünschten massebezogenen Raumgeschwindigkeit *WHSV*. Diese ist folgendermaßen definiert:

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{Feed,Olefine}}{m_{Katalysator}} \quad 3.1$$

Die Masse der zugeführten Olefine ergibt sich aus der Summe der verschiedenen Olefinspezies von C₂₋₄ (Gleichung 3.2). Der einzustellende Massenstrom der verschiedenen Olefinspezies C₂, C₃ und C₄ wird über die jeweiligen Massenanteile $w_{C,i,Edukt}$ im Olefingemisch eingestellt (Formel 3.3). Diese können beispielsweise über die Molanteile $y_{C,i}$ nach Gleichung 3.4 errechnet werden, welche aus der Definition des zu untersuchenden Olefingemischs resultieren.

$$\dot{m}_{Feed,Olefine} = \dot{m}_{C2} + \dot{m}_{C3} + \dot{m}_{C4} \quad 3.2$$

$$\dot{m}_{C,i,Edukt} = w_{C,i,Edukt} \cdot \dot{m}_{Feed,Olefine} \quad 3.3$$

$$w_{C,i,Edukt} = \frac{\tilde{M}_{C,i} \cdot y_{C,i}}{\sum \tilde{M}_{C,Edukte} \cdot y_{C,Edukte}} \quad 3.4$$

Nach der Prüfung der Eduktgaszusammensetzung wird der Bypass geschlossen und das Eduktgemisch in den Reaktor geleitet. Die Dauer der Olefinzufuhr beträgt meist 6 h, außer in den Langzeitversuchen die bis zu zwei Wochen im Dauerbetrieb gefahren wurden. Das Produktgas wird alle 8 Minuten mit dem online-GC analysiert und somit die Gaszusammensetzung mit zeitlicher Auflösung quantifiziert. Nach Beendigung der Olefinzufuhr müssen darin verbliebene Olefine aus dem Reaktor ausgetrieben werden.

Dafür wird dieser erneut mit 200 ml/min Argon durchströmt, bis das Produktgas frei von Kohlenwasserstoffen ist. Abschließend wird zunächst der Reaktordruck über den Vordruckregler auf Umgebungsdruck reduziert, ehe das flüssige Oligomerisat aus dem Auffangbehälter entnommen und gewogen werden kann.

Der Umsatz der Olefine wird anhand der Ergebnisse des online-GC nachfolgend immer nach einer Time on Stream von 4 h angegeben, da sich zu diesem Zeitpunkt ein pseudo-stationärer Zustand der Reaktion eingestellt hat. Die Analyse der Flüssigphase erfolgt mit dem über die gesamte Versuchsdauer akkumulierten Produktgemisch aus dem Auffangbehälter.

Um den Einfluss der Flüssigkeitsbildung in den Katalysatorporen zu untersuchen, kann dem Reaktor eine inerte Flüssigkeit über eine HPLC-Pumpe, geregelt über einen mini-Cori-Flow, zudosiert werden. Dadurch wird ein Rieselbett generiert und der Katalysator bereits vor der Zugabe der Feed-Olefine mit Flüssigkeit benetzt. Paraffine reagieren bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht und fungieren somit inerte Flüssigkeit. Für die Untersuchungen erfolgte die Sättigung des Katalysators mit iso-Octan während der Oligomerisierung von Propen. Iso-Octan erweist sich dabei als vorteilhaft, da es nicht über Oligomerisierungsreaktionen von Propen gebildet werden kann und es bei der GC-Analyse als das leichtsiedenste Octan nicht zu Überschneidungen der Retentionszeit mit hoch-verzweigten C₉-Oligomeren kommt.

Versuchsauswertung

Aus den Messungen des online-GC lässt sich über die Stoffmengenströme der Umsatz der zugeführten Olefine berechnen (Gl. 3.5). Im Falle der kurzkettigen Olefine bis zu einer Kettenlänge von C₄ ist es ebenso möglich darüber die Selektivitäten und Ausbeuten in Abhängigkeit der Zeit über Gleichung 3.6 und 3.7 zu ermitteln. Bei flüssigen Produkten ist diese zeitliche Auflösung nicht mehr möglich, da die Kettenlängenverteilung aus den Daten des offline-GC aus dem Gesamtprodukt des Experimentes ermittelt wird. Somit kann für Oligomere ab C₅ nur eine Gesamtselektivität bzw. –ausbeute berechnet werden.

$$X_{Ci}(t) = \frac{\dot{n}_{Ci,ein}(t) - \dot{n}_{Ci,aus}(t)}{\dot{n}_{Ci,ein}(t)} \quad 3.5$$

$$S_{Cj,i}(t) = \frac{x_i \cdot \dot{n}_i(t)}{v (\dot{n}_{Ci,ein}(t) - \dot{n}_{Ci,aus}(t))} \quad 3.6$$

$$Y_{Cj,i}(t) = X_{Ci}(t) \cdot S_{Ci}(t) \quad 3.7$$

In Gleichung 3.6 repräsentiert der Faktor v das stöchiometrische Verhältnis der Kettenlänge des Edukts und des Produktes. So beträgt dieser Faktor bei der Bildung von Buten aus Ethen $v = 2$, da aus zwei Ethenmolekülen ein Butenmolekül entsteht. Bei einer Trimerisierung eines Olefins beträgt der Faktor entsprechend $v = 3$.

Sobald jedoch eine Mischung aus Olefinen co-oligomerisiert wird, ist keine eindeutige Zuordnung der Olefinquelle der Oligomere mehr möglich. So wird z.B. bei der Co-Oligomerisierung von Ethen und Butenen auch Buten aus Ethen erzeugt. Aufgrund der damit steigenden Stoffmenge an Buten kann der berechnete Umsatz dessen folglich sogar negativ ausfallen, obwohl möglicherweise Anteile des zugeführten Butens reagieren. Dasselbe gilt beispielsweise für die C₈-Oligomere, die sowohl aus Ethen, aber auch über die Dimerisierung von Buten synthetisiert werden können. Da eine Differenzierung der Ursprungsmoleküle bei Produkten der Co-Oligomerisierung somit nicht mehr eindeutig durchgeführt werden kann, werden im Folgenden die Umsätze der Olefine weiterhin auf Basis der Stoffmengen im Produktstrom berechnet.

Die Stoffmengen der Olefine im Produktgas resultieren aus der Fläche der jeweiligen Spezies im Chromatogramm multipliziert mit dem korrespondierenden Responsefaktor in Bezug auf die zugeführte Stoffmenge an Argon als interne Referenz. Die Responsefaktoren wurden durch die Kalibrierung des GC mit Kalibrierungsgasmischungen ermittelt. Die Analyse der flüssigen Produkte erfolgte analog am offline-GC. Jedoch ist die Analyse der Zusammensetzung aufgrund der Vielzahl an Isomeren und Kohlenstoffkettenlängen bis zu C₁₈ mit einem zeitlichen Mehraufwand verbunden. Somit wurde jeweils die insgesamt während eines Versuchs gebildete Flüssigfraktion analysiert. Aufgrund der enormen Anzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe, sowohl hinsichtlich der Kettenlängen als auch der Isomere einer Kettenlänge, wurden über die Retentionszeit Kettenlängenbereiche separiert. Diese simulierte Destillation ist bis zur Kohlenstoffkettenlänge C₁₂ zur quantitativen Differenzierung einsetzbar. Ab C₁₃ erlaubt die Analytik keine konkrete Trennung der Kettenlängen, da sich die Siedebereiche der Kettenlängen durch Isomere überschneiden können. Für die Analyse langkettigerer Oligomere wurden diese deshalb in der Fraktion C₁₃₊ zusammengefasst, wobei die maximale Kettenlänge im Bereich von C₁₆₋₁₈ liegt. Für die Bestimmung der Selektivitäten und Ausbeuten der Kraftstofffraktionen wird für Benzin der Bereich von C₅₋₁₀ veranschlagt, während für Kerosin die Oligomere von C₉₋₁₆ herangezogen werden. Für Diesel werden im Weiteren keine spezifischen Angaben zur Selektivität und Ausbeute angegeben, da es sich um ein Nebenprodukt mit geringen Anteilen im Oligomerisierungsprodukt handelt, welches nicht eindeutig von Kerosin differenziert werden kann.

Um die Aktivität der verschiedenen Olefine an den Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionsbedingungen zu vergleichen, wird deren Reaktionsgeschwindigkeit r_{BSZ} auf die Anzahl der BSZ normiert. Dafür wird zunächst der mittlere Olefinumsatzes über die in einem Oligomerisierungsexperiment insgesamt umgesetzte Stoffmenge des zugeführten Olefins gemäß Formel 3.8 bestimmt.

$$\bar{X}_{Ci} = \frac{n_{Ci,ein,ges} - n_{Ci,aus,ges}}{n_{Ci,ein,ges}} \quad 3.8$$

Über den zugeführten Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{Ci, ein}}$ wird nachfolgend die zeitliche Stoffmengenänderung $\Delta \dot{n}$ (Gl. 3.9) berechnet und diese über die Katalysatormasse m_{Kat} und die Dichte der BSZ ρ_{Kat} zu r_{BSZ} normiert (Gl. 3.10).

$$\Delta \dot{n}_i = \dot{n}_{\text{Ci, ein}} \cdot \bar{X}_{\text{Ci}} \quad 3.9$$

$$r_{\text{BSZ}} = \frac{\Delta \dot{n}_i}{m_{\text{Kat}} \cdot \rho_{\text{Kat}}} \quad 3.10$$

Für die Bestimmung der Verzweigungsgrade der Produkte werden die hydrierten Proben herangezogen. Dabei werden alle Strukturisomere bis einschließlich der Octane quantifiziert. Die jeweiligen Anteile werden erneut über die korrespondierende Fläche und den zugehörigen Responsefaktor bestimmt. Durch das Verhältnis der verzweigten Isomere zum jeweiligen linearen Alkan kann der prozentuale Anteil der verzweigten Isomere bestimmt werden. Da Octane einen Indikator für die Qualität der Benzinfraktion darstellen, wird hierbei die Anzahl der Seitenketten detailliert zwischen linearen, einfach-, zweifach- und dreifach-verzweigten Isomeren spezifiziert. Aus den Anteilen der Isomere wird für Oligomerisierungen an denen Butene beteiligt sind der Isoindex I_{Iso} der Octane gemäß der nachfolgenden Gleichung 3.11 berechnet. Dieser wird als Indikator für den Verzweigungsgrad des gesamten Produktes und damit auch die erzeugte Kraftstoffqualität herangezogen. Der Isoindex wird bspw. von der BASF SE [271] und der Evonik Industries AG [272] ebenfalls zur Bewertung des Verzweigungsgrades von Octangemischen herangezogen.

$$I_{\text{Iso}} = 3 \cdot x_{\text{dreifach-verzweigt}} + 2 \cdot x_{\text{zweifach-verzweigt}} + x_{\text{einfach-verzweigt}} \quad 3.11$$

Die Bestimmung der Verzweigungsgrade höherer Paraffine ab einer Kettenlänge von C₉ ist aufgrund der exponentiell steigenden Anzahl an Isomeren nicht mehr möglich.

Um die Belastbarkeit der Experimente vollumfänglich zu prüfen, wurden für die Bilanzierung der Massen sämtliche ein- und austretenden Massenströme betrachtet. Dafür wurde die Masse der gebildeten, flüssigen Produkte sowie der gasförmigen Olefine der online-GC-Analyse herangezogen und die Massenbilanz gemäß Gleichung 3.12 aufgestellt.

$$\psi_M = \frac{m_{\text{fl. Produkt}} + m_{\text{Feed, aus}} - m_{\text{Feed, ein}}}{m_{\text{Feed, ein}}} \cdot 100 \% \quad 3.12$$

Die Stoffmengen der austretenden Gase und damit auch deren Massen ($m_{\text{Feed, aus}}$) wurden über das Integral der linearen Regression der online-GC-Daten ermittelt. Die Abweichungen der Massenbilanzen aller Experimente zu $\psi = 100\%$ liegen bei maximal $\pm 10 \%$. Somit konnte die Massenbilanz in jedem Experiment nahezu geschlossen und eine Belastbarkeit der Ergebnisse gewährleistet werden.

3.3.1 Reaktionstechnische Kennzahlen zur Bestimmung der reaktionslimitierenden Kinetik

Um zu ermitteln ob die heterogen katalysierte (Co-)Oligomerisierung reaktions- oder stofftransportlimitiert ist, wurden ausgewählte reaktionstechnische Kennzahlen herangezogen. Das Weisz-Prater-Kriterium für Reaktionen erster Ordnung (Gleichung 3.13) gibt Aufschluss über eine Limitierung des inneren Stofftransports, während anhand des Maers-Kriteriums (Gleichung 3.14) auf den Einfluss des äußeren Stofftransportes geschlossen werden kann [273]. Sind die Ungleichungen erfüllt, liegt keine Limitierung durch den inneren bzw. äußeren Stofftransport vor, sodass die Mikrokinetik der Oligomerisierungsreaktion den limitierenden Schritt darstellt.

Die Kriterien werden aus den messbaren Größen des Partikeldurchmessers r_{Kat} , der oberflächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit r_A bzw. der volumenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit r_V sowie dem effektiven Diffusionskoeffizient D_{eff} und der Eintrittskonzentration $c_{i,0}$ ermittelt.

$$\psi_{WP} = \frac{r_{Kat}^2 \cdot r_V}{D_{eff} \cdot c_{i,0}} < 0,07 \text{ für } n = 1 \quad 3.13$$

$$\psi_{Maers} = \frac{r_{Kat} \cdot r_A}{D_{eff} \cdot c_{i,0}} < \frac{0,05}{n} \quad 3.14$$

Die Oligomerisierungsreaktionen sind erster Ordnung ($n = 1$) [118, 131, 167] und somit gleicher Ordnung wie die Diffusion. Somit ist das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Reaktion und Diffusion ortsunabhängig, weshalb die oberflächenbezogene und volumetrische Reaktionsgeschwindigkeit r_A und r_V über den zeitlich gemittelten Olefinumsatz $\bar{X}_{Ci}$ und aus den spezifischen Katalysatoreigenschaften (vgl. Tabelle 3-3) ermittelt werden können. Über den zugeführten Molenstrom $\dot{n}_{Ci,0}$ und den Bezug der umgesetzten Olefinmoleküle auf die spezifische Katalysatoroberfläche S_{Kat} wurde r_A anhand von Formel 3.15 berechnet. Analog zu r_A wurde die volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit r_V nach Gleichung 3.16 über das spezifische Porenvolumen $V_{Pore,Kat}$ berechnet.

$$r_A = \bar{X}_{Ci} \frac{\dot{n}_{Ci,0}}{S_{Kat} \cdot m_{Kat}} \quad 3.15$$

$$r_V = \bar{X}_{C3} \frac{\dot{n}_{Ci,0}}{V_{Pore,Kat} \cdot m_{Kat}} \quad 3.16$$

Da die mittlere freie Weglänge λ_{Ci} bspw. für Propen mit 1.89 nm kleiner als der Porendurchmesser der Katalysatoren ist (vgl. Tabelle 3-3), wurde der für die Berechnung der Kennzahlen benötigte effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} für molekulare Diffusion nach Emig und Klemm [273] gemäß Formel 3.17 berechnet.

$$D_{eff} = \frac{2}{3} \frac{R^{\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}} r_{1,2}^2 M_{1,2}^2 N_a} \frac{T^{\frac{3}{2}} \varepsilon_{pore}}{p \tau} \quad 3.17$$

4 Ergebnisse und Diskussion I: Homo-Oligomerisierung

In diesem Kapitel wird die Homo-Oligomerisierung von Propen, 1-Buten und iso-Buten im Hinblick auf den Einfluss verschiedener Parametervariationen dargestellt. Im Folgenden wird zunächst beschrieben, wie sich die Eigenschaften des Katalysatormaterials und dessen Nickelbeladung auf die Produktzusammensetzung und den Verzweigungsgrad auswirken. Des Weiteren werden Variationen des Partialdrucks der Olefine und deren Verweilzeit im Reaktor untersucht. Die Experimente wurden jeweils bei $T = 120\text{ °C}$ durchgeführt, da in vorangegangenen Studien [20] bereits die Ethenoligomerisierung an nickeldotierten Silica-Alumina-Katalysatoren erforscht wurde und sich herausstellte, dass diese Temperatur vorteilhaft in Bezug auf die Selektivität zu Benzin und Kerosin, dem Verzweigungsgrad der gebildeten Oligomere sowie die Langlebigkeit des Katalysators ist. Die Ergebnisse der Homo-Oligomerisierung aus diesem Kapitel bilden die Grundlage für die im nachfolgenden Kapitel 5 untersuchte Co-Oligomerisierung von Olefingemischen.

4.1 Einfluss des Trägermaterials und der Nickelbeladung

4.1.1 Propenoligomerisierung

In Abbildung 4-1 ist exemplarisch der Umsatz der Propen-Oligomerisierungsexperimente für die drei nickelfreien SIRALOX-Trägermaterialien über der Versuchsdauer dargestellt. Nach einer anfänglichen Einlaufphase der Reaktion, stabilisiert sich der Umsatz jeweils nach einer Versuchsdauer von ca. 2 h, weshalb die Umsätze ab diesem Zeitpunkt dargestellt sind. Nach $T_{OS} = 6\text{ h}$ wird die Propenzufuhr in den Reaktor beendet und die Spülphase beginnt. Die Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni weisen über der Versuchsdauer höhere Umsätze als 20/0Ni vor. Dies korreliert mit der Dichte an BSZ auf den Katalysatoren (vgl. dazu Abbildung 3-6). Das Trägermaterial 40/0Ni weist die höchste Dichte an BSZ auf, 20/0Ni die geringste, weshalb diese Materialien zum Maximum und Minimum der Propenumsätze der nickelfreien Katalysatoren führen.

Im Allgemeinen ist über die Versuchsdauer ein leichter Rückgang des Umsatzes zu beobachten. Dies ist auf die Ablagerung langkettiger Oligomere auf dem Katalysator zurückzuführen, wodurch dessen BSZ nach und nach bedeckt und Poren blockiert werden. Damit ist die Zugänglichkeit der BSZ nicht mehr vollumfänglich gegeben, wodurch der Propenumsatz mit zunehmender Reaktionsdauer sinkt. Dieses Phänomen wurde bspw. von Diaz et al. [174] bereits beschrieben.

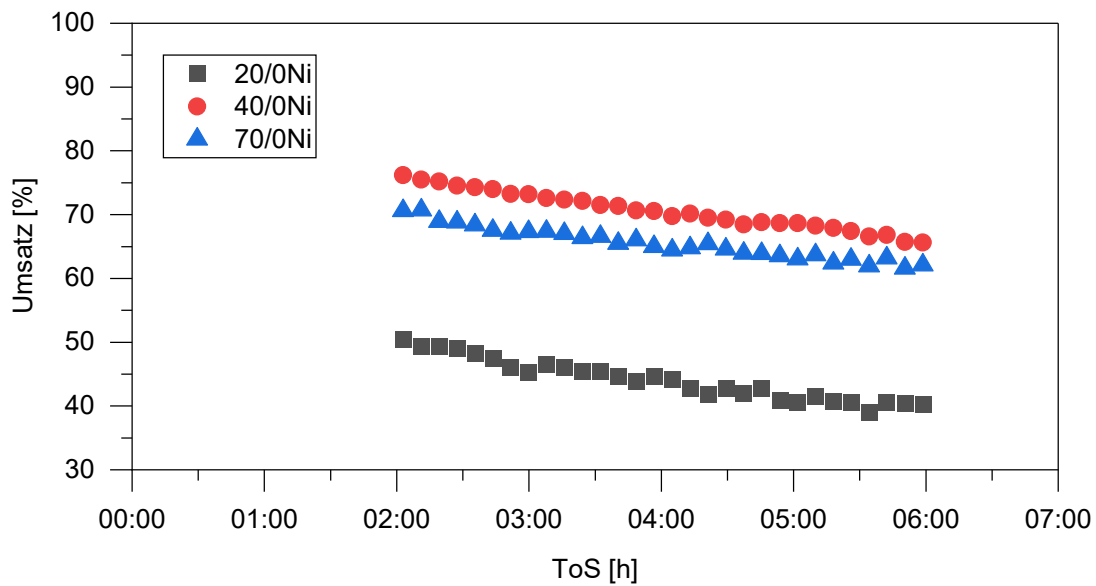


Abbildung 4-1: Propenumsätze der Trägermaterialien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Da die Reaktion nach 4 h dennoch einen stabilen Zustand erreicht hat, ist nach dieser Reaktionsdauer der Umsatz bereits ein guter Indikator für die Aktivität des Katalysators. In weiteren Experimenten werden deshalb die Umsätze der Olefine sowie die Selektivitäten zu Benzin und Kerosin in tabellarischer Form jeweils nach 4 h angegeben. Für den Vergleich der nickelfreien Katalysatoren sind diese Daten in Tabelle 4-1 aufgelistet. Wie auch anhand von Abbildung 4-2 zu sehen ist, welche die Kettenlängenverteilung der flüssigen Produkte beschreibt, ist der Anteil kurzketziger Oligomere bis C_9 mit 20/0Ni am höchsten. Die Produkte der beiden anderen Katalysatoren weisen C_9 jeweils mit 28 % auf, jedoch liegt ebenso der Anteil an langkettigen C_{13+} -Oligomeren bei annähernd 30 %. Aufgrund dieser Verschiebung des Produktspektrums zu langkettigeren Oligomeren ist die Selektivität zu Benzin (C_{5-10}) mit 40/0Ni und 70/0Ni geringer als mit 20/0Ni. Hingegen ist die Selektivität zu Kerosin (C_{9-16}) nur geringfügig höher, da die C_9 -Fraktion ebenfalls Bestandteil des Kerosins ist und die Differenz zu 20/0Ni aus den Oligomeren mit Kettenlängen $C_{<9}$ resultiert. Jedoch ist zu beachten, dass die Kerosinfraktion mit 20/0Ni einen niedrigeren Oligomerisierungsgrad, also eine kürzere durchschnittliche Kohlenstoffkettenlänge aufweist und somit einen leichteren Flugtreibstoff darstellt.

Tabelle 4-1: Propenumsätze, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der Trägermaterialien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$
20/0Ni	44,1	50,3	89,0
40/0Ni	69,7	40,2	93,5
70/0Ni	64,5	40,0	93,9

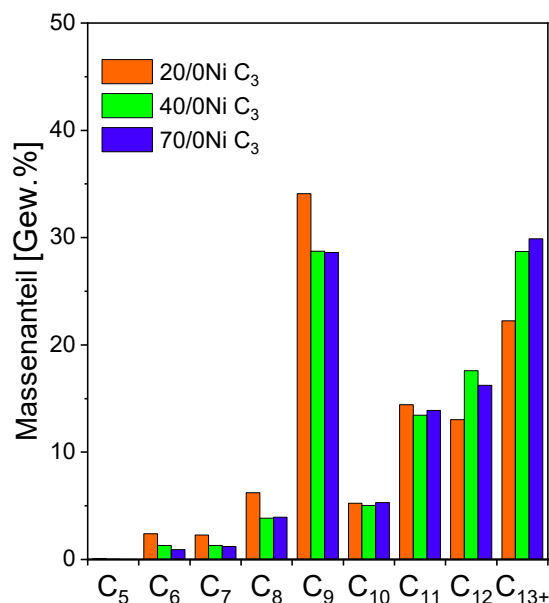


Abbildung 4-2: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung der nickelfreien Trägermaterialien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Im Produktspektrum ist auffällig, dass das Propen-Dimer C_6 in vergleichsweise geringen Anteilen von unter 5 % im Produkt enthalten ist. Da jedoch C_9 bis zu 35 % und auch C_{12} mit 18 % im flüssigen Produkt vorliegen, muss C_6 als Intermediat gebildet werden und dann zu den höheren Oligomeren weiterreagieren. Dabei kann C_6 mit Propen zu C_9 co-oligomerisieren, aber auch mit einem weiteren Hexenmolekül zu C_{12} dimerisieren. Wilshier et al. [120] haben mit H-ZSM-5-Katalysatoren vergleichbare Produktspektren beobachtet. Ebenso wurde von Harms et al. [111] eine geringe Selektivität zu Hexen an Silica-Alumina-Katalysatoren aufgezeigt, während die Hauptanteile auf die Oligomere C_9 , C_{12} und C_{15} anfallen.

An der hier vorliegenden Produktverteilung der Propenoligomerisierung fällt zudem auf, dass neben den ganzzahligen Vielfachen auch Oligomere mit davon abweichenden Kohlenstoffkettenlängen gebildet werden. Dies ist auf Metathesereaktionen zurückzuführen. Durch den Austausch von Alkylgruppen zwischen den Olefinen kommt es so bspw. zur Bildung von C_8 , C_{10} und C_{11} . Eine zusätzliche Co-Oligomerisierung dieser mit Propen ist ebenfalls möglich. Da C_8 und C_{10} zu vergleichbaren Anteilen vorliegen, stellt eine Metathese von zwei C_9 -Molekülen zu jeweils einem C_8 - und einem C_{10} -Oligomer eine mögliche Erklärung hierfür dar.

Nachfolgend wird der Einfluss der Nickelbeladung auf die Propenoligomerisierung betrachtet. Dafür sind in Abbildung 4-3 die Produktverteilungen mit den Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni, also dem Trägermaterial SIRALOX 40 mit drei verschiedenen Nickelbeladungen 0 Gew.%, 2 Gew.% und 5 Gew.%, abgebildet. Darunter sind die zugehörigen Propenumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten in Tabelle 4-2 dargestellt.

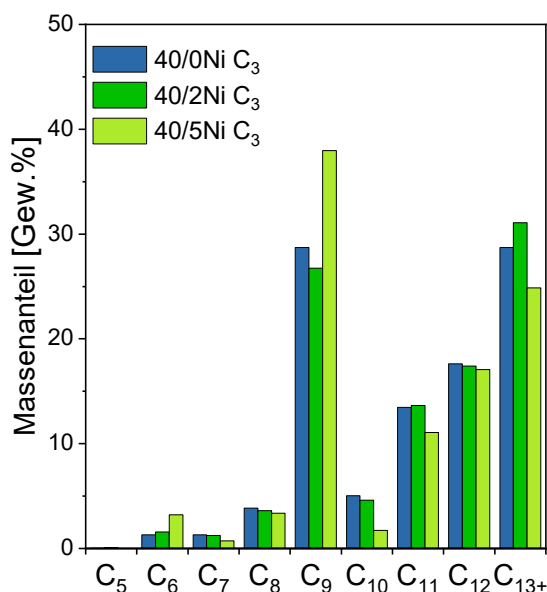


Abbildung 4-3: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung der nickelbeladenen Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Die Massenanteile der Oligomere sind für alle Nickelbeladungen ähnlich. Das Hauptprodukt ist C₉, wohingegen kürzere Oligomere nur in Anteilen unter 5 % vorliegen. Neben C₉ werden primär Oligomere mit Kettenlängen C_{≥11} gebildet. Dabei zeigt sich, dass eine Nickelbeladung von 2 Gew.% einen geringen Einfluss auf die Produktverteilung nimmt und die Differenz zum nickelfreien Katalysator innerhalb von $\pm 2 \text{ }_{\text{p}}\%$ liegt. Hingegen zeigt sich mit 5 Gew.% Nickel eine Verschiebung zu kurzkettigeren Oligomeren. Der Anteil an C₉ ist mit annähernd 40 % um ca. 30 % höher als mit 0 oder 2 Gew.% Nickel. Gleichzeitig verringert sich der Anteil an langkettigen Oligomeren der Fraktion C₁₃₊. Dies ist erneut auf die Dichte der BSZ zurückzuführen. Durch die Beladung mit Nickel werden diese belegt und die Verfügbarkeit der BSZ für die Oligomerisierungsreaktion reduziert (vgl. Kapitel 3.2). Dies zeigt sich auch in den geringeren Anteilen an nicht-ganzzahligen Vielfachen des Propens, wie bspw. C₁₀, da säure-katalysierte Metathesen reduziert werden und somit primär Propenoligomere vorliegen.

Tabelle 4-2: Propenumsätze, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$
40/0Ni	69,7	40,2	93,5
40/2Ni	86,0	37,9	93,5
40/5Ni	87,6	47,0	92,7

In Bezug auf den Propenumsatz zeigt sich, dass mit steigender Nickelbeladung mehr Propen abreagiert. Da die Anzahl der BSZ mit zunehmendem Nickelgehalt jedoch reduziert wird, muss Propen folglich auch an Nickelzentren oligomerisieren. Bei einer Nickelbeladung von 2 Gew.% folgen daraus leicht geringere Anteile an C₉ und erhöhte Anteile an C₁₃₊. Im Allgemeinen ist aus der Literatur mit steigendem

Umsatz eine Zunahme des durchschnittlichen Oligomerisierungsgrades bei Olefin-Oligomerisierungen zu erwarten, wodurch sich das Produktspektrum zu längeren Oligomeren verschiebt [122, 274]. Mit 5 Gew.% Nickel wird an dem vorliegenden Katalysatorsystem der höchste Propenumsatz erzielt, jedoch verschiebt sich das Spektrum zu kürzeren Oligomeren. Daraus resultiert, dass die Propen-Oligomerisierung zu Oligomeren mit Kettenlängen $C_{>12}$ bevorzugt an BSZ abläuft. Durch Nickel sind diese allerdings teilweise blockiert, resultierend in höheren Anteilen an C_6 und C_9 . Die Selektivität zu Benzin steigt somit, jedoch ist durch die Nickelkatalyse und dessen Koordinations-Insertions-Mechanismus ein niedrigerer Verzweigungsgrad der Oligomere zu erwarten, resultierend in einer geringeren Klopffestigkeit und Benzinqualität. Hinsichtlich der Kerosinfraktion bleibt aufgrund der gewählten Kettenlängenbereiche die Selektivität bei jeweils 93 %. Allerdings ist hier ebenfalls von einer erhöhten Linearität der Oligomere mit steigender Nickelbeladung auszugehen, deren Auswirkungen auf die Kraftstoffqualität und Normkonformität in Kapitel 5.1.4 weiter ausgeführt werden.

4.1.2 1-Butenoligomerisierung

Analog zur Propenoligomerisierung wurden Experimente mit 1-Buten durchgeführt, um den Einfluss des Trägermaterials und der Nickelbeladung auf dessen Homo-Oligomerisierung aufzuklären. In Abbildung 4-4 sind die Produktverteilungen der Experimente dargestellt, links der Vergleich der nickelfreien Katalysatoren 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni sowie rechts die jeweils mit 2 Gew.% Nickel beladenen Katalysatoren.

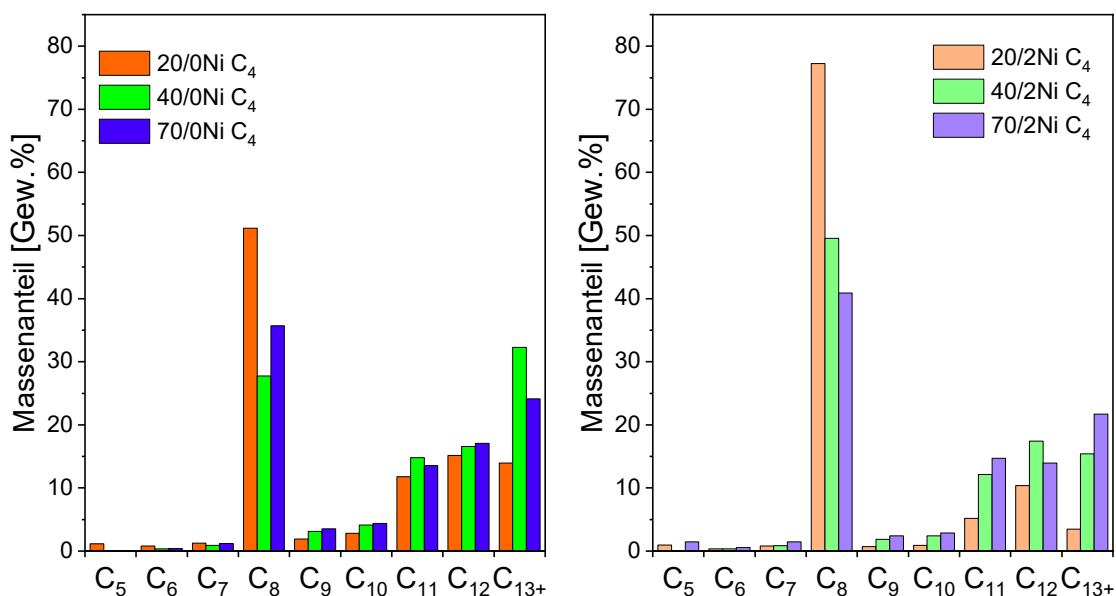


Abbildung 4-4: Produktverteilungen der 1-Butenoligomerisierungen mit nickelfreien (links) und mit 2 Gew.% Ni beladenen Katalysatoren (rechts) ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Dimere, in Form von Octenen, repräsentieren den größten Anteil der 1-Buten-Oligomerisierung. Zusätzlich bilden sich Trimere (C_{12}) und Tetramere (C_{16}) als auch Kohlenwasserstoffe mit nicht

ganzzahligen Vielfachen von Buten, wie beispielsweise C_7 oder C_{11} . Die Bildung dieser ist erneut auf Metathesereaktionen zurückzuführen. Der Vergleich der Trägermaterialien weist wieder auf einen Zusammenhang zwischen der Dichte der BSZ und der Anteile der Oligomere hin. So ist mit 20/0Ni der Anteil an C_8 mit 51 % annähernd doppelt so hoch wie mit 40/0Ni ($x_{C_8} = 27\%$), dem Material mit der höchsten Dichte an BSZ. Der C_8 -Anteil im Produktspektrum des 70/0Ni liegt konsequenterweise zwischen diesen beiden Werten. Gegensätzlich verhält es sich bei den Anteilen von C_{13+} . Mit einem Anteil von 32 % bildet der Katalysator 40/0Ni diese Fraktion mit einer mehr als doppelt so hohen Selektivität im Vergleich zu 20/0Ni ($x_{C_{13+}} = 14\%$), während 70/0Ni mit 24 % erwartungsgemäß dazwischen platziert ist. In Tabelle 4-3 spiegelt sich diese Reihenfolge ebenfalls in den 1-Buten-Umsätzen wider. Dies lässt analog zur Propenoligomerisierung den Schluss zu, dass mit einer höheren Dichte an BSZ der Umsatz und damit auch der mittlere Oligomerisierungsgrad steigt. Durch eine Nickeldotierung wird dieser Effekt teilweise noch verstärkt, wie der Vergleich der Katalysatoren mit 2 Gew.% Nickel bestätigt (Abbildung 4-4 rechts).

Tabelle 4-3: 1-Butenumsätze, Isoindex, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für die nickelfreien und mit 2 Gew.% Ni beladenen Katalysatoren ($WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

Katalysator	$X_{1\text{-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso } C_8}$
20/0Ni	87,4	59,1	45,6	1,97
20/2Ni	48,4	81,0	20,6	1,69
40/0Ni	94,7	36,4	70,9	1,95
40/2Ni	87,2	55,0	49,2	1,93
70/0Ni	89,4	45,3	62,6	1,95
70/2Ni	92,1	49,6	55,6	1,90

Eine Imprägnierung mit 2 Gew.% Nickel zeigt in Tabelle 4-3, dass diese sich unterschiedlich auf die Performance der Trägermaterialien auswirkt. Mit 20/2Ni sinkt der Umsatz im Vergleich zum nickelfreien Trägermaterial deutlich ab ($X_{1\text{-Buten}} = 87,4\% \rightarrow 48,4\%$), wohingegen dies für 40/2Ni nur in geringem Maße der Fall ist und bei 70/2Ni der Umsatz sogar leicht ansteigt. Da auch die Unterschiede der Produktverteilung zwischen 70/0Ni und 70/2Ni am geringsten ausfallen, stellen die SIRALOX 70-basierten Katalysatoren hier eine Ausnahme dar (vgl. Abbildung 4-4). Ein möglicher Grund dafür könnte der mittlere Durchmesser der Poren des Katalysators darstellen. Dieser ist bei SIRALOX 70 am größten, wodurch weniger Poren durch die Nickelimprägnierung blockiert werden und die darin enthaltenen BSZ weiterhin für die Oligomerisierung zur Verfügung stehen. Zudem nimmt Nickel an der Butenoligomerisierung teil. Dies wird anhand des Isoindex der C_8 -Fraktionen deutlich, der den durchschnittlichen Verzweigungsgrad derer angibt. Bei 120 °C findet eine Doppelbindungsisomerisation von 1-Buten zu 2-Butenen statt, die im Vergleich zur Oligomerisierung schnell abläuft. Daraus resultiert, dass durch deren Dimerisierung hauptsächlich 2-fach verzweigte Octene entstehen. Der Wert des Isoindex liegt folglich nahe an 2. Die zugehörigen ROZ werden gemäß [16] auf 70-80 geschätzt. Bei den nickelhaltigen Katalysatoren ist der Isoindex im Vergleich zu den

nickelfreien Katalysatoren geringer. Die nickelkatalysierte Oligomerisierung neigt durch den Koordinations-Insertions-Mechanismus zur Bildung linearer Produkte, was durch den Rückgang des Isoindex bestätigt wird. Jedoch wird ersichtlich, dass aufgrund der zurückgehenden Umsätze der säurekatalysierte Mechanismus an BSZ der bevorzugte Pfad der 1-Butenoligomerisierung ist.

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse werden mit einer höheren Nickelbeladung von 5 Gew.% nochmals deutlicher. In Abbildung 4-5 sind deshalb die Produktspektren der 1-Butenoligomerisierung des SIRALOX 40 mit drei verschiedenen Nickelbeladungen, 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni, gegenübergestellt. Mit 5 Gew.% Nickel verschiebt sich die Kettenlängenverteilung noch einmal zu kurzkettigen Oligomeren wie C_8 und der Anteil an C_{13+} sinkt weiter. Durch die Zugabe von Nickel lässt sich folglich das Produktspektrum der 1-Butenoligomerisierung von Kerosin ($S_{\text{Kerosin}} = 71\%$) zu Benzin ($S_{\text{Benzin}} = 60\%$) verschieben. Zudem nehmen aufgrund der geringeren Anzahl an zur Verfügung stehenden BSZ Metathesereaktionen ab, resultierend in geringeren Anteilen an Nebenprodukten wie bspw. C_{9-11} . In Tabelle 4-4 ist ein weiterer Rückgang des 1-Buten-Umsatzes zu erkennen sowie eine deutliche Verringerung des Isoindex auf 1,71. Der Anteil der Dimere, die über Nickel gebildet werden, nimmt somit nochmals zu, woraus auf sinkende Kraftstoffqualitäten bzgl. der Octanzahl des Benzins und der Kälteeigenschaften des Kerosins geschlossen werden kann.

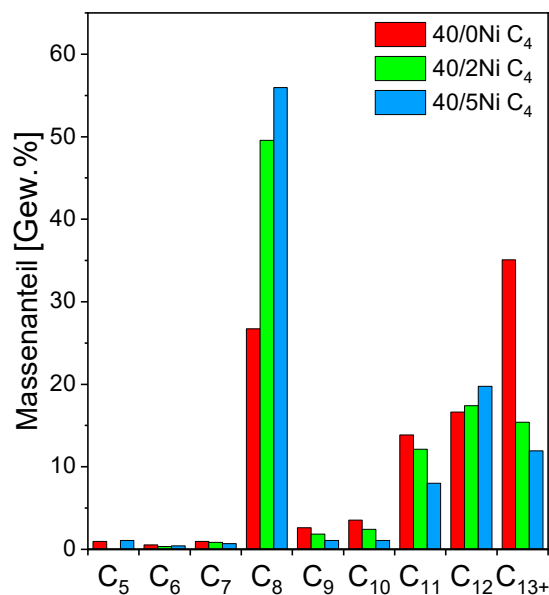


Abbildung 4-5: Produktverteilung der 1-Butenoligomerisierung an den Katalysatoren 40/0Ni, sowie 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Tabelle 4-4: 1-Butenumsätze, Isoindex, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für die Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{1\text{-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso } C_8}$
40/0Ni	94,7	36,3	70,9	1,95
40/2Ni	87,2	55,0	49,2	1,93
40/5Ni	79,6	60,3	41,9	1,71

4.2 Druckvariation

Wie in Kapitel 2.4.2 bereits erläutert wurde, gibt es in der Literatur widersprüchliche Berichte über den Einfluss des Drucks auf die Olefin-Oligomerisierung. Daher wurden in dieser Arbeit zwei Druckniveaus ($p_{\text{Olefin}} = 16$ bzw. 32 bar) untersucht und die Ergebnisse bezüglich des Olefinumsatzes, der Produktzusammensetzung und der Verzweigungen im folgenden Abschnitt dargestellt.

4.2.1 Propenoligomerisierung

In Abbildung 4-6 sind die Kettenlängenverteilungen der Propenoligomerisierung bei 16 und 32 bar für die drei Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni dargestellt. Die Hauptbestandteile der Oligomere fallen auf die Kettenlängen C_9 sowie C_{13+} an. Unter höherem Druck zeigt sich, dass sich das Produktspektrum tendenziell zu längeren Kettenlängen verschiebt, wie anhand der Fraktion C_{13+} für 40/0Ni und 40/2Ni zu erkennen ist. Dieses Verhalten ist im Anhang B.1.1 in Abbildung B 2 ebenfalls für 70/0Ni und 20/2Ni dargestellt.

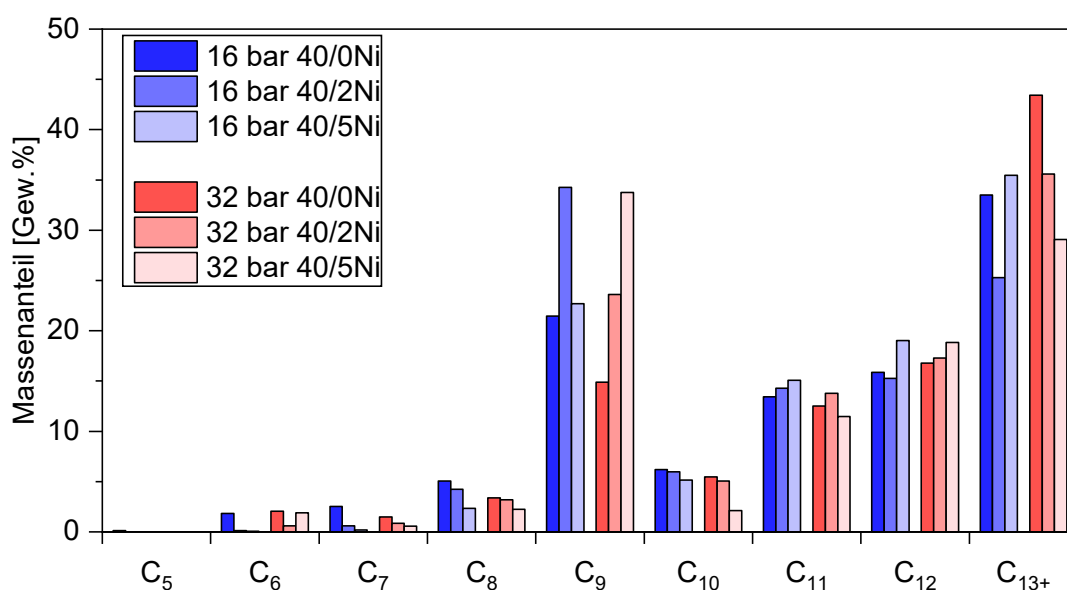


Abbildung 4-6: Produktverteilung der Propenoligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$).

40/5Ni stellt hier eine Ausnahme dar, da mit steigendem Druck das Produktspektrum zu kürzeren Oligomeren verschoben wird. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine Druckabhängigkeit der Oligomerisierungsmechanismen. Bei $p_{\text{Propen}} = 32$ bar zeigen sich hinsichtlich des Umsatzes nur geringe Differenzen im Rahmen der untersuchten Katalysatoren mit einem leichten Rückgang des Propenumsatzes bei zunehmender Nickelbeladung (vgl. Tabelle 4-5). Bei 16 bar hingegen sinkt mit 2 Gew.% Nickel der Propenumsatz von 70 % (40/0Ni) auf 45 %, ehe bei einer Beladung von 5 Gew.% wieder 65 % umgesetzt werden. Im letzteren Fall scheint die Nickelkatalyse die säure-katalysierte

Propen-Oligomerisierung zu überwiegen und eine Druckabhängigkeit aufzuweisen. Mit 2 Gew.% Nickel werden BSZ bedeckt, jedoch werden nicht ausreichend Nickelzentren zugegeben, um diese Reduktion an aktiven Zentren zu kompensieren, wodurch der Propenumsatz sinkt. Mit 5 Gew.% Nickel ist dies jedoch der Fall, wodurch der Propenumsatz ansteigt. Da dieses Phänomen nur bei 16 bar zu beobachten ist, zeigt sich eine Druckabhängigkeit der Oligomerisierungsmechanismen. Jiang et al. [175] beobachteten ein ähnliches Verhalten bei der Ethenoligomerisierung mit ionischen Flüssigkeiten. Zudem bestätigten Yeh et al. [176] eine Druckabhängigkeit des Cossee-Arlman-Mechanismus für die sequenziellen Koordination-Insertions-Reaktionen der Propenoligomerisierung. Ebenso werden säure-katalysierte Metathesereaktionen bspw. zu C_{10} und C_{11} mit zunehmender Ni-Beladung und steigendem Druck reduziert, wodurch der zunehmende Einfluss der Nickel-Katalyse erklärt werden kann. Mit zunehmender Nickel-Beladung ist es wahrscheinlich, dass der für die Oligomerisierung zu C_{13+} -Oligomeren relevante säure-katalysierte Mechanismus durch die fortschreitende Blockade der BSZ und den Einflussgewinn der Nickel-Katalyse mit steigendem Druck gehemmt wird, wodurch der Anteil langkettiger Oligomere sinkt. Dieser Effekt wird ebenfalls erst ab 5 Gew.% Nickel ersichtlich, da mit 2 Gew.% bei 32 bar ein höherer Anteil an C_{13+} als bei 16 bar im Produktspektrum vorliegt und somit noch ausreichend BSZ für die säure-katalytische Oligomerisierung zur Verfügung stehen.

Im Allgemeinen sind bei höheren Drücken höhere Umsätze zu erwarten, da es sich bei der Oligomerisierung um eine Reaktion mit Volumenkontraktion handelt und diese somit mit zunehmendem Druck kinetisch bevorzugt abläuft. Dies wird durch die Ergebnisse in Tabelle 4-5 bestätigt. Durch den Bezug der umgesetzten Propenmoleküle auf die Anzahl der BSZ zeigt sich ebenfalls eine zunehmende Aktivität mit steigendem Druck (vgl. Anhang B.1.1, Abbildung B 3). Damit einhergehend sind höhere Oligomerisierungsgrade zu erwarten, welche jedoch aufgrund der vorliegenden Ergebnisse zur Propenoligomerisierung nicht pauschalisiert angenommen werden können.

Tabelle 4-5: Umsatz und Kraftstoffselektivitäten der Propenoligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$).

Katalysator	p [bar]	X_{Propen} [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]
40/0Ni	16	70,6	37,2	90,5
	32	97,8	27,3	93,1
40/2Ni	16	45,0	45,2	95,0
	32	96,1	33,3	95,3
40/5Ni	16	65,1	30,4	97,4
	32	90,8	40,6	95,3

Durch den höheren Umsatz bei höheren Drücken ist eine zunehmende Bildung von flüssigen Oligomeren in den Katalysatorporen zu erwarten. Die Füllung der Katalysatorporen mit Flüssigkeit kann sich limitierend auf den Stofftransport für die Oligomerisierung auswirken. Durch einen Flüssigkeitsfilm auf dem Katalysator ist die Zugänglichkeit der BSZ für die Olefine gehemmt, da diese

zunächst durch diese Oligomere hindurchdiffundieren müssen ehe sie an die aktiven Zentren gelangen und dort oligomerisieren können. Dadurch würde sich folglich der Olefinumsatz reduzieren und das Produktspektrum zu kürzeren Kettenlängen verschieben. Dieser Effekt wurde in einem Rieselbettversuch unter Zugabe von inertem iso-Octan am Katalysator 40/0Ni untersucht und bestätigt. In Anhang B.1.2 sind die Ergebnisse der Untersuchung zur Sättigung der Katalysatorporen im Vergleich zu denen eines „Standard“-Oligomerisierungsexperimentes bei identischen Reaktionsbedingungen gegenübergestellt. Auf die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse hat das Flüssigkeits-Hold-Up im Reaktor jedoch nur einen geringen Einfluss, da die gegenteiligen Effekte beobachtet werden konnten.

4.2.2 1-Butenoligomerisierung

In der nachfolgenden Abbildung 4-7 sind die Produktverteilungen der nickelfreien Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni bei 16 und 32 bar dargestellt. Der Vergleich der Druckniveaus zeigt, dass in beiden Fällen das Spektrum nur geringfügig beeinflusst wird. So nimmt der Anteil der Dimere C_8 und der Trimere C_{12} leicht zu. Der Anteil langkettiger Oligomere der Fraktion C_{13+} nimmt mit steigendem Druck für 40/0Ni minimal zu, hingegen für 70/0Ni leicht ab. Somit ist kein klarer Trend mit nickelfreien Katalysatoren zu beobachten. Jedoch nimmt der Anteil an gebildeten Nebenprodukten wie bspw. C_9 oder C_{11} durch Metathese ab, wodurch auf eine geringfügige Druckabhängigkeit dieser geschlossen werden kann. Insgesamt zeigt sich jedoch eine eher geringe Abhängigkeit der Produktverteilung hinsichtlich des Reaktionsdruckes. Dies wird anhand von Tabelle 4-6 ebenfalls aus den Umsätzen des 1-Buten und der Selektivitäten zu Benzin und Kerosin ersichtlich. Auf den Isoindex der Kraftstoffe scheint der Reaktionsdruck während der säure-katalysierten Oligomerisierung ebenfalls nur minimale Auswirkungen zu haben.

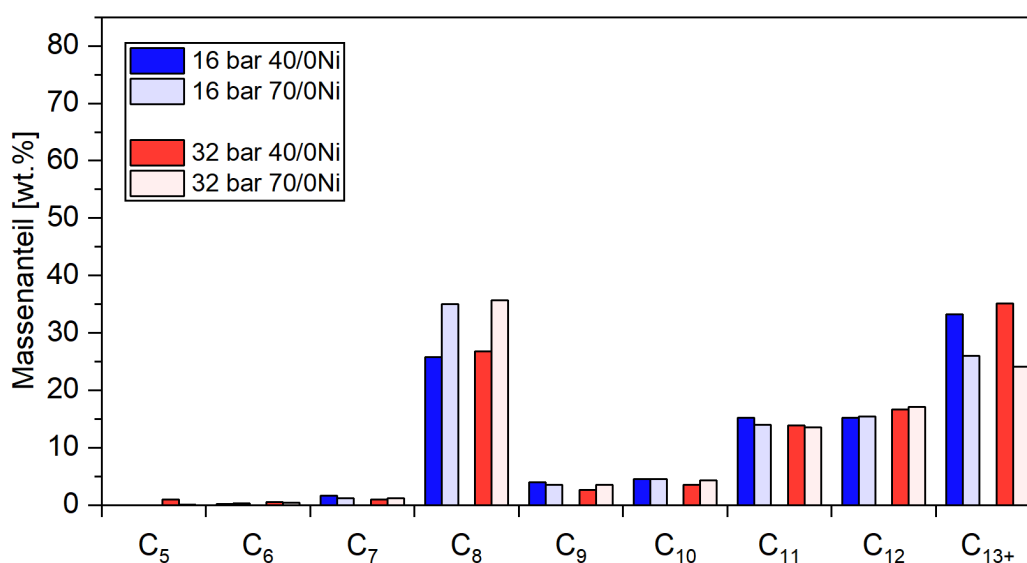


Abbildung 4-7: Produktverteilung der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den nickelfreien Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV_{40/0Ni} = 2\text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4\text{ h}^{-1}$).

Tabelle 4-6: Umsatz sowie Kraftstoffselektivitäten der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den nickelfreien Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV_{40/0Ni} = 2\text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4\text{ h}^{-1}$).

Katalysator	p [bar]	$X_{1\text{-Buten}}$ [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]	$I_{\text{iso C}_8}$
40/0Ni	16	95,1	36,3	72,3	1,96
	32	96,6	35,4	71,7	1,99
70/0Ni	16	84,3	44,7	63,4	1,96
	32	89,5	45,3	62,6	1,95

Für die nickelbeladenen Katalysatoren 40/5Ni und 20/2Ni ist ein Trend zu kürzeren Oligomeren der Kettenlänge C_8 mit steigendem Druck erkennbar (vgl. Abbildung 4-8). Während der C_8 -Anteil zunimmt, ist ein Rückgang der Anteile langkettigerer Oligomere ab einer Kettenlänge von C_{10} zu beobachten. Solch ein Rückgang der durchschnittlichen Kettenlänge an nickelbeladenen Katalysatoren wurde bereits bei Propen festgestellt und spiegelt sich in Tabelle 4-7 in einer Steigerung der Benzinselektivität wider. Der zunehmende Einfluss des nickelkatalysierten Reaktionspfades mit steigendem Druck wird im Fall des 40/5Ni zudem durch den verringerten Isoindex der C_8 -Olefine verdeutlicht. Da mit 20/0Ni bereits das Trägermaterial mit der geringsten Dichte an BSZ vorliegt, wirkt sich bereits eine Beladung mit 2 Gew.% Nickel förderlich auf den 1-Buten-Umsatz aus. Die geringe Acidität des Trägermaterials hat ebenfalls zur Folge, dass eine vorangehende Isomerisierung des 1-Buten unwahrscheinlicher ist und deshalb der Isoindex auf beiden Druckniveaus mit unter 1,7 vergleichsweise niedrig ausfällt.

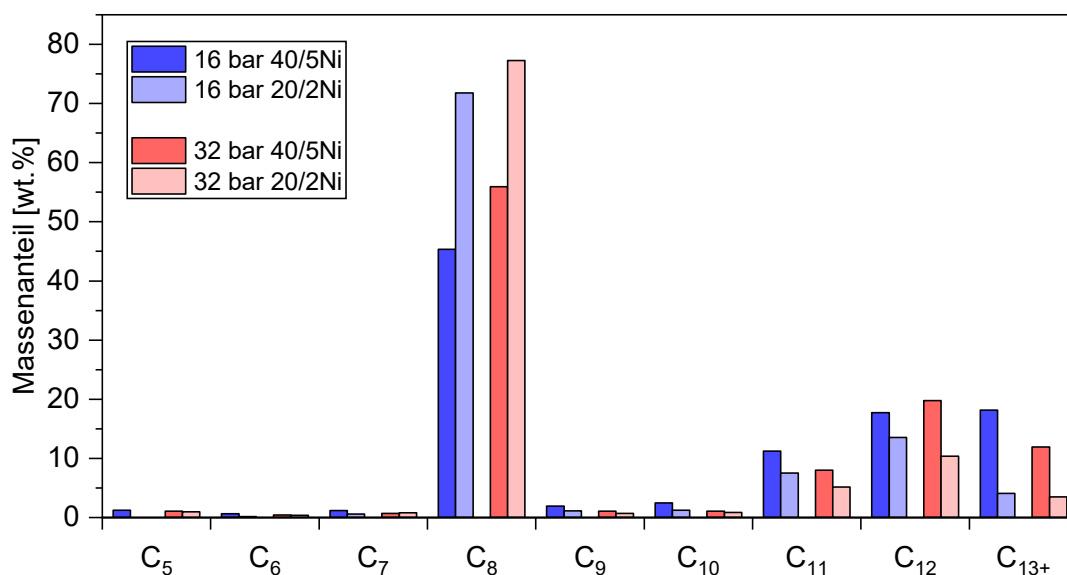


Abbildung 4-8: Produktverteilung der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/5Ni und 20/2Ni ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4\text{ h}^{-1}$).

Tabelle 4-7 Umsatz, sowie Kraftstoffselektivitäten der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/5Ni und 20/2Ni ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4\text{ h}^{-1}$).

Katalysator	p [bar]	$X_{1\text{-Buten}}$ [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]	$I_{\text{iso C}_8}$
40/5Ni	16	79,8	52,9	51,6	1,82
	32	79,6	60,3	41,9	1,71
20/2Ni	16	33,7	74,8	27,5	1,62
	32	48,4	81,0	20,6	1,69

4.3 WHSV-Variation

4.3.1 Propenoligomerisierung

Der Einfluss der $WHSV$ auf das Produktspektrum der Propenoligomerisierung wurde für drei verschiedene Raumgeschwindigkeiten ($WHSV = 2 / 4 / 8\text{ h}^{-1}$) an den nickelfreien Katalysatoren 20/0Ni und 40/0Ni untersucht. Die Kettenlängenverteilungen sind in der nachfolgenden Abbildung 4-9 dargestellt.

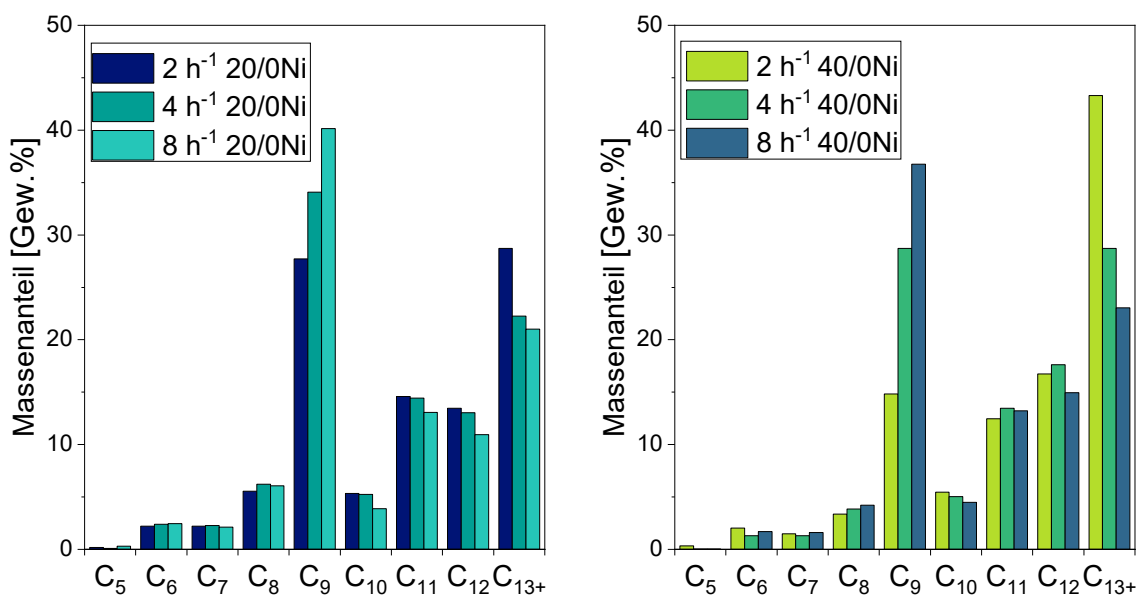


Abbildung 4-9: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung bei variierender $WHSV$ an 20/0Ni (links) sowie 40/0Ni (rechts) ($T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

Bei beiden Katalysatoren zeigt sich, dass mit steigender $WHSV$ das Produktspektrum zu kürzeren Kettenlängen verschoben wird. Dies wird aus dem Vergleich der Kettenlängen C₉ und C₁₃₊ ersichtlich. Der Anteil des Trimers C₉ steigt mit kürzeren Verweilzeiten, wohingegen C₁₃₊ in geringerem Maße gebildet wird. Durch die kürzere Verweilzeit im Reaktor bei steigender $WHSV$ hat das zugeführte Propen weniger Zeit am Katalysator zu (re-)adsorbieren und mit weiteren Olefinen zu reagieren. Dies spiegelt sich auch in Tabelle 4-8 und 4-9 in einer Verringerung der Propenumsätze wider. Ebenso ist die

Möglichkeit der erneuten Adsorption von Oligomeren an BSZ reduziert, wodurch der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der flüssigen Produkte sinkt und somit vermehrt kurzkettige Oligomere gebildet werden. Auf die Bildung des Dimers C_6 hat die *WHSV* einen vernachlässigbaren Einfluss, ebenso wie auf Nebenreaktionen wie die Metathese.

Der Vergleich der Katalysatoren zeigt, dass die Anteile an C_9 und C_{13+} mit 40/0Ni deutlicher variieren als mit 20/0Ni. Dies ist auf ein Zusammenspiel mit der Dichte der BSZ zurückzuführen. 40/0Ni ermöglicht bei langen Verweilzeiten durch die hohe Dichte an BSZ eine hohe Chance auf eine erneute Adsorption von Oligomeren und damit deren Oligomerisierung zu langkettigen Olefinen mit Kettenlängen C_{13+} . Durch die geringere Dichte der BSZ auf 20/0Ni ist dort auch bei langen Verweilzeiten eine Readsorption unwahrscheinlicher, wodurch bereits bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 h^{-1} C_9 -Oligomere mit einem Anteil von 28 % gebildet werden. Durch eine Steigerung der Raumgeschwindigkeit auf 8 h^{-1} steigt dieser Anteil um 42 % auf 40 % an, wohingegen mit 40/0Ni der Anstieg über 70 % beträgt.

Tabelle 4-8: Propenumsätze sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende *WHSV* (Katalysator 20/0Ni, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

<i>WHSV</i> [h^{-1}]	X_{Propen} [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]
2	78,0	43,2	89,8
4	44,1	50,3	89,0
8	15,1	55,0	89,0

Tabelle 4-9: Propenumsätze sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende *WHSV* (Katalysator 40/0Ni, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

<i>WHSV</i> [h^{-1}]	X_{Propen} [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]
2	97,8	27,2	93,1
4	69,7	40,2	93,5
8	32,5	48,8	92,5

In Abbildung 4-10 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Variation der *WHSV* in Bezug auf die BSZ dargestellt. Bei einer *WHSV* von 8 h^{-1} geht der Umsatz des Propens pro μmol BSZ und Sekunde im Vergleich zu den geringeren *WHSV*s zurück. Somit kann auf eine mikrokinetische Limitierung der Propen-Oligomerisierungsreaktion geschlossen werden. In Tabelle 4-10 sind die Werte der reaktionstechnischen Kennzahlen und der zugehörigen Parameter angegeben. Sowohl das Weisz-Prater-Kriterium (vgl. Formel 3.13) als auch das Maers-Kriterium (vgl. Formel 3.14) ist erfüllt, sodass weder der innere noch äußere Stofftransport den reaktionslimitierenden Schritt darstellt und folglich eine Limitierung durch die Mikrokinetik der Oligomerisierungsreaktion bestätigt wird.

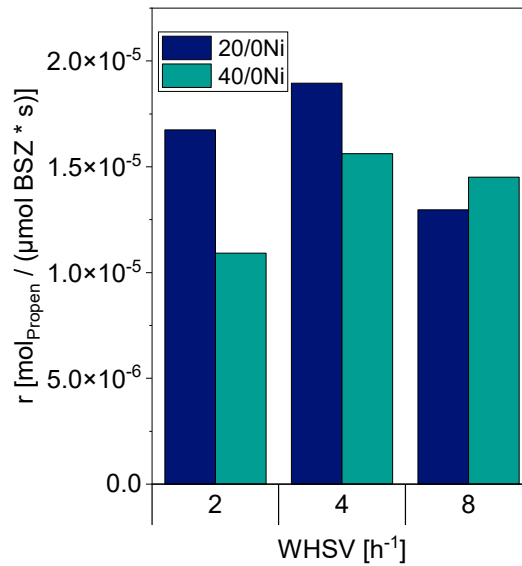


Abbildung 4-10: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Propenoligomerisierung in Bezug auf BSZ für variierende $WHSV$ an 20/0Ni und 40/0Ni ($T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

Tabelle 4-10: Reaktionstechnische Kennzahlen und Parameter für deren Berechnung bei der Propenoligomerisierung an 40/0Ni bei $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{C3}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$ und $WHSV = 8\text{ h}^{-1}$.

Parameter	Wert	Einheit
$\bar{X}_{\text{C3}}$	32,5 %	-
$\dot{n}_{\text{C3},0}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$	mol/s
$\dot{n}_{\text{C3},s}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	mol/s
$c_{\text{C3},0}$	979	mol/m ³
r_{A}	$3,77 \cdot 10^{-8}$	mol/(m ² s)
r_{V}	0,27	mol/(m ³ s)
D_{eff}	$2,01 \cdot 10^{-7}$	m ² /s
Ψ_{WP}	$1,93 \cdot 10^{-4}$	-
Ψ_{Maers}	$7,18 \cdot 10^{-8}$	-

4.3.2 1-Butenoligomerisierung

Analog zu Propen wurde für die 1-Butenoligomerisierung der Einfluss der Raumgeschwindigkeit im Fall der Katalysatoren 20/0Ni und 40/0Ni untersucht. Die zugehörigen Produktspektren sind in Abbildung 4-11 dargestellt. Das Dimer C_8 liegt jeweils als Hauptkomponente vor und wird am 20/0Ni-Katalysator mit Selektivitäten von bis zu 55 % gebildet. Im Fall des 40/0Ni-Katalysators liegt der maximale C_8 -Anteil bei 40 %, welcher ebenfalls bei einer $WHSV$ von 8 h^{-1} erzielt wird. Der Vergleich der Anteile an langkettigen Oligomeren zeigt, dass durch die Erhöhung der $WHSV$ von 2 h^{-1} auf 8 h^{-1} der Anteil an C_{13+} halbiert wird. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch eine Reduktion der Verweilzeit eine Verschiebung der Kettenlängenverteilung zu kürzeren Oligomeren erfolgt.

Der Vergleich der Katalysatoren zeigt, dass bei 20/0Ni bereits durch die Erhöhung der $WHSV$ von 2 h^{-1} auf 4 h^{-1} einen Shift zu kürzeren Kohlenstoffkettenlängen erfolgt, welcher durch den Anstieg des C_8 -

Anteils von 43 % auf 51 % erkennbar ist. Dies entspricht einer Steigerung von 19 %, wohingegen an 40/0Ni die absolute Differenz 1 %_p darstellt und somit 3 % beträgt. Jedoch ist an diesem Katalysator der Anstieg der *WHSV* von 4 h⁻¹ auf 8 h⁻¹ mit einer sprunghaften Verschiebung des Produktspektrums verbunden. Der C₈-Anteil steigt um 51 %, während der C₁₃₊-Anteil um 40 % zurückgeht.

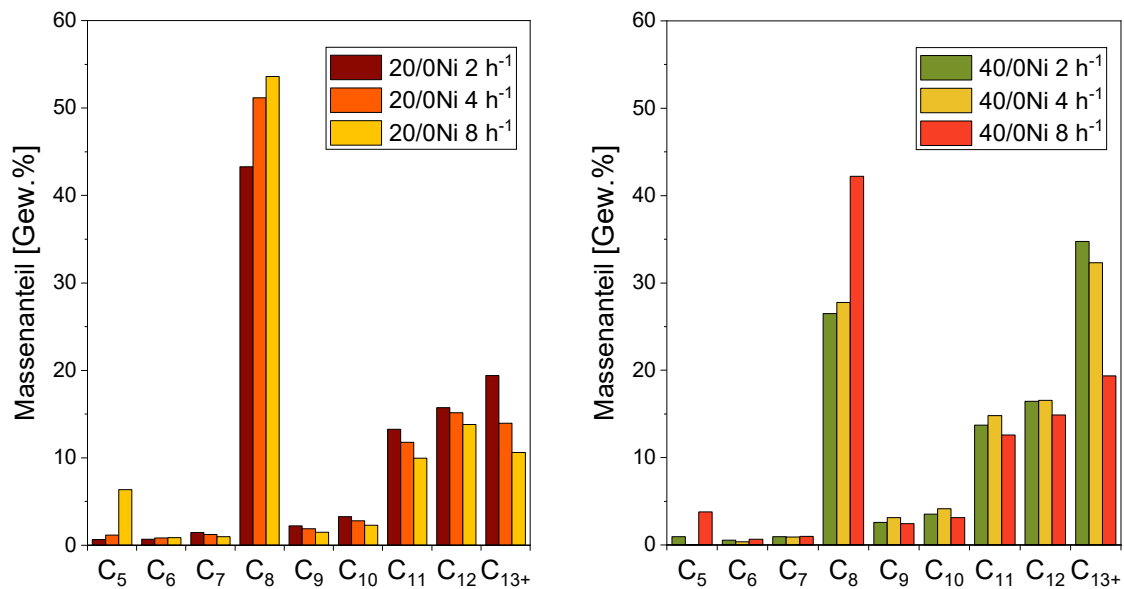


Abbildung 4-11: Produktverteilungen der 1-Butenoligomerisierungen an 20/0Ni (links) und 40/0Ni (rechts) für variierende *WHSV* ($T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

Aus den Tabellen 4-11 und 4-12 wird ersichtlich, dass der prozentuale Umsatz mit zunehmender *WHSV* an beiden Katalysatoren abnimmt. Anhand der Kraftstoffselektivitäten wird die Verschiebung zu kurzkettigeren Oligomeren im Bereich von Benzin nochmals verdeutlicht. Der Isoindex der C₈-Fraktion bleibt nahezu konstant, woraus geschlossen werden kann, dass die Isomerisierung des 1-Butens zu 2-Butenen schneller abläuft als die Oligomerisierung. Dies wird durch das Verhältnis von 2- zu 1-Butenen im Produktgas belegt, welches mit Werten von 12,5 - 13,7 nahe am thermodynamischen Gleichgewicht liegt.

Tabelle 4-11: 1-Butenumsätze, Isoindex sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende *WHSV* am Katalysator 20/0Ni ($T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

<i>WHSV</i> [h ⁻¹]	$X_{1\text{-Buten}}$ [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]	$I_{\text{iso C}_8}$
2	93,5	51,6	53,9	1,97
4	87,4	59,1	45,6	1,97
8	79,6	65,6	38,1	1,96

Tabelle 4-12: 1-Butenumsätze, Isoindex sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende *WHSV* am Katalysator 40/0Ni ($T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

<i>WHSV</i> [h ⁻¹]	<i>X</i> _{1-Buten} [%]	<i>S</i> _{Benzin} [%]	<i>S</i> _{Kerosin} [%]	<i>I</i> _{iso C₈}
2	96,6	35,4	71,8	1,99
4	94,7	36,3	70,9	1,95
8	85,8	53,2	52,4	1,99

Der prozentuale Umsatz nimmt linear mit der *WHSV* ab, jedoch steigt die Anzahl der umgesetzten 1-Butenmoleküle an einem BSZ nahezu proportional mit der *WHSV* an (vgl. Abbildung 4-12). Die erwartete Verdopplung der Reaktivität von *WHSV* = 4 h⁻¹ zu *WHSV* = 8 h⁻¹ wird nicht vollständig erreicht. Dies lässt darauf schließen, dass für 1-Buten bei den untersuchten Verweilzeiten von 2 h⁻¹ und 4 h⁻¹ keine mikrokinetische Limitierung der Oligomerisierungsreaktion vorliegt, diese jedoch bei einer *WHSV* von 8 h⁻¹ an Relevanz gewinnt. 1-Buten erweist sich an den untersuchten Katalysatoren somit als das reaktivere Olefin im Vergleich mit Propen. Die Begründung für die zustande kommenden Unterschiede liegt in der Bildung der Carbeniumionen, die für die Oligomerisierungsreaktion wichtig sind. Die höhere Aktivität bei 1-Buten ist durch eine höhere Stabilität des sekundären Carbeniumions zu begründen. Butene bilden höher substituierte, stabilere Carbeniumionen als Propen aufgrund des stärkeren Induktions-Effektes (+I-Effekt) der Substituenten [275]. Bei der Reaktionstemperatur von 120 °C ist hierbei zu beachten, dass 1-Buten aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes zu 2-Butenen isomerisiert wird. In diesem Fall ist dann an dem positiv geladenen Carbeniumion der Butene ein Ethylrest sowie ein Methylrest substituiert, wohingegen bei Propen zwei Methylreste substituiert sind. Ein Indiz für die erhöhte Stabilität der Buten-Carbeniumionen ist die bei der Hydrierung zu den korrespondierenden Paraffinen freigesetzte Enthalpie der Olefine [276]. Je weniger Enthalpie freigesetzt wird, desto stabiler ist das Olefin bzw. das zugehörige Carbeniumion [277]. Für Propen liegt der Wert der Hydrierungswärme bei -123,4 kJ/mol [278], bei trans-2-Buten werden -114,6 kJ/mol, bei cis-2-Buten -118,5 kJ/mol freigesetzt [279]. Folglich bilden die Butene stabilere Carbeniumionen als Propen. Ein weiterer zu beachtender Aspekt ist, dass im Gegensatz zu 1-Buten bei Propen nicht die Möglichkeit der Isomerisierung, also der Verschiebung der Doppelbindung innerhalb des Moleküls besteht, wodurch für Propen zusätzlich die Möglichkeit der Bildung von instabilen, primären Carbeniumionen gegeben ist [276]. Dies hat ebenfalls eine Senkung der Aktivität für die Oligomerisierungsreaktion zur Folge.

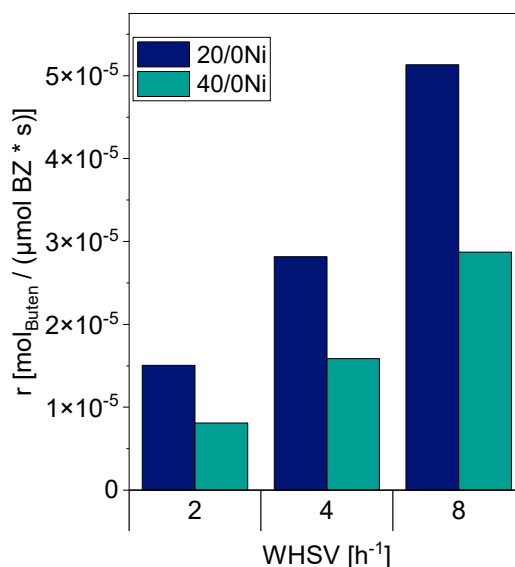


Abbildung 4-12: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der 1-Butenoligomerisierung in Bezug auf BSZ für variierenden WHSV an 20/0Ni und 40/0Ni ($T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

4.4 iso-Buten-Oligomerisierung

Das Olefin iso-Buten kann als einziges unter den C_{2-4} -Olefinen tertiäre Carbeniumionen bilden. Wie in Kapitel 2.4.5 beschrieben, ist durch dessen verzweigte Struktur die Bildung hoch-verzweigter Oligomere möglich, wodurch die Qualität der korrespondierenden Benzin- und Kerosinkomponenten gesteigert werden kann. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Bildung tertiärer Carbeniumionen auf die Homo-Oligomerisierung von iso-Buten bei variierenden Versuchsbedingungen beschrieben. Zudem wurde ein Langzeitexperiment durchgeführt, um die Langzeitstabilität der Katalysatoren zu prüfen und die physikalisch-chemische Eigenschaften der gebildeten Kraftstoffe zu bestimmen.

Im Folgenden werden die Einflüsse verschiedener Parametervariationen auf die iso-Buten-Oligomerisierung beschrieben. Bezüglich der Produktverteilungen zeigt sich, dass in allen iso-Buten-Oligomerisierungsexperimenten das Trimer C_{12} den Hauptbestandteil des Produktes darstellt. Daneben wird das Dimer C_8 und das Tetramer C_{16} gebildet. Metathesereaktionen sowie weitere Nebenreaktionen finden nur in sehr geringem Maße statt, wodurch diese drei Kohlenstoffkettenlängen annähernd ausschließlich im Produkt vorliegen. Der Isoindex der C_8 -Fraktionen liegt in allen Experimenten im Bereich von 2.95 - 3. Somit werden nahezu ausnahmslos 3-fach verzweigte Octene gebildet. Da aus den Angaben keine weiteren Rückschlüsse gezogen werden können, ist der Isoindex in den nachfolgenden Tabellen nicht explizit angegeben. Hingegen ist zu beachten, dass bei der Angabe der Selektivität zu Benzin der Kettenlängenbereich für Benzin auf C_{5-12} erweitert wurde, da die C_{12} -Isomere hohe Verzweigungsgrade vorweisen. Daraus resultieren neben hohen Octanzahlen auch Siedetemperaturen innerhalb der Vorgaben der Benzinnorm.

4.4.1 Trägermaterial und Nickelbeladung

Wie bereits für Propen und 1-Buten gezeigt, ist die Performance des Katalysators in Bezug auf die iso-Buten-Oligomerisierung von verschiedenen Faktoren abhängig. Die Anzahl der Brønsted-Säurezentren auf dem Katalysator spielt eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Produktfraktionen. Sind wenige solche Zentren vorhanden, führt dies zu einer erhöhten Bildung von C₈- und C₁₂-Oligomeren. 20/0Ni weist von den drei untersuchten SIRALOX-Materialien die geringste Dichte an Brønsted-Zentren auf und führt somit zur höchsten Selektivität an C₈ und C₁₂ (vgl. Abbildung 4-13). Gleichzeitig verringert sich die Anzahl der Metathesereaktionen, repräsentiert durch geringere Anteile der C₉-Fraktion im Vergleich zu 40/0Ni. Im Gegensatz dazu führt eine höhere Anzahl an Brønsted-Säurezentren zur vermehrten Bildung von langkettigen C₁₆-Verbindungen, welche dem C₁₃₊-Anteil nahezu vollständig gleichgesetzt werden können. Damit zeigt sich, dass die Variation der Dichte der Brønstedzentren auf dem Katalysator gezielt dazu genutzt werden kann, um die Bildung spezifischer Oligomere und damit Kraftstofffraktionen zu begünstigen.

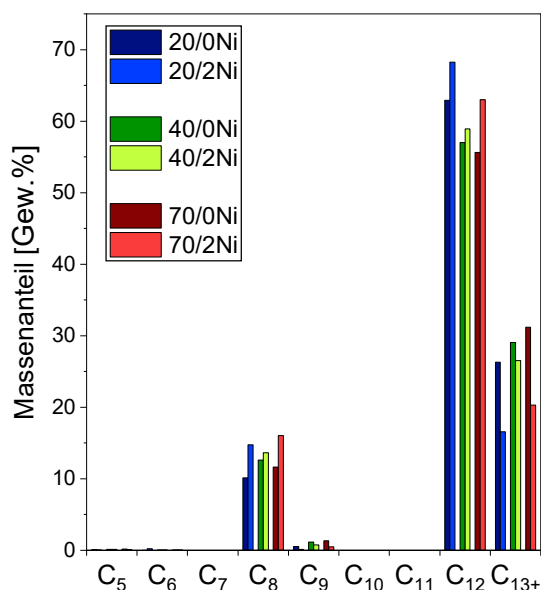


Abbildung 4-13: Einfluss des Trägermaterials, sowie der Nickelbeladung von 2 Gew.% auf die Produktverteilung der iso-Buten-Oligomerisierung ($WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{iC4} = 8 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).

Im Falle der Nickelbeladung zeigt sich, dass sich eine Zugabe von 2 Gew.% Nickel deutlich auf die Produktverteilung auswirkt. Im Vergleich zu den nickelfreien Katalysatoren verschiebt sich das Spektrum der gebildeten Produkte leicht in Richtung der kürzeren Kettenlängen C₈ und C₁₂, während der Anteil an C₁₆ zurückgeht. Dieser Effekt wurde bereits bei der Propen- und 1-Butenoligomerisierung beobachtet und ist auf die Blockade von Brønsted-Zentren durch die Nickelbeladung zurückzuführen. Daraus ergibt sich eine Reduktion der Dichte der Säurezentren, resultierend in einer Verringerung des Oligomerisierungsgrades. Dieser Effekt ist bei den Katalysatoren mit geringerer Dichte an Brønsted-

Säurezentren, 20/0Ni und 70/0Ni, etwas deutlicher ausgeprägt als bei dem Katalysator 40/0Ni mit einer höheren Säurezentrendichte. Zu begründen ist dieser Unterschied mit der relativen Abnahme der Anzahl an Brønsted-Zentren durch die Nickelzugabe, welche bei 20/2Ni und 70/2Ni im Vergleich zu 40/2Ni höher ausfällt.

Hinsichtlich der iso-Buten-Umsätze ist aus den Daten in Tabelle 4-13 kein Trend zu erkennen. Die Selektivitäten zu Benzin und Kerosin weichen ebenfalls nur geringfügig voneinander ab, wobei durch eine geringere Anzahl an BSZ erneut die Selektivität zu Benzin gesteigert wird. Dies zeigt sich sowohl im Vergleich der Trägermaterialien als auch in Bezug auf die Nickelbeladung.

Da der Katalysator 20/0Ni das Trägermaterial mit den höchsten Selektivitäten zu Benzin und Kerosin repräsentiert, wurden die weiteren Experimente bei variierenden Reaktionsbedingungen mit diesem Katalysator durchgeführt.

Tabelle 4-13: Umsatz sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der iso-Buten-Oligomerisierung für die nickelfreien Trägermaterialien sowie die Katalysatoren mit 2 Gew.% Nickel ($WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{IC}_4} = 8 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{\text{iso-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$
20/0Ni	99,8	73,7	89,7
20/2Ni	98,7	83,4	85,0
40/0Ni	98,7	70,9	87,2
40/2Ni	98,6	73,5	86,2
70/0Ni	98,9	68,8	88,1
70/2Ni	98,5	79,7	83,8

4.4.2 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Einfluss der Temperatur und des Partialdrucks

Durch die Untersuchung der Parameter Temperatur und Partialdruck von iso-Buten sollte die Erhöhung der Benzinausbeute und selektive Dimerisierung zu C_8 begünstigt werden. Der Ansatz dafür ist eine Verringerung der Temperatur sowie des iso-Buten-Partialdruckes.

In Abbildung 4-14 ist zu sehen, wie eine Reduzierung der Reaktionstemperatur von 120 °C auf 80 °C das Produktspektrum zu C_{12} -Oligomeren verschiebt. Sowohl der Anteil an C_8 als auch an C_{16} verringert sich. Aufgrund des geringeren C_{16} -Anteils konnte damit schon eine höhere Ausbeute an Benzinkomponenten erzielt werden (vgl. Tabelle 4-14). Um den Anteil an C_8 und C_{12} weiter zu erhöhen, wurde der Partialdruck von iso-Buten gesenkt. Dies erfolgte durch eine Steigerung des Argonanteils auf 60 %. Dies entspricht einer Halbierung des iso-Buten-Partialdruckes von 8 bar auf 4 bar. In einem weiteren Versuch mit verringertem Partialdruck wurde zudem die Reaktionstemperatur auf 40 °C abgesenkt (Abbildung 4-14), um die Geschwindigkeit der Oligomerisierungsreaktion weiter zu

verringern. Eine weitere Verringerung der Temperatur auf unter 40 °C ist durch Limitierungen der Anlagen nicht umsetzbar, da dafür eine externe Kühlung des Reaktors nötig wäre.

Tabelle 4-14: Einfluss der Temperatur und des Inertgasanteils auf den iso-Buten-Umsatz sowie die Kraftstoffselektivitäten (20/0Ni, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).

$T [^{\circ}\text{C}]$	$x_{\text{Argon}} [\%]$	$X_{\text{iso-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$
120	20	99,8	73,7	89,7
80	20	99,9	81,3	93,5
80	60	99,6	83,5	94,3
40	60	100	81,2	96,0

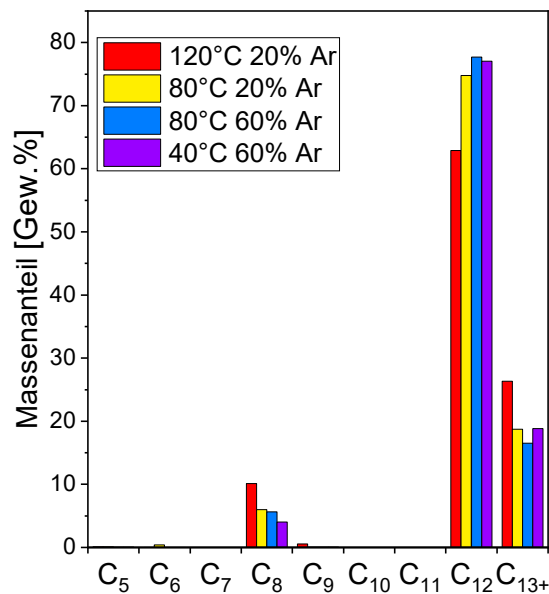


Abbildung 4-14: Einfluss der Temperatur und des Inertgasanteils auf die Produktverteilung der iso-Buten Oligomerisierung (20/0Ni, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).

Der Vergleich der Resultate bei 80 °C mit variierenden iso-Buten-Partialdrücken zeigt durch die Verdünnung des iso-Butens nur geringe Auswirkungen auf das Produktspektrum. Die weitere Temperatursenkung auf 40 °C hat ebenso nur geringen Einfluss darauf. Es ist jedoch der Trend zu erkennen, dass mit sinkender Temperatur, der Anteil an C₈ sinkt. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei 80 °C reduziert sich bei 40 °C der Anteil an C₈ nochmals, der Anteil an C₁₃₊ Oligomeren steigt jedoch leicht an. Dies kann damit begründet werden, dass die Desorption der langen Oligomere von der Katalysatoroberfläche bei niedrigeren Temperaturen erschwert ist. Somit verbleiben sie länger an den sauren Zentren, wodurch weitere Oligomerisierungsreaktionen zu höheren Oligomeren stattfinden können.

Einfluss der $WHSV$ und des Gesamtdrucks

Wie in Abbildung 4-15 links zu sehen ist, steigen bei einer $WHSV$ von 16 h⁻¹ die Anteile an C₈ und C₁₂ im Vergleich zu einer $WHSV$ von 8 h⁻¹. Konsequenterweise sinkt der Anteil an C₁₆-Oligomeren. Eine

hohe *WHSV* bzw. kürzere Verweilzeit führt folglich aufgrund kürzerer Kontaktzeiten der Olefine am Katalysator zu kurzkettigeren Oligomeren im Benzinbereich. Ein höherer Gesamtdruck verschiebt das Produktspektrum leicht vom Dimer C_8 hin zum Trimer C_{12} . Folglich treten bei den Selektivitäten zu Benzin und Kerosin Änderungen durch den erhöhten Druck von max. 2 %_p auf. Der Anteil an C_{16} bleibt hingegen annähernd unverändert, wie in Abbildung 4-15 rechts zu erkennen ist. Auf den Umsatz hat weder die *WHSV* noch der Druck einen nennenswerten Einfluss, da iso-Buten in allen Versuchen nahezu vollständig umgesetzt wird (vgl. Tabelle 4-15).

Tabelle 4-15: Einfluss der *WHSV* (links) und des Druckes (rechts) auf den iC_4 -Umsatz, sowie die Kraftstoffselektivitäten in der iso-Buten-Oligomerisierung (20/0Ni, links: $T = 120\text{ °C}$, $p_{iC_4} = 8\text{ bar}$; rechts: $T = 120\text{ °C}$, *WHSV* = 16 h^{-1}).

<i>WHSV</i> [h^{-1}]	p_{iC_4} [bar]	$X_{\text{iso-Buten}}$ [%]	S_{Brenz} [%]	S_{Kerosin} [%]
8	32	99,8	73,7	89,8
16	32	99,8	80,7	86,9
16	8	99,8	80,5	84,7

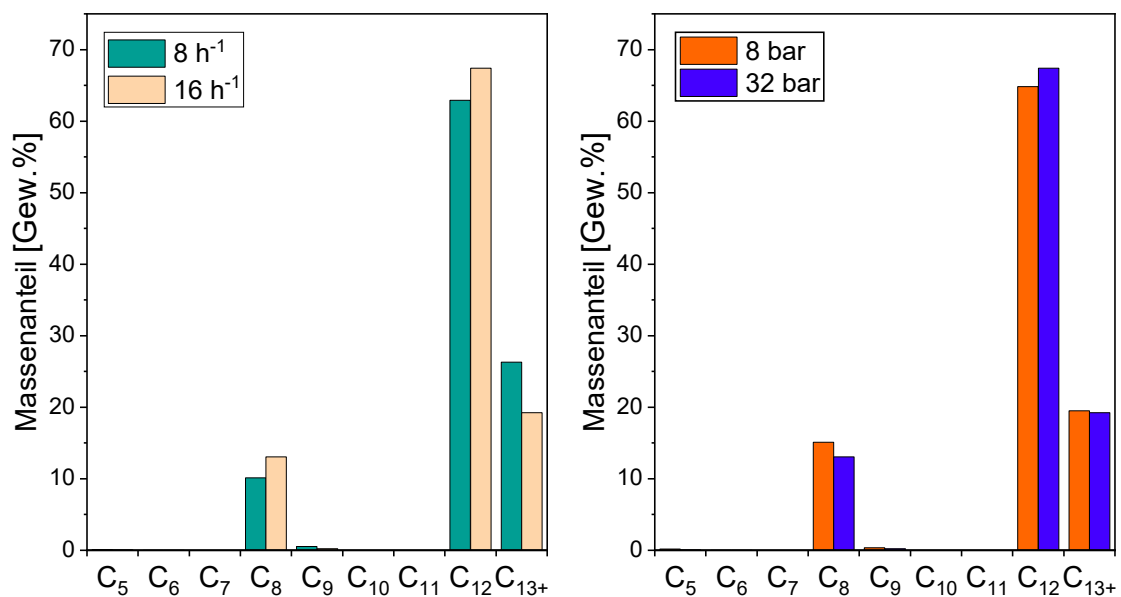


Abbildung 4-15: Einfluss der *WHSV* (links) und des Druckes (rechts) auf das Produktspektrum der iso-Buten-Oligomerisierung (20/0Ni, links: $T = 120\text{ °C}$, $p_{iC_4} = 8\text{ bar}$; rechts: $T = 120\text{ °C}$, *WHSV* = 16 h^{-1}).

Anhand von Abbildung 4-16 wird durch den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten r_{Olefin} pro BSZ nochmals verdeutlicht, dass iso-Buten durch die Bildung von tertiären Carbeniumionen das reaktivste der untersuchten Olefine ist. Dabei ist zudem zu beachten, dass iso-Buten bereits mit einem Partialdruck von 8 bar eine höhere Reaktivität als 1-Buten und Propen bei einem Partialdruck von 32 bar aufweist. Bei Propen wurde bereits ein Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit von 30 % durch die Halbierung des Partialdruckes auf 16 bar nachgewiesen. Zudem wurde bei 32 bar eine mikrokinetische Limitierung bereits ab einer Raumgeschwindigkeit von 4 h^{-1} beobachtet und bei 1-Buten ab 8 h^{-1} ebenfalls postuliert.

Durch die Reduzierung des Druckes auf 8 bar ist eine weitere Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten. Bei iso-Buten ist eine kinetische Limitierung auch bei einer $WHSV$ von 16 h^{-1} nicht zu beobachten, da die Reaktionsgeschwindigkeit an den BSZ weiterhin proportional mit der Raumgeschwindigkeit zunimmt. Eine weitere Erhöhung der $WHSV$ zur Prüfung der Proportionalität und Anzeichen einer mikrokinetischen Limitierung ist an der eingesetzten Oligomerisierungsanlage jedoch aufgrund von apparatespezifischen Limitierungen bspw. hinsichtlich der erforderlichen Volumenströme nicht realisierbar.

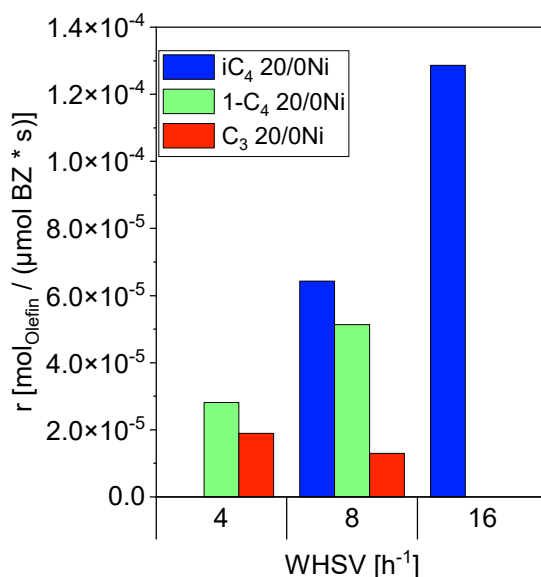


Abbildung 4-16: Reaktionsgeschwindigkeit von iso-Buten bei $p_{\text{iC}_4} = 8 \text{ bar}$ an 20/0Ni, im Vergleich zu 1-Buten und Propen bei $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$ ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.4.3 Langzeitexperiment

Für die Charakterisierung der hergestellten Kraftstoffe hinsichtlich physikalisch-chemischer Eigenschaften werden Mengen im Maßstab von jeweils einem Liter benötigt. Dafür wurde ein Langzeitversuch über eine Versuchsdauer von 42 h bei einer $WHSV$ von 16 h^{-1} durchgeführt. Als Katalysator kam 20/0Ni zum Einsatz, der von den untersuchten Silica-Alumina-Katalysatoren die geringste Dichte an Brønsted-Säurezentren aufweist und folglich auch die beste Selektivität zu C₈ und C₁₂ ergibt. Ein weiterer Aspekt ist die damit zu erwartende geringe Deaktivierung des Katalysators aufgrund der verminderten Bildung langkettiger Oligomere, die die aktiven Zentren und Poren des Katalysators blockieren könnten.

Über die Laufzeit von 42 h wurde keinerlei Deaktivierung des Oligomerisierungskatalysators festgestellt. Die Umsätze des iso-Butens bleiben konstant über 98 %, woraus auf eine anhaltend hohe Aktivität des Katalysators geschlossen wird. Während dieser Zeit wurden 4.4 Liter Oligomerisat hergestellt, wobei aus 3.3 kg iso-Buten 3.25 kg flüssige Kraftstoffe gewonnen wurden. Die

Produktverteilung blieb, wie in Abbildung 4-17 zu sehen ist, nahezu unverändert. In Tabelle 4-16 wird ebenso die Konstanz der iso-Buten-Umsätze, Kraftstoffselektivitäten und des Isoindex bestätigt. Letzterer blieb konstant bei $I_{\text{iso}} = 2.96$. Hinsichtlich der Kohlenstoffkettenlängen ist zudem eine gleichbleibende Selektivität zu Benzin von ca. 80 %, sowie zu Kerosin von 85 % gegeben. Aus der ausbleibenden Deaktivierung des Katalysators ist zu schließen, dass keine Belegung von Säurezentren auftritt und eine hohe Langzeitstabilität des Katalysators und damit der Oligomerisierungsreaktion gegeben ist.

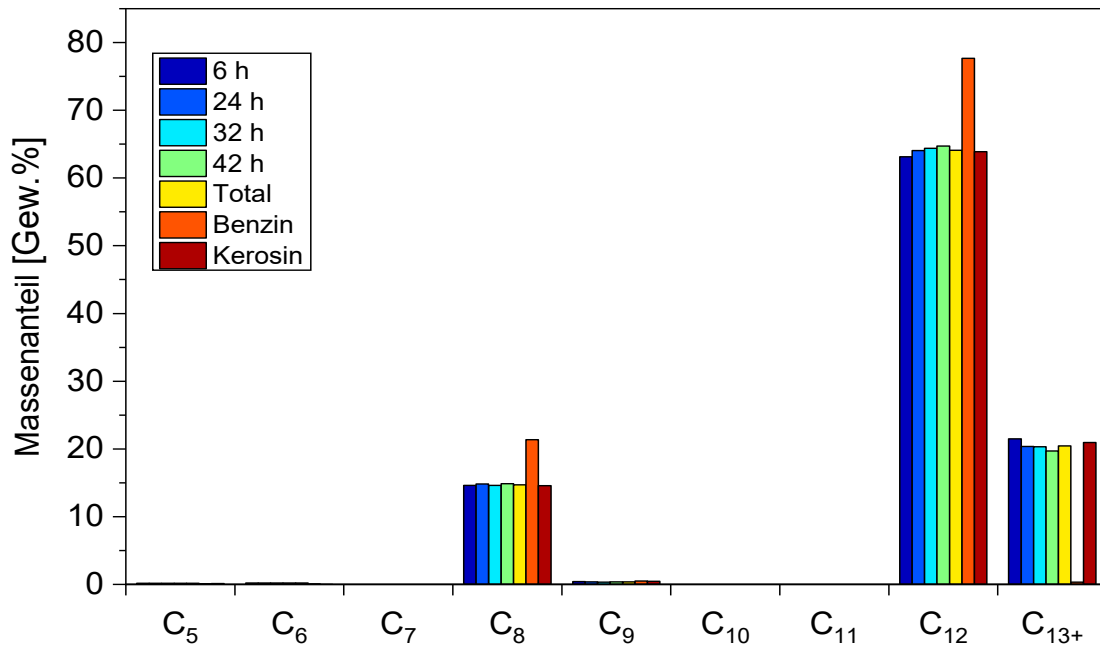


Abbildung 4-17: Entwicklung der Produktverteilung der iso-Buten-Oligomerisierung über *ToS* sowie die Zusammensetzung des Gesamtproduktes (20/0Ni, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{IC4}} = 8\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10\text{ bar}$, $WHSV = 16\text{ h}^{-1}$).

Tabelle 4-16: Umsatz, Isoindex sowie Selektivität zu Benzin und Kerosin der iso-Buten-Oligomerisierung über *ToS* (20/0Ni, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{IC4}} = 8\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10\text{ bar}$, $WHSV = 16\text{ h}^{-1}$).

<i>ToS</i> [h]	6	24	32	42	Total
$X_{\text{iso-Buten}}$ [%]	99,8	98,5	98,8	98,9	99,0
S_{Benzin} [%]	78,5	79,6	79,6	80,3	79,5
S_{Kerosin} [%]	85,0	84,8	85,0	84,8	84,9
$I_{\text{iso C8}}$	2,94	2,96	2,96	2,96	2,96

Für die Analyse einiger kraftstoffrelevanter Eigenschaften wurde das Oligomerprodukt mit Hilfe einer Drehbandkolonne fraktioniert. Als Benzin wurde die Fraktion bis zu einer maximalen Boilertemperatur von 210 °C als Kopfprodukt der Destillation herangezogen. Dadurch werden sowohl C_8 - als auch C_{12} -Oligomere erfasst, während C_{16} -Oligomere im Sumpf abgetrennt werden. In Abbildung 4-17 spiegelt sich dies im Benzin in erhöhten Anteilen an C_8 und C_{12} wider, während der Anteil an C_{13+} gegen 0 %

geht. Im Fall des Kerosins wurde die Fraktion der iso-Buten-Oligomerisierung oberhalb von 150 °C im Sumpf der Destillation genutzt. Das Olefin-Gemisch siedete in der Destillationskolonne unterhalb von 150 °C jedoch nicht. Dadurch erfolgte keine Abtrennung der C₈-Oligomere, wodurch diese folglich im Kerosin beibehalten werden. Die Kerosinfraktion zeigte damit die gleiche Zusammensetzung wie das ursprüngliche Rohprodukt, welches daher zu 100 % dem Kerosin zugeschrieben werden kann. Es ist zu beachten, dass eine Hydrierung des Oligomerisates nicht möglich war, da das Volumen von mehreren Litern an Kraftstoffen aus Langzeitversuchen nicht mit vertretbarem Aufwand in der bestehenden Hydrierungsapparatur hydriert werden kann. Für Volumen in dieser Größenordnung ist ein Upscaling der Hydrierungsanlage nötig.

Die Analyse der hergestellten Kraftstoffe erfolgte durch die ASG Analytik-Service AG. Die Eigenschaften der Kerosinfraktion sind in Tabelle 4-17 aufgelistet und den Vorgaben der Norm gegenübergestellt. Sowohl die Dichte als auch der Rauchpunkt fallen dabei etwas zu gering aus. Hingegen sind die weiteren untersuchten Eigenschaften alle normgerecht. Hierbei sind die hervorragenden Kälteeigenschaften mit einem Gefrierpunkt von unter -90 °C aufgrund des hohen Verzweigungsgrades der Oligomere zu betonen. Anhand des Destillationsverlaufes wird der zuvor in der Destillationsapparatur beobachtete Siedeverzug des iso-Octans ersichtlich, da der Siedebeginn mit 125,6 °C bereits oberhalb der Siedetemperatur von iso-Octan ($T_{S,iC8} = 99$ °C) liegt und selbst bei 154,6 °C noch nicht das gesamte, in der Kerosinfraktion enthaltene iso-Octan verdampft ist.

Tabelle 4-17: Eigenschaften des Oligomerkerosins aus der Oligomerisierung von iso-C₄.

Parameter	Einheit	Oligomerkerosin	Anforderung der ASTM D7566
Säurezahl	mg KOH/g	0,077	Max. 0.1
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	768	775 – 840
Flammpunkt	°C	< 40	Min. 38
Gefrierpunkt	°C	< -90	Max. -47 (Jet A-1) Max. -40 (Jet A)
Viskosität bei -20 °C	mm ² /s	4,585	Max. 8
Heizwert	MJ/kg	43,5	Min. 42,8
Rauchpunkt	mm	23,8	Min. 25
Destillation			
Siedebeginn	°C	125,6	
Siedeende	°C	252,0	< 300
10%-Punkt	°C	154,6	< 205
50%-Punkt	°C	177,6	
90%-Punkt	°C	215,2	

In Tabelle 4-18 sind die Eigenschaften der zugehörigen Benzinfraktion dargestellt. Die Klopffestigkeit von $ROZ = 102,4$ ist bemerkenswert und auf den hohen Verzweigungsgrad der Oligomere iso-Octen und iso-Dodecen zurückzuführen. Bis auf den Dampfdruck, der mit 7,9 kPa zu gering ausfällt, sind alle weiteren analysierten Eigenschaften normkonform. Anhand des Siedeverlaufes ist ein Sprung vom

50 %- auf den 90 %-Punkt innerhalb von $\Delta T = 9,3$ K zu erkennen und mit einem Anteil an iso-Dodecen von über 80 % zu begründen.

Tabelle 4-18: Eigenschaften des Oligomerbenzins aus der Oligomerisierung von iso-C₄.

Parameter	Einheit	Oligomerbenzin	Anforderungen der DIN EN228
Research Octan Zahl (ROZ)	-	102,4	95
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	757,2	720 – 775
Dampfdruck DVPE	kPa	7,9	45 – 90
Heizwert	MJ/kg	35,988	-
Destillation			
Siedebeginn	°C	109,5	
Siedeende	°C	192,1	< 210
10%-Punkt	°C	137,5	
50%-Punkt	°C	172,6	
90%-Punkt	°C	181,9	
Destillationsrückstand	Vol. %	1,1	< 2

4.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zu den Homo-Oligomerisierungen von Propen, 1-Buten und iso-Buten zeigen, dass hohe Selektivitäten zu spezifischen Kohlenstoffkettenlängen von über 80 % erzielbar sind. Die Hauptbestandteile der flüssigen Oligomere sind die ganzzahligen Vielfachen der Feedolefine, Metathesereaktionen treten jedoch ebenfalls auf.

Die Säurezentren der Katalysatoren spielen eine wichtige Rolle für die Aktivität des Katalysators und das Produktspektrum. Während bei niedriger Dichte an Brønsted-Säurezentren (BSZ) die Selektivität zu Oligomeren im Benzinbereich gefördert wird, werden durch eine höhere Dichte an Brønsted-Säurezentren bevorzugt langkettigere Oligomere im Kerosinbereich gebildet. Diese Abhängigkeit ergibt sich durch die erhöhte Wahrscheinlichkeit der erneuten Adsorption der Olefine an BSZ, welche dort mit weiteren Olefinen und kurzkettigen Oligomeren co-oligomerisieren und zu langkettigeren Oligomeren im Kettenlängenbereich von Kerosin führen.

Neben den Trägermaterialien nimmt deren Nickelbeladung ebenfalls Einfluss auf das Produktspektrum. Dabei zeigt sich ein Unterschied zwischen Propen und den C₄-Olefinen, da mit Nickel der Umsatz von Propen teils sogar gesteigert werden konnte, während Butene einen teils deutlichen Umsatzrückgang verzeichnen. Propen kann somit analog zu Ethen an den Nickel-Zentren reagieren, während Butene die Bildung von Carbeniumionen an BSZ als Oligomerisierungspfad bevorzugen. Durch Nickel werden BSZ belegt, welche dadurch nicht mehr für die Butenoligomerisierung zur Verfügung stehen und damit dessen Umsatz reduziert wird. Sowohl für die Propen- als auch 1-Buten-Oligomerisierung ist dadurch jedoch eine Verschiebung der Produktspektren zu kurzkettigeren Oligomeren zu beobachten, wodurch

die Selektivität zu Benzin erhöht wird. Jedoch sinkt dessen Qualität, da durch den Einfluss der Nickelkatalyse eine Zunahme an linearen und einfach-verzweigten Octenen zu beobachten und damit ein deutlicher Rückgang der Klopfestigkeit der Benzinfraktion verbunden ist.

Hinsichtlich der Druckvariation zeigte sich, dass mit steigendem Druck höhere Olefinumsätze erzielt werden können. Die Produktspektren zeigen jedoch keine eindeutige Abhängigkeit vom Druck. So verschieben sie sich bei der Propen-Oligomerisierung mit steigendem Druck zu langkettigeren Oligomeren, während sie sich mit 1-Buten zu kurzkettigeren Oligomeren im Benzinbereich verschieben. Sowohl für die Propen- als auch Buten-Oligomerisierung zeigte sich jedoch eine Druckabhängigkeit der Nickelkatalyse. Diese gewinnt mit steigendem Druck aufgrund des Koordinations-Insertions-Mechanismus an Einfluss. Daraus resultierend sinkt der Verzweigungsgrad der Oligomere und ebenso die Kraftstoffqualität. Hingegen weist der säure-katalysierte Reaktionspfad eine eher geringe Abhängigkeit vom Druck auf.

Durch Variation der *WHSV* kann das Produktspektrum und damit das Zielprodukt eingestellt werden. Durch kurze Verweilzeiten werden bevorzugt kurzkettige Oligomere gebildet, dies geht jedoch mit einem Umsatzrückgang einher. Durch die Experimente wurde ebenfalls gezeigt, dass 1-Buten reaktiver als Propen ist, da die Umsätze in Bezug auf ein BSZ bei 1-Buten mit steigender *WHSV* im untersuchten Parameterbereich von 2 - 8 h⁻¹ stetig zunahm, während im Fall von Propen bereits bei einer *WHSV* von 4 h⁻¹ eine kinetische Limitierung zu erkennen ist. Auf die Kraftstoffqualität hat die *WHSV* einen vernachlässigbaren Einfluss.

Zuletzt wurden Untersuchungen mit iso-Buten durchgeführt, um Möglichkeiten zur Verbesserung der Kraftstoffqualität aufzuzeigen. Dabei zeigte sich, dass iso-Buten durch die Ausbildung von stabilen, tertiären Carbeniumionen sehr reaktiv ist. Ein Vielfaches der Umsetzung von 1-Buten und Propen ist möglich bei gleichzeitiger Steigerung der Verzweigungsgrade und damit der Kraftstoffqualität. Daraus lässt sich, zusammen mit den vorherigen Beobachtungen aus der 1-Buten- und Propenoligomerisierung, die folgende Reihenfolge der Olefinreaktivitäten in deren Homo-Oligomerisierung aufstellen:



Iso-Buten wurde dabei bei milderen Reaktionsbedingungen (niedrigere Temperaturen, Drücke, Partialdrücke sowie Verweilzeiten) stets vollständig zu hochverzweigten Oligomeren der Kettenlängen C₈, dem Hauptprodukt C₁₂ und C₁₆ umgesetzt. Die Produktverteilung ist der des kommerziellen Prozesses von GEVO sehr ähnlich (vgl. Kapitel 2.4.4, Abbildung 2-11). Die daraus hervorgehenden Benzin- und Kerosinfraktionen zeigen bei der Analyse ausgewählter kraftstoffrelevanter Eigenschaften hervorragende Blendingeigenschaften, weshalb iso-Buten für die Synthese normgerechter Kraftstoffe in Zukunft eine wichtige Rolle einnehmen kann.

5 Ergebnisse und Diskussion II: Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und Butenen

Da die Produktzusammensetzung von MtO-Prozessen von vielen unterschiedlichen Parametern abhängig ist, wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt wurde, wurde in den weiteren Versuchen ein repräsentatives C₂₋₄-Olefingemisch bestehend aus 40 Vol.% Ethen, 40 Vol.% Propen sowie 20 Vol.% Butenen als Feedstock eingesetzt. Diese Zusammensetzung wurde auf der Basis von verschiedenen Literaturdaten ausgewählt [55–57, 67]. In Tabelle 5-1 ist neben der volumetrischen auch die gravimetrische Zusammensetzung angegeben. Stellvertretend für die Butene wurde zunächst 1-Buten eingesetzt. Im Reaktor stellt sich aufgrund der Temperatur und des Druckes über Doppelbindungsisomerisierung direkt das thermodynamische Gleichgewicht der C₄-Olefinisomere bestehend aus 1-Buten sowie trans- und cis-2-Buten ein. Iso-Buten wird bei den vorliegenden Bedingungen nicht aus 1-Buten gebildet. Als interne GC-Referenz wurden die Experimente zur Co-Oligomerisierung, sofern nicht abweichend angegeben, mit Argon als Inertgas durchgeführt, sodass der gesamte Feedvolumenstrom zu 80 % aus Olefinen und 20 % Argon bestand.

Tabelle 5-1: Volumetrische und gravimetrische Zusammensetzung des Olefinfeedstocks der Co-Oligomerisierung von C₂₋₄.

Feed-Olefine	Anteil [Vol.%]	Anteil [Gew.%]
Ethen	40	28,57
Propen	40	42,86
Butene	20	28,57

5.1 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Im Folgenden werden die Auswirkungen der Variation verschiedener Prozessparameter auf die Co-Oligomerisierung der C₂₋₄-Olefine beschrieben. Zunächst werden die verschiedenen Trägermaterialien sowie variierenden Nickelbeladungen dieser betrachtet, ehe der Einfluss des Drucks und der *WHSV* charakterisiert wird. Abschließend wird anhand eines Langzeitversuchs die Stabilität des Katalysators und die Kraftstoffeigenschaften hinsichtlich der Normkonformität für Benzin- und Kerosinanwendungen analysiert.

5.1.1 Trägermaterial und Nickelbeladung

In Abbildung 5-1 sind die Produktspektren der C_{2-4} -Co-Oligomerisierung für die nickelfreien Katalysatoren 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni dargestellt. Alle Spektren zeigen eine breite Verteilung der gebildeten Oligomere über den gesamten Kettenlängenbereich. Durch die unterschiedlichen Kettenlängen der Edukt-Olefine kommt es zur Co-Oligomerisierung dieser, wodurch neben den ganzzahligen Vielfachen der Olefinspezies auch Co-Oligomere gebildet werden. Anhand der Kettenlängen C_7 , C_{10} und C_{11} wird ersichtlich, dass die Co-Oligomerisierung erheblich zum gesamten Produktspektrum beiträgt. Diese Fraktionen liegen in vergleichbaren Anteilen wie die Homo-Oligomere C_8 , C_9 oder C_{12} vor und sind auf die Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten zurückzuführen.

Der Katalysator 20/0Ni weist das Produktspektrum mit der geringsten durchschnittlichen Kettenlänge auf, wohingegen mit 40/0Ni die höchsten Anteile an langkettigen Oligomeren gebildet werden. Analog zu den zuvor beschriebenen Homo-Oligomerisierungen, sind diese Tendenzen erneut auf die Dichte der BSZ der Trägermaterialien zurückzuführen. Der Katalysator mit der geringsten Dichte an BSZ (20/0Ni) führt zum geringsten Oligomerisierungsgrad der Oligomere, wohingegen an 40/0Ni durch die höchste Dichte an BSZ die Wahrscheinlichkeit der Readsorption von Oligomeren am Katalysator am höchsten ist und dadurch die Bildung langkettigerer Oligomere erfolgt.

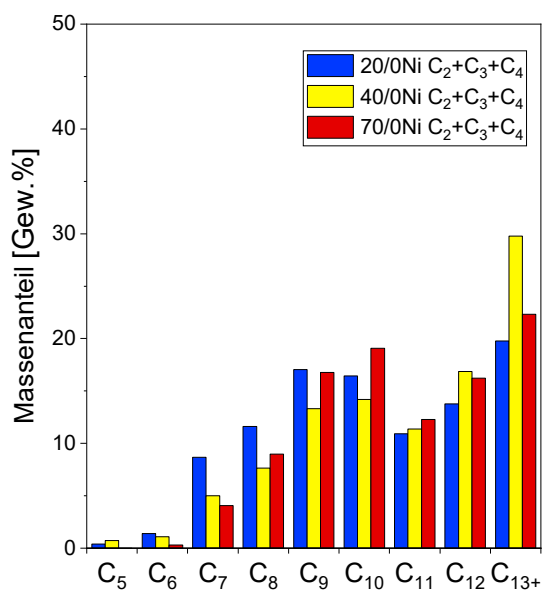


Abbildung 5-1: Vergleich der nickelfreien Katalysatoren 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

In Tabelle 5-2 sind die Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und der Isoindex dargelegt. Die Umsätze von Propen und 1-Buten sind in allen drei Experimenten auf einem vergleichbaren Niveau, wohingegen der Ethenumsatz in allen Fällen gegen Null geht. Dies liegt an der Abwesenheit von Nickel, welches für die Ethenumsetzung bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen benötigt wird. Somit wird

Ethen nicht am Katalysator umgesetzt und es erfolgt ausschließlich eine Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten im molaren Verhältnis von 2:1 mit einem Inertgasanteil von insgesamt 52 Vol.%. Aus diesen Ergebnissen wird zudem geschlossen, dass Ethen nicht mit den höheren Carbeniumionen von Propen und Buten co-oligomerisiert. In Abbildung 5-2 wird beispielhaft für die Co-Oligomerisierung von Ethen mit 1-Buten nochmals verdeutlicht, dass Ethen zunächst an Nickel aktiviert werden muss, um für die (Co-)Oligomerisierungsreaktion zur Verfügung zu stehen.

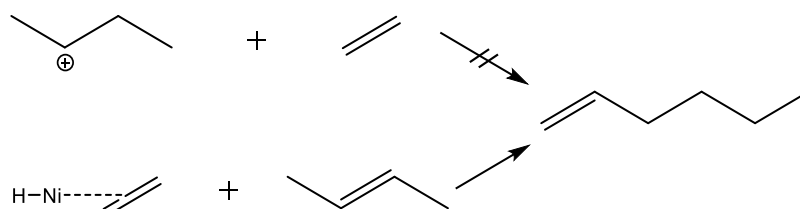


Abbildung 5-2: Schematischer Reaktionsmechanismus für die Co-Oligomerisierung von Ethen mit 1-Buten.

Hinsichtlich der Umsätze von Propen und 1-Buten zeigt sich, dass mit zunehmender Dichte an BSZ der Olefinumsatz in gleichem Maße bei beiden Olefinen ansteigt. Da über die Feedmischung jedoch doppelt so viele Moleküle an Propen im Vergleich zu 1-Buten zugeführt und folglich auch umgesetzt werden, ist daraus zu schließen, dass die Oligomere durchschnittlich aus zwei Propenmolekülen und einem Butenmolekül aufgebaut sind. Die mittlere Kettenlänge des Oligomerisates liegt folglich bei C_{10} . Auf den Verzweigungsgrad der Oligomere hat das Trägermaterial einen vernachlässigbaren Einfluss, wie anhand der Werte des Isoindex zwischen 1,97 - 1,99 zu schließen ist. Im Vergleich zu den Homo-Oligomerisierungen, die im vorangegangenen Kapitel beschrieben sind, fällt ein Rückgang der Propen- und 1-Butenumsätze auf. Dies ist auf den höheren Inertgasanteil (Argon + Ethen) und den damit geringeren Partialdruck der reagierenden Olefine zurückzuführen.

Tabelle 5-2: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der nickelfreien Katalysatoren 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{\text{Ethen}} [\%]$	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$X_{1\text{-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso } C_8}$
20/0Ni	0,0	38,7	40,5	55,5	77,9	1,98
40/0Ni	0,7	64,0	64,8	42,0	85,5	1,97
70/0Ni	0,0	51,2	52,5	49,2	86,7	1,99

Nachfolgend wurde der Einfluss einer Nickelbeladung untersucht. Dafür sind in Abbildung 5-3 die Kettenlängenverteilungen der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} für die drei Katalysatoren mit variierender Nickelbeladung 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni gezeigt. Allgemein zeigt sich in allen Fällen erneut eine unselektive, breite Kettenlängenverteilung ab C_6 . Mit zunehmendem Nickelgehalt ist eine Verschiebung des Produktspektrums zu kürzeren Oligomeren zu beobachten. Dies wird anhand der langkettigen Fraktionen C_{12} und C_{13+} deutlich. Bei letzterer wird der Anteil bereits mit 2 Gew.% Nickel um 40 % reduziert und mit 5 Gew.% Nickel um 60 % reduziert. Im Gegensatz dazu nehmen die Anteile mit

Kettenlängen bis C_9 mit zunehmendem Nickelgehalt zu. Dies ist einerseits durch die Belegung der BSZ durch Nickel-Spezies und damit den Rückgang der säure-katalysierten Oligomerisierungsroute zu begründen. Andererseits wird durch die Präsenz des Nickels das Ethen ebenfalls umgesetzt, woraus bei der gleichen Anzahl an Readsorptionen der Oligomere an der Katalysatoroberfläche und damit Kettenwachstumsreaktionen eine kürzere durchschnittliche Kettenlänge resultiert.

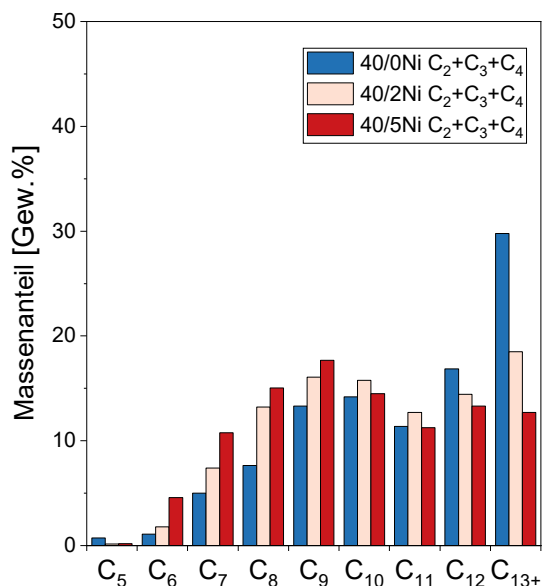


Abbildung 5-3: Vergleich der Produktverteilungen von 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

In Anhang B.2 sind zudem die Produktverteilungen von 20/0Ni und 70/0Ni im direkten Vergleich zu den mit 2 Gew.% Nickel beladenen Katalysatoren 20/2Ni und 70/2Ni dargestellt. In der nachfolgenden Tabelle 5-3 sind diese Experimente zusammen mit den auf SIRALOX 40 basierenden Katalysatorsystemen im direkten Vergleich dargestellt sowie deren Olefinumsätze, Kraftstoffselektivitäten und I_{iso} .

Tabelle 5-3: Olefinumsätze, Kraftstoffselektivitäten und Isoindex im Vergleich von nickelfreien und nickelbeladenen Katalysatoren bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{\text{Ethen}} [\%]$	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$X_{1\text{-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso C8}}$
20/0Ni	0,0	38,7	40,5	55,5	77,9	1,98
20/2Ni	35,0	21,7	-0,7	65,7	72,6	1,75
40/0Ni	0,7	64,0	64,8	42,0	85,5	1,97
40/2Ni	95,2	87,7	62,9	54,4	77,4	1,89
40/5Ni	100	85,8	46,7	62,7	69,4	1,70
70/0Ni	0,0	51,2	52,5	49,2	86,7	1,99
70/2Ni	73,5	76,2	43,8	56,9	74,1	1,94

Mit Nickel wird Ethen umgesetzt und dieses weist in den meisten Fällen den höchsten Umsatz aller zugeführten Olefine auf. Des Weiteren liegen die Umsätze von Propen und 1-Buten nun nicht mehr auf dem selben Niveau. Während der Propenumsatz mit zunehmender Nickelbeladung zunimmt, da Propen ebenfalls an Nickelzentren oligomerisiert, nimmt im Gegensatz dazu der 1-Butenumsatz ab. Dies ist zum einen auf die Belegung der von 1-Buten bevorzugten BSZ zurückzuführen. Zum anderen wird 1-Buten durch die Ethendimerisierung gebildet und der tatsächliche Umsatz des zugeführten 1-Butens überlagert. Den Extremfall stellt dabei der Katalysator 20/2Ni dar. Aufgrund der geringsten Dichte an BSZ und dem zunehmenden Einfluss der Ethendimerisierung wird mehr Buten gebildet als oligomerisiert, wodurch der Butenumsatz negativ ausfällt.

Der Vergleich der Kraftstoffselektivitäten zeigt, dass durch eine Beladung der Katalysatoren mit 2 Gew.% bereits bis zu 12 %_p mehr Oligomere der Benzinfraktion produziert werden. Durch die Zugabe von 5 Gew.% Nickel kann die Benzinselektivität im Vergleich zum nickelfreien Katalysator um nahezu 50 % gesteigert werden, während die Kerosinselektivität um ca. 20 % sinkt. Die Differenz dieser Selektivitäten resultiert aus den festgelegten Kettenlängenbereichen von Benzin und Kerosin. Diese überschneiden sich in den Kettenlängen C₉ und C₁₀, die beiden Fraktionen zugeordnet werden können. Durch die Verschiebung der Produktspektren zu kürzeren Oligomeren steigt der Anteil der Oligomere C_{<9} stärker an als die Anteile von C₉ und C₁₀. Dadurch sinkt die Schnittmenge beider Kraftstofffraktionen, wodurch der Anstieg der Selektivität zu Benzin höher ausfällt als der Rückgang der Kerosinselektivität.

Neben der Verschiebung der Produktspektren zu kürzeren Oligomeren im Bereich von Benzin, hat die Nickeldotierung und folglich die Ethenoligomerisierung einen nachteiligen Effekt auf die Qualität der Kraftstoffe. Der Verzweigungsgrad der Oligomere sinkt von ursprünglich $I_{\text{iso}} = 1,97$ am nickelfreien 40/0Ni auf $I_{\text{iso}} = 1,70$ mit 5 Gew.% Nickel (vgl. Tabelle 5-3), wodurch die Octanzahl der Benzinfraktion deutlich reduziert wird. Geringe Verzweigungsgrade führen ebenfalls zu schlechteren Kälteeigenschaften von Kerosin aufgrund höherer Gefrierpunkte der Oligomere. Dieser Rückgang des Isoindex ist ebenfalls bereits mit 2 Gew.% Nickel bei den anderen Katalysatorsystemen zu beobachten.

Somit wird zwar durch eine Nickelbeladung Ethen aus dem Olefingemisch umgesetzt und eine gezielte Erhöhung der Selektivität zu Benzin ermöglicht. Jedoch geht dies mit Qualitätseinbußen einher, welche ebenfalls auf die Kerosinfraktion zutreffen. Diese sind mit nachgeschalteten Prozessstufen wie einer Isomerisierung zu kompensieren. Es ist jedoch abzuwägen, ob eine Umsetzung der C₂₋₄-Olefine zu Kraftstoffen niedriger Qualität, einer rein sauer-katalysierte Oligomerisierung von Propen und Buten mit Produkten höherer Qualitätsstufen vorzuziehen ist. Im letzteren Fall fungiert Ethen als Inertgas. Dieses Verfahren der Ethenanreicherung aus einem Olefingemisch mittels selektiver Olefin-Oligomerisierung wird in Kapitel 5.3 näher betrachtet. Das angereicherte Ethen kann in nachfolgenden Schritten bspw. zu Butenen dimerisiert und in den Prozess zur Kraftstoffsynthese rückgeführt werden. Eine zwischengeschaltete Isomerisierung zu iso-Buten würde ebenfalls qualitätssteigernde Eigenschaften der

Kraftstoffe mit sich bringen. Diese Variationen werden in Kapitel 6 hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit verglichen und bewertet sowie in Anhang C, der Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen, basierend auf entsprechenden Experimenten näher betrachtet.

5.1.2 Druckvariation

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Drucks auf die Co-Oligomerisierung von C_{2-4} näher betrachtet. Dabei werden zwei Druckniveaus mit einem Olefinpartialdruck der Olefinmischung von 16 bzw. 32 bar betrachtet. Der Gesamtdruck im Reaktor beläuft sich dabei auf 20 bzw. 40 bar. In Abbildung 5-4 sind die Produktverteilungen für die Katalysatoren 40/0Ni und 40/5Ni jeweils für die genannten Drücke dargestellt. Allgemein zeigen sich erneut breite Kettenlängenverteilungen und im Vergleich der verschiedenen Druckniveaus geringe Differenzen der Anteile.

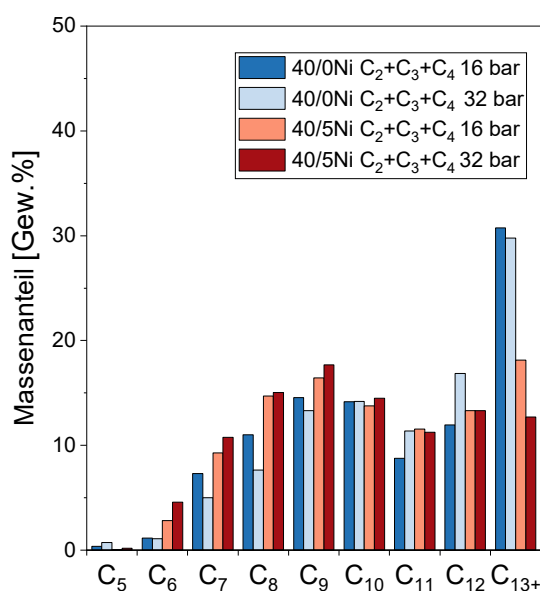


Abbildung 5-4: Vergleich der Produktverteilungen bei $p_{\text{Olefine}} = 16$ bzw. 32 bar an 40/0Ni und 40/5Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und $1-C_4$ ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).

Auf dem höheren Druckniveau ist mit dem nickelbeladenen Katalysator (40/5Ni) eine leichte Verringerung des Oligomerisierungsgrades durch eine Verschiebung zu kürzeren Oligomeren festzustellen, obwohl der Umsatz aller Olefine mit steigendem Druck zunimmt (vgl. Tabelle 5-4). Dies spiegelt sich ebenfalls in einer Zunahme der Selektivität zu Benzinkomponenten wider. Am nickelfreien Katalysator (40/0Ni) steigt der Anteil an C_{11} und C_{12} , während sowohl die Anteile der kürzeren Oligomere als auch von C_{13+} leicht abnehmen. Die Selektivität zu Kerosin steigt, während der Anteil der Kettenlängen, die für Benzin in Frage kommen zurückgeht. Diese Ergebnisse der beiden Katalysatoren weisen somit konträre Einflüsse des Druckes auf. Zudem fällt der Rückgang langkettiger Oligomere der Kettenlängen C_{13+} an 40/0Ni mit 3 % deutlich geringer aus als bei 40/5Ni mit 30 %. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in der Deaktivierung des Katalysators und dessen BSZ. Durch die

Ablagerung langkettiger Oligomere werden BSZ blockiert und stehen nicht mehr für die Co-Oligomerisierung zur Verfügung. Da der nickelbeladenen Katalysator 40/5Ni bereits durch die Nickelimprägnierung eine geringere Dichte an BSZ aufweist, wird durch die Ablagerung der gleichen Menge an Oligomeren relativ betrachtet ein höherer Anteil der BSZ durch Oligomere bedeckt und die Deaktivierung beschleunigt. Somit ist der Effekt des Reaktionsdruckes auf die Produktzusammensetzung bei nickelbeladenen Katalysatoren auch bei der Co-Oligomerisierung stärker ausgeprägt als bei nickelfreien Katalysatoren.

Im Vergleich zu den Homo-Oligomerisierungen von Propen und 1-Buten an 40/0Ni mit dem Resultat der Verschiebung zu langkettigeren Oligomeren mit steigendem Druck, wurden bei der Co-Oligomerisierung gegensätzliche Ergebnisse erzielt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die Co-Oligomerisierung und die Vielzahl der möglichen Co-Oligomerisierungsprodukte mit Kettenlängen über C_{10} eine schnellere Katalysatordeaktivierung durch Oligomerablagerungen eintritt und daraus resultierend der Oligomerisierungsgrad im weiteren Verlauf des Experimentes verringert wird. Die Füllung der Katalysatorporen stellt in diesem Fall keine Begründung für die Reduktion des Oligomerisierungsgrades dar, da im Vergleich zu den Homo-Oligomerisierungen die durchschnittlich umgesetzte Menge an Olefinen geringer bzw. vergleichbar ausfällt.

Tabelle 5-4: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex bei $p_{\text{Olefin}} = 16$ bzw. 32 bar an 40/0Ni und 40/5Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).

Katalysator	p [bar]	X_{Ethen} [%]	X_{Propen} [%]	$X_{1\text{-Buten}}$ [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]	$I_{\text{iso } C_8}$
40/0Ni	16	0,0	31,9	32,6	48,5	80,2	1,98
40/0Ni	32	0,7	64,0	64,8	42,0	85,5	1,97
40/5Ni	16	85,5	48,8	7,5	57,0	73,2	1,69
40/5Ni	32	100,0	85,8	46,7	62,7	69,4	1,70

Aufgrund der Volumenkontraktion der Co-Oligomerisierungsreaktion liegen thermodynamisch die Gleichgewichtsumsätzen der zugeführten Olefine bei nahezu 100 % (Gleichgewichtskonstante $K \gg 1$). Zudem sind mit zunehmendem Druck auch kinetisch höhere Olefinumsätze zu erwarten, jedoch daraus resultierend auch eine zunehmende Füllung der Katalysatorporen mit flüssigen Oligomeren, woraus eine Stofftransportbarriere hervorgehen kann. Der Einfluss der Porenfüllung auf den Olefinumsatz und die Produktverteilung ist in Anhang B.1.2 für die Propenoligomerisierung im Rieselbett mit iso-Octan dargestellt.

Anhand des nickelfreien 40/0Ni ist zu erkennen, dass mit einer Verdopplung des Druckes eine Verdopplung des Umsatzes von Propen und 1-Buten erzielt werden kann. Für den Katalysator 40/5Ni ist folglich ebenfalls mit einer Zunahme der säure-katalysierten Umsetzung zu rechnen. Da daran Ethen, wie von Betz et al. gezeigt [20], bei 16 bar in großen Anteilen zu Butenen reagiert wird der tatsächliche Umsatz des zugeführten 1-Butens verschleiert. Bei 32 bar hingegen werden 46,7 % des 1-Butens

umgesetzt und die Umsätze an Propen und Ethen steigen ebenfalls. Von Betz et al. [20] wurde gezeigt, dass mit zunehmendem Druck das Produktspektrum der Ethenoligomerisierung zu flüssigen Oligomeren verschoben wird, wodurch folglich auch in diesem Fall die Ethendimerisierung zu Butenen an Einfluss auf das Produktspektrum verliert und der 1-Butenumsatz in geringerem Maße beeinflusst wird.

Wie bereits bei den Druckvariationen der Homo-Oligomerisierungen in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, zeigt sich auch bei der Co-Oligomerisierung, dass mit zunehmendem Druck die Nickelkatalyse gegenüber der säure-katalysierten Oligomerisierung an Einfluss gewinnt. Bei der 1-Buten-Oligomerisierung wurde dies bspw. durch einen Rückgang des Isoindex deutlich, wohingegen bei der Co-Oligomerisierung dieser bei beiden Katalysatoren mit zunehmendem Druck konstant bleibt (vgl. Tabelle 5-4). Dies ist im speziellen bei den Resultaten mit 40/5Ni abweichend zur Homo-Oligomerisierung zu beobachten, ist jedoch auf die nickelkatalysierte Oligomerisierung von Ethen zurückzuführen. Ethen wird bereits bei 16 bar mit 85,5 % umgesetzt und führt damit zu einem geringeren Verzweigungsgrad der Moleküle. Hingegen wird 1-Buten nur mit 7,5 % umgesetzt, wodurch dessen säure-katalysierte Oligomerisierung eine untergeordnete Rolle für das Produktspektrum und damit auch den Verzweigungsgrad der Oligomere spielt. Folglich ist an 40/5Ni bei der Co-Oligomerisierung durch die nickelkatalysierte Umsetzung von Ethen zu gering verzweigten Oligomeren ein vergleichsweise niedriger Isoindex zu erklären. Bei 32 bar ist damit ebenso kein weiterer Rückgang des Isoindex in Folge einer weiteren Zunahme des nickelkatalysierten Oligomerisierungsmechanismus zu erwarten.

5.1.3 WHSV-Variation

Für die Untersuchungen zum Einfluss der *WHSV* auf die Co-Oligomerisierung wurde der Katalysator 40/2Ni gewählt, um eine Umsetzung aller zugeführten Olefine sicherzustellen. In Abbildung 5-5 sind die Kettenlängenverteilungen der Co-Oligomerisierung von C₂₋₄ für die Raumgeschwindigkeiten 4 h⁻¹ und 8 h⁻¹ dargestellt. Erneut ist mit einer steigenden Raumgeschwindigkeit eine Verschiebung des Produktspektrums zu kürzeren Oligomeren festzustellen. Deutlich wird dies durch den Anstieg des Anteils an C₅-Oligomeren und den Rückgang der Anteile langkettiger Oligomere ab C₁₀. Dementsprechend steigt die Selektivität zu Benzin, während mit kürzeren Verweilzeiten der Kerosinanteil im Produkt sinkt. Diese Reduktion des durchschnittlichen Oligomerisierungsgrades ist analog zu den Homo-Oligomerisierungen auf die geringere Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor und damit einer reduzierten Wahrscheinlichkeit der (Re-)Adsorption der Olefine an den aktiven Zentren zurückzuführen.

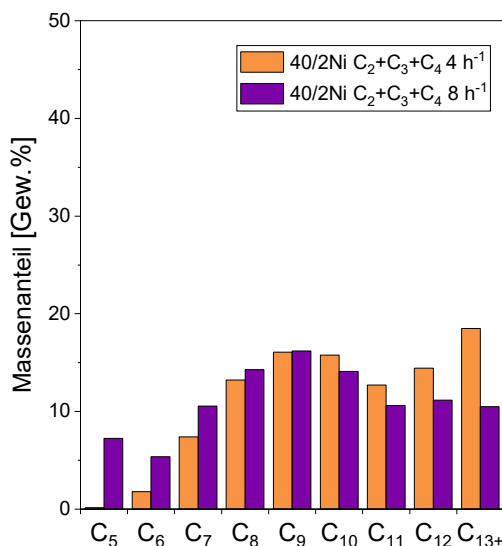


Abbildung 5-5: Vergleich der Produktverteilungen bei $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$ und 8 h^{-1} der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1-C_4 an $40/2\text{Ni}$ ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Dies spiegelt sich ebenfalls in einem Rückgang der Umsätze von Propen und 1-Buten wider (vgl. Tabelle 5-5). Hingegen bleibt der Ethenumsatz annähernd unbeeinflusst von der $WHSV$. Daraus zeigt sich, dass die nickelkatalysierte Ethenoligomerisierung im Vergleich zur säure-katalysierten Oligomerisierung höherer Olefine schneller abläuft und somit auch bei geringeren Verweilzeiten hohe Ethenumsätze ermöglicht. Somit gewinnt dieser Oligomerisierungsmechanismus mit steigender $WHSV$ an Einfluss auf das Produktspektrum, wodurch der Isoindex der C_8 -Fraktion sinkt. Damit einher geht erneut eine Reduktion der Kraftstoffqualitäten von Benzin und Kerosin. Für den Fall einer gezielten Synthese von Benzin ist somit zu beachten, dass durch die Verkürzung der Verweilzeit die Ausbeute an Benzinkomponenten erhöht werden kann, deren Qualität jedoch sinkt.

Tabelle 5-5: Olefinumsätze, Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1-C_4 an $40/2\text{Ni}$ bei einer Variation der Raumgeschwindigkeit von 4 h^{-1} und 8 h^{-1} ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

$WHSV [\text{h}^{-1}]$	$X_{\text{Ethen}} [\%]$	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$X_{1\text{-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso C}_8}$
4	95,2	87,7	62,9	54,4	77,4	1,89
8	94,7	69,2	34,4	67,7	62,5	1,78

5.1.4 Langzeitexperiment

Um die Stabilität des Katalysators und die Entwicklung der Kraftstoffeigenschaften über eine längere Betriebsdauer zu prüfen, wurde ein Langzeitexperiment zur Co-Oligomerisierung des MtO-Surrogats bestehend aus Ethen, Propen und 1-Buten durchgeführt. Ziel davon war, einerseits die Katalysatorstabilität zu überprüfen, jedoch auch ausreichende Mengen an flüssigen Kraftstoffen für eine Analyse von kraftstoffrelevanten, physikalisch-chemischen Eigenschaften zu erzeugen. Zum Einsatz

kam dafür der nickelbeladene Katalysator 40/2Ni bei $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32\text{ bar}$ Olefinpartialdruck sowie $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$ und $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$.

Der Versuch lief über eine Dauer von 222 h und es wurden dabei insgesamt 3,8 Liter flüssiges Oligomerisat hergestellt. In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist der Verlauf der Olefinumsätze über der Reaktionsdauer dargestellt. Der tatsächliche Verlauf des Butenumsatzes ist jedoch durch die Dimerisierungsreaktion von Ethen zu Butenen überlagert. Der Ethenumsatz bleibt während des gesamten Experimentes bei über 95 %, während die Umsätze der höheren Olefine Propen und 1-Buten mit fortschreitender Versuchsdauer zurückgehen.

Einerseits ist dieser Umsatzrückgang auf die Verblockung von BSZ durch die Ablagerung langkettiger Oligomere begründet, welche nicht mehr desorbieren und die Katalysatoroberfläche verkoken. Ein weiterer Grund für den verstärkten Rückgang des 1-Buten-Umsatzes im Vergleich zu Propen ist der steigende Einfluss der Dimerisierung von Ethen, wie er bereits bei Betz et al. [20] festgestellt wurde. Die Bildung der Butene aus Ethen gewinnt über der Versuchsdauer an Bedeutung, da weniger BSZ für die säure-katalysierte Oligomerisierung der höheren Olefine zur Verfügung stehen. Folglich reagieren die gebildeten Butene nicht mehr im gleichen Ausmaß wie zu Beginn zu Oligomeren im Kraftstoffbereich weiter, wodurch der Rückgang der 1-Butenumsetzung im Vergleich zu Propen ausgeprägter erscheint. Obwohl von einer Porenblockade mit fortschreitender Versuchsdauer und damit einer reduzierten Zugänglichkeit der Nickel-Zentren auszugehen ist, zeigen diese hinsichtlich der Ethen-Oligomerisierung keinen nennenswerten Rückgang der Aktivität. Zu begründen ist dies, wie bereits im vorherigen Kapitel angedeutet, über die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Nickelskatalyse gegenüber der säure-katalysierten Oligomerisierung.

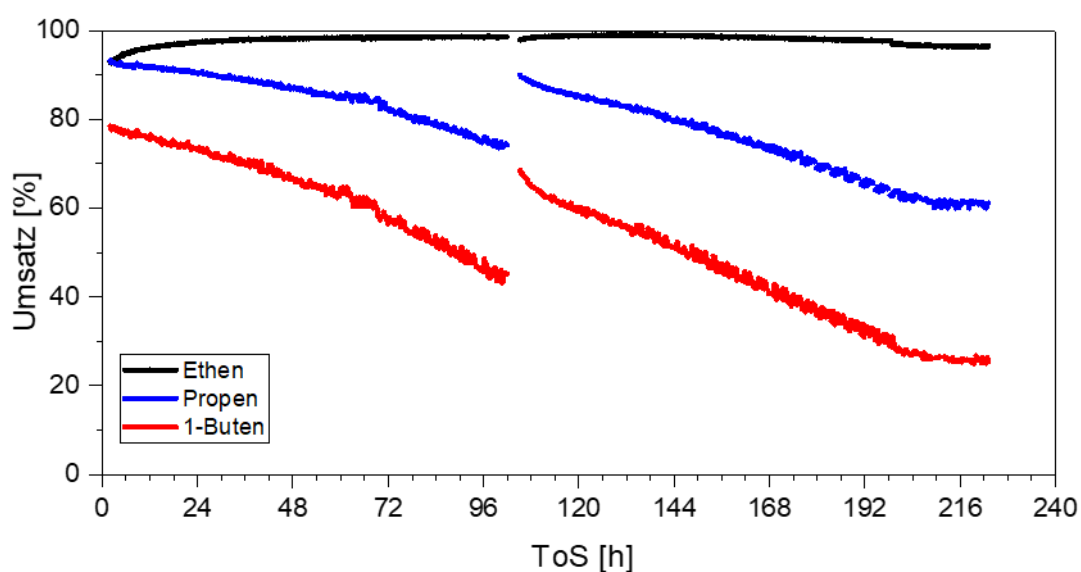


Abbildung 5-6: Olefinumsätze mit 40/2Ni über ToS ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Olefin}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{total}} = 40\text{ bar}$).

Um die ursprüngliche Katalysatoraktivität wiederzugewinnen, wurde nach $ToS = 102$ h der Reaktor unter Umgebungsdruck bei $T = 300$ °C und einer Argonspülung von 200 ml_n/min regeneriert. Durch diese Methode kann sogenanntes Soft Coke, langkettige Oligomere bis zu einer Kettenlänge von ca. C₁₈ die sich auf dem Katalysator abgelagert haben, vom Katalysator desorbiert werden [174]. Der Vergleich der Umsätze vor und nach der Regeneration zeigt, dass die Regeneration durchaus die Olefinumsätze und damit die Aktivität des Katalysators steigern kann. Da jedoch die anfänglichen Umsätze bei $ToS = 24$ h nach $ToS = 126$ h nicht erreicht werden konnten, ist daraus zu schließen, dass sich auch Hard Coke in Form von Kohlenstoff auf dem Katalysator abgelagert hat und weiterhin aktive Zentren blockiert sind. Eine vollständige Regeneration des Katalysators würde somit das Abbrennen dieser Koksablagerungen mit Sauerstoff erfordern. Nach 200 h werden nahezu konstante Umsätze für alle Feed-Olefine erreicht. Daraus ist zu schließen, dass die Reaktion sich nun in einem pseudo-stationären Zustand befindet. Dieses Verhalten wurde bereits von Heveling et al. [165], Heydenrych et al. [177] sowie Jan et al. [171] bei der Ethen-Oligomerisierung festgestellt. Koninckx et al. [93] führten dies auf die vollständige Sättigung der Mikroporen mit Koksablagerungen zurück. Die darin enthaltenen BSZ nehmen folglich nicht mehr an der Oligomerisierung teil. Da diese Deaktivierung der Mikroporen eine Funktion der ToS ist, geht der Umsatz der Olefine nach und nach zurück. Die Dauer bis zu einem stationären Zustand ist vom Katalysator und dessen Porenverteilung abhängig. Da in diesem Fall SIRALOX 40 ein amorphes Trägermaterial mit einer breiten Verteilung an Porendurchmessern ist, dauert es im Vergleich zu einem kristallinen Material mit Mikroporen länger bis sich dieser pseudo-stationäre Zustand einstellt.

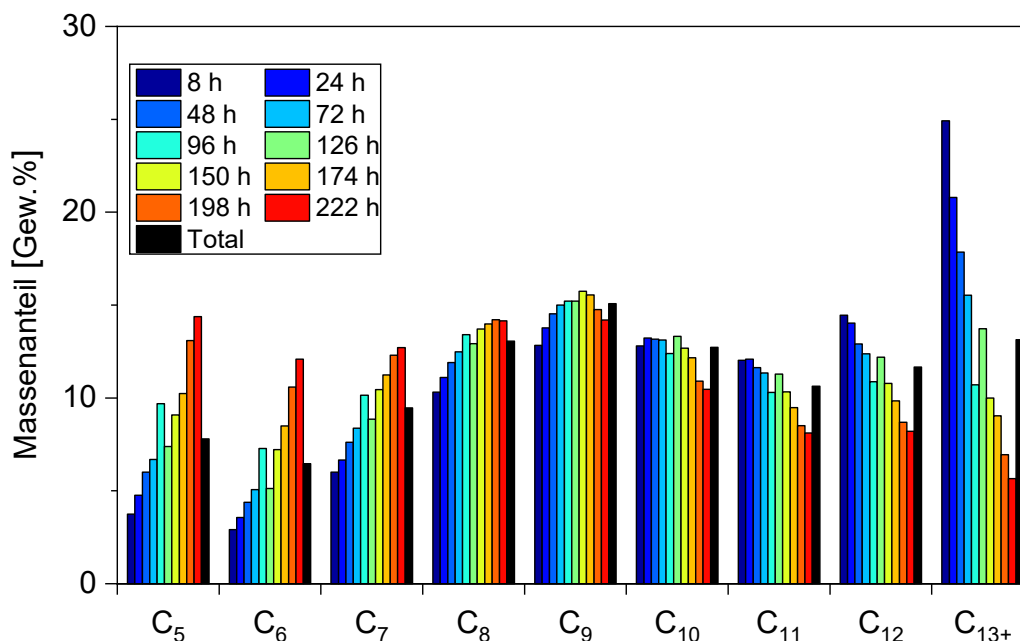


Abbildung 5-7: Entwicklung der Kettenlängenverteilung über der ToS sowie des Gesamtproduktes (40/2Ni, $T = 120$ °C, $WHSV = 4$ h⁻¹, $p_{Olefine} = 32$ bar, $p_{total} = 40$ bar).

Abbildung 5-7 zeigt die Entwicklung der Produktzusammensetzung zu verschiedenen Zeitpunkten des Experiments sowie die Zusammensetzung des insgesamt hergestellten Produkts (schwarze Säule). In der Anfangsphase wurde eine Selektivität für Kerosin von mehr als 77 Gew.% erreicht, nach $ToS = 222$ h sank sie auf 47 Gew.%. Im gesammelten Oligomerisat macht Kerosin schließlich 63 Gew.% aus. Dieser Trend zu kürzeren Kohlenstoffketten im Bereich von Benzin mit zunehmender Versuchsdauer ist am deutlichsten für die C_{13+} -Fraktion zu erkennen. Dieser Effekt hängt erneut mit der Blockierung von sauren Zentren zusammen, die die nachfolgende Oligomerisierung zu höheren Oligomeren behindert. Auch hier ist anhand des Produktspektrums zu erkennen, dass der Katalysator bei der Regeneration nicht in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt wurde.

In Abbildung 5-8 ist der Isoindex der gebildeten Octene dargestellt. Da die Brønsted-Zentren mit zunehmender ToS auf dem Katalysator blockiert werden, nehmen die Isomerisierungsreaktionen ab, und damit auch der Isoindex. Der Isoindex des Gesamtprodukts beträgt 1,79. Ähnlich wie bei den zuvor gezeigten Effekten hinsichtlich der Olefinumsätze und der Produktverteilung stellt die Regeneration nach $ToS = 102$ h die ursprüngliche Aktivität des Katalysators nicht wieder vollständig her. Folglich steigt der Isoindex nach der Regeneration zunächst in einer Messung an, nach weiteren 50 Stunden ToS ist der Verzweigungsgrad jedoch wieder so niedrig wie vor der Regeneration. Bis zum Ende des Experiments nimmt der Isoindex aufgrund der weiteren Ablagerung längerer Oligomere auf den sauren Zentren stetig ab und erreicht ein Minimum von $I_{iso} = 1,63$ nach $ToS = 222$ h.

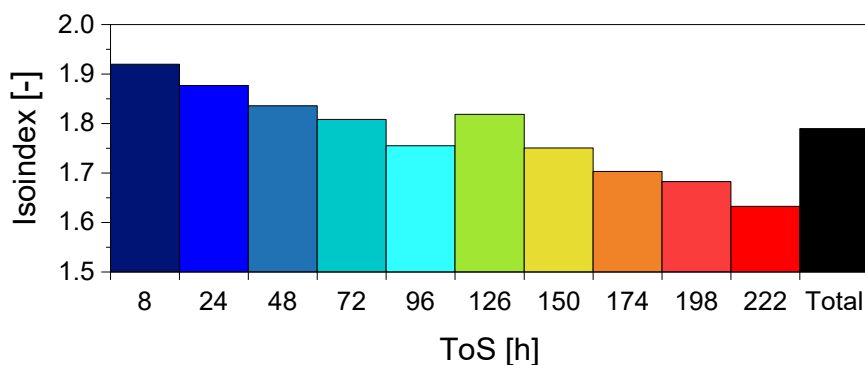


Abbildung 5-8: Isoindex als Funktion der ToS und Isoindex des Gesamtproduktes (40/2Ni, $T = 120$ °C, $WHSV = 4$ h⁻¹, $p_{Olefine} = 32$ bar, $p_{total} = 40$ bar).

Die Analyse der Kraftstoffeigenschaften wurde für eine Kerosinfraktion und eine Benzinfraktion durchgeführt. Dabei wurden die gebildeten flüssigen Oligomere bis zu $ToS = 200$ h berücksichtigt. Für die Benzinfraktion wurde der Siedebereich bis zu einer Boilertemperatur im Sumpf der Destillation von 210 °C genutzt, während die Fraktion oberhalb von 150 °C für die Kerosinanalyse verwendet wurde. Die entsprechenden Verteilungen der Kettenlängen sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Für die Analyse der Eigenschaften kam in diesem Langzeitversuch erneut das unhydrierte Oligomerisat zum Einsatz.

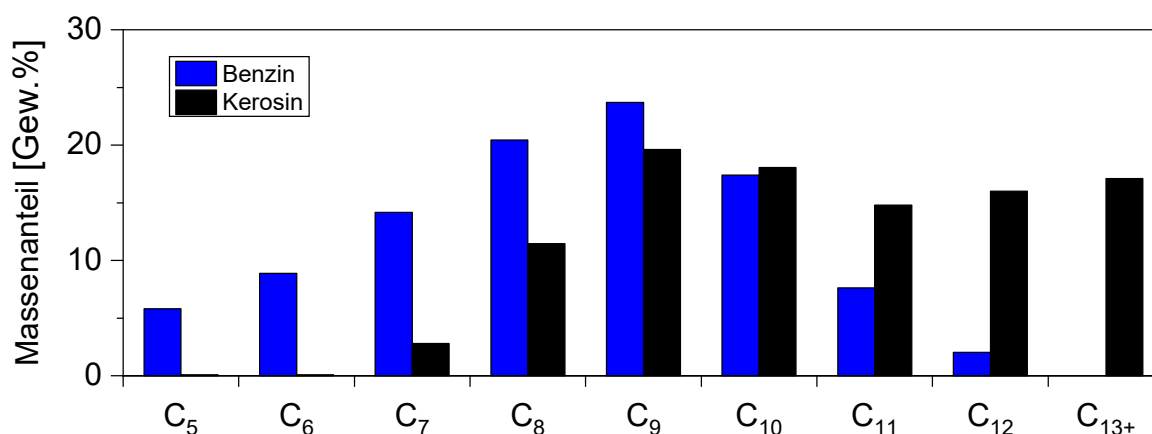


Abbildung 5-9: Zusammensetzung der Benzin- und Kerosinfraktion.

In der folgenden Tabelle 5-6 sind die analysierten Parameter der Kerosinfraktion gemäß den entsprechenden Analysestandards dargestellt. Die meisten Eigenschaften entsprechen den Vorgaben der Norm bzw. sind mittels Blending einzustellen, da eine Beimischung von synthetischen Kraftstoffen derzeit nur zu maximal 50 % erlaubt ist. Die Dichte liegt leicht unter den Anforderungen, aber diese kann ebenfalls durch die Zugabe zu konventionellem Kerosin eingestellt werden. Allerdings ist der Gefrierpunkt mit $-38,2\text{ °C}$ nicht niedrig genug. Dies kann auf langkettige Oligomere im Bereich von Diesel und den hohen Siedeendpunkt von $304,1\text{ °C}$ zurückgeführt werden.

Tabelle 5-6: Eigenschaften des Oligomerkerosins der Co-Oligomerisierung von C₂, C₃ und 1-C₄.

Parameter	Einheit	Oligomerkerosin	Anforderung der ASTM D7566
Säurezahl	mg KOH/g	0,034	Max. 0.1
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	773,2	775 – 840
Flammpunkt	°C	< 40	Min. 38
Gefrierpunkt	°C	-38,2	Max. -47 (Jet A-1) Max. -40 (Jet A)
Viskosität bei -20 °C	mm ² /s	2,940	Max. 8
Heizwert	MJ/kg	43,328	Min. 42,8
Rauchpunkt	mm	24,7	Min. 25
Destillation			
Siedebeginn	°C	132,1	
Siedeende	°C	304,1	< 300
10%-Punkt	°C	143,0	< 205
50%-Punkt	°C	170,5	
90%-Punkt	°C	244,9	

Da bei der Destillation im Labormaßstab die gesamte Fraktion oberhalb einer Siedetemperatur von 150 °C als Kerosin betrachtet wurde, ist folglich darin auch ein geringer Anteil an Diesel vorhanden. Die Separation der Fraktion mit einem Siedepunkt von über 250 °C wird die Ausbeute der Kerosinfraktion leicht reduzieren, wie der 90 %-Wert der Destillation erkennen lässt. In Bezug auf die

Kerosinqualität ist jedoch eine niedrigere Gefriertemperatur zu erwarten, wodurch erforderliche Blendingeigenschaften erreicht werden können.

Die Eigenschaften des Oligomerbenzins sind in Tabelle 5-7 angegeben. Der Kraftstoff entspricht dem Standard hinsichtlich ROZ und Dichte. Die hohe Octanzahl resultiert aus dem hohen Anteil an verzweigten Olefinen und fällt höher als bei den in Kapitel 2.4.3 gezeigten großtechnischen Prozessen von Mobil, Axens und UOP aus. Der Dampfdruck ist zu niedrig aufgrund eines geringen Anteils kurzkettiger Oligomere. Folglich verdampft der Kraftstoff unter $T = 130\text{ °C}$ langsamer als von der DIN EN228 gefordert. Andererseits sind bei $T = 161,3\text{ °C}$ bereits 90 % verdampft, und der Endpunkt von $T = 183,4\text{ °C}$ entspricht ebenfalls der Norm. Durch Blending kann das Siedeverhalten in den erforderlichen Bereich verschoben werden. Es ist zu beachten, dass die Norm bis zu 18 Vol.% Olefine zulässt, sodass dieses Oligomerbenzin in jedem Fall mit paraffinischen Komponenten gemischt werden muss. Durch die Hydrierung der Oligomere sind höhere Blendinganteile mit dem produzierten Kraftstoff möglich. Da Olefine jedoch eine höhere Octanzahl als die zugehörigen Paraffine bieten, muss die Octanzahl des paraffinischen Kraftstoffes erneut überprüft werden und gegebenenfalls mit Hilfe von Oxygenaten wie ETBE angepasst werden.

Tabelle 5-7: Eigenschaften des Oligomerbenzins der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 .

Parameter	Einheit	Oligomerbenzin	Anforderungen der DIN EN228
Research Octan Zahl (ROZ)	-	95,2	95
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	735,5	720 – 775
Dampfdruck DVPE	kPa	21,5	45 – 90
Heizwert	MJ/kg	41,8	-
Destillation			
Siedebeginn	°C	54,9	< 210
Siedeende	°C	183,4	
10%-Punkt	°C	92,8	
50%-Punkt	°C	131,2	
90%-Punkt	°C	161,3	
Destillationsrückstand	Vol. %	1,0	< 2

5.2 2-Bett- und Mischbett-Experimente

In Kapitel 5.1.1 wurde gezeigt, dass für die Ethenumsetzung bei 120 °C Nickel erforderlich ist. Dadurch wird jedoch der Verzweigungsgrad der Oligomere gesenkt, wodurch die Kraftstoffqualitäten verschlechtert werden. Um die Qualität der Kraftstoffe hinsichtlich des Verzweigungsgrades zu verbessern, wurden Experimente mit zwei in Reihe geschalteten Katalysatoren sowie im Mischbett durchgeführt. Der Hintergrund dabei ist, Ethen zunächst an Nickel zu Butenen zu dimerisieren und danach an BSZ zu verzweigten Oligomeren umzusetzen. Dadurch soll der Einfluss der Nickelkatalyse

minimiert und der Verzweigungsgrad der Oligomere bei Umsetzung aller zugeführten Olefine maximiert werden. Da 40/0Ni den Katalysator mit der höchsten Dichte an BSZ darstellt, wird dieser für die säure-katalysierte Oligomerisierung zu höheren Oligomeren eingesetzt. Für die Umsetzung von Ethen werden alle Katalysatoren mit 2 Gew.% Nickel eingesetzt. Diese sind im Reaktorbett jeweils vor 40/0Ni platziert. Insgesamt werden, wie bei den Experimenten zuvor, 5 g Katalysator eingesetzt, 2,5 g des nickelbeladenen und 2,5 g des nickelfreien Katalysators. Neben den drei 2-Bett-Versuchen wurde die Co-Oligomerisierung zudem in einem Mischbett aus 70/2Ni und 40/0Ni (nachfolgend als 70/2Ni + 40/0Ni bezeichnet) ebenfalls im Mengenverhältnis der Katalysatoren von 1:1 untersucht.

Die Produktspektren, veranschaulicht in Abbildung 5-10, zeigen in allen vier Experimenten eine breite Produktverteilung von C_5 bis C_{13+} . Letztere Fraktion repräsentiert mit $x_{C_{13+}} = 24 - 28$ Gew.% jeweils den höchsten Gehalt an flüssigen Oligomeren, während die Kettenlängen von C_7 bis C_{12} immer im Bereich zwischen 5 - 15 Gew.% anfallen. Die Ergebnisse der 2-Bett-Verfahren sind sich ähnlich. Erneut ist eine leichte Abhängigkeit der Produktspektren von der Dichte der BSZ zu erkennen, da mit 40/2Ni / 40/0Ni etwas mehr langkettige Oligomere gebildet werden, wohingegen mit 20/2Ni / 40/0Ni und 70/2Ni / 40/0Ni der Anteil an Oligomeren C_{13+} etwas geringer ausfällt.

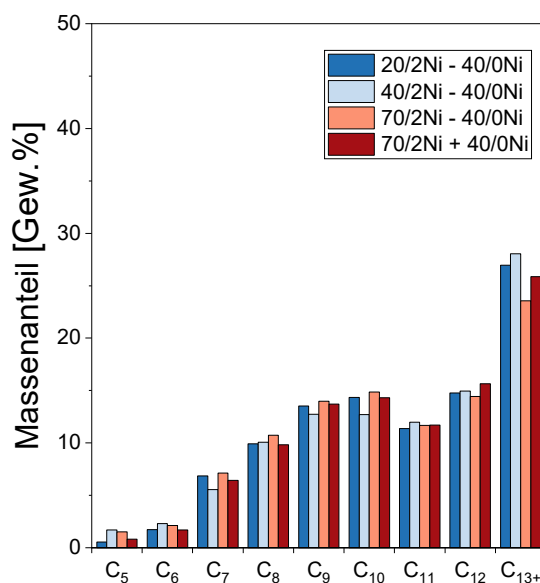


Abbildung 5-10: Kettenlängenverteilung der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} in den 2-Bett- und Mischbett-Experimenten ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Aus Tabelle 5-8 ist zu entnehmen, dass dennoch die Selektivitäten zu Benzin in allen Fällen zwischen 45 % und 50 % nur gering variieren. Dasselbe gilt für die Selektivitäten zu Kerosin, welche zwischen 78 % und 81 % betragen. Obwohl die Produktspektren und Selektivitäten der drei 2-Bett-Versuche sehr ähnlich ausfallen, variieren die Olefinumsätze deutlich (vgl. Tabelle 5-8). Die größten Unterschiede weist dabei der Ethenumsatz auf, welcher zwischen 27,4 % (20/2Ni / 40/0Ni) und 93,3 % (40/2Ni / 40/0Ni) liegt. Eine Erklärung dafür liefern Forget et al. [161], die postulierten, dass ein

Nickelzentrum für die katalytische Aktivität zur Ethenoligomerisierung immer ein BSZ in der Nähe benötigt. Der Katalysator 20/2Ni weist von den untersuchten nickelbeladenen Katalysatoren die geringste Dichte an BSZ vor, wodurch die Anforderung der Nähe eines BSZ zu einem Nickelzentrum nicht ausreichend erfüllt ist und somit ein Teil der Nickelzentren inaktiv ist.

Tabelle 5-8: Olefinumsätze, Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der 2-Bett- und Mischbett-Experimente ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysatoren	$X_{\text{Ethen}} [\%]$	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$X_{1\text{-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso C}_8}$
20/2Ni / 40/0Ni	27,4	64,6	59,7	46,9	81,0	1,97
40/2Ni / 40/0Ni	93,3	94,7	81,7	45,0	80,4	1,91
70/2Ni / 40/0Ni	54,5	78,8	63,1	50,3	78,5	1,98
70/2Ni + 40/0Ni	31,9	74,4	66,8	46,8	81,2	1,99

Bei Propen und 1-Buten sind ebenfalls Differenzen der Umsätze zu erkennen, die ebenfalls auf die Dichte der BSZ zurückzuführen sind. Konsequenterweise zeigt die Kombination von 40/2Ni und 40/0Ni die höchsten Umsätze für alle zugeführten Olefinspezies. Jedoch weist das Oligomerprodukt mit $I_{\text{iso}} = 1,91$ den geringsten Verzweigungsgrad der 2-Bett-Verfahren auf. Bei den Kombinationen aus 20/2Ni bzw. 70/2Ni mit 40/0Ni liegt der Isoindex bei 1,97 bzw. 1,98. Damit wurden durch Reihenschaltungen der Katalysatoren vergleichbare Verzweigungsgrade wie bei der nickel-freien Co-Oligomerisierung von C_{3+4} erzielt (vgl. Kapitel 5.1.1). Da zudem Ethen umgesetzt wurde, konnte die Ausbeute an Kraftstoffen erhöht und zudem der Einfluss der Nickelkatalyse auf die Co-Oligomerisierung hinsichtlich der Bildung linearer und einfach-verzweigter Oligomere reduziert bzw. nahezu unterbunden werden.

Zuletzt wurde untersucht, ob durch eine homogene Mischung zweier Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse wie durch die Reihenschaltung in den 2-Bett-Experimenten erzielt werden können. Da zuvor die Kombination von 70/2Ni und 40/0Ni einen guten Kompromiss zwischen Olefinumsätzen, Kraftstoffselektivitäten und dem Verzweigungsgrad der Oligomerisierungsprodukte darstellte, wurde deren Performance in einem Mischbettversuch untersucht. Dabei zeigte sich im direkten Vergleich zum 2-Bett-Verfahren eine leichte Verschiebung zu längeren Kettenlängen der Oligomere. Dies spiegelt sich ebenso in einer Erhöhung der Selektivität zu Kerosin und Reduzierung des Benzinanteils wider. Während die Umsätze von Propen und 1-Buten nur geringfügig beeinflusst werden, nimmt der Ethenumsatz um über 40 % ab. Dabei bleibt der Isoindex mit 1,99 nahezu konstant. Der Rückgang des Ethenumsatzes ist auf die erhöhte Bildung von Flüssigkeit in den Katalysatorporen zurückzuführen. Da die Nickelzentren über das gesamte Festbett verteilt im Reaktor vorliegen und sich über den axialen Verlauf des Reaktors eine Transportbarriere durch die zunehmende Flüssigkeitsmenge ausbildet, läuft die Ethenoligomerisierung langsamer ab, wodurch der Ethenumsatz sinkt. Im Gegensatz dazu steht Propen und 1-Buten nun im oberen Bereich des Festbettes eine höhere Dichte an BSZ für die (Co-) Oligomerisierung zur Verfügung, wodurch deren Umsatz dort höher ausfallen sollte als im Vergleich zum 2-Bett-Verfahren. In der weiteren Durchströmung des Reaktors kann somit eine höhere Anzahl an

Oligomeren an weiteren BSZ durch Oligomerisierungsreaktionen zu längerkettigen Oligomeren reagieren und die Selektivität zu Kerosin erhöht werden.

5.3 Selektive Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten in einem C₂₋₄-Olefinmisch

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 gezeigt wurde, wird Ethen an einem nickelfreie Katalysator in Gegenwart weiterer Olefine nicht oligomerisiert und fungiert somit als Inertgas. Im weiteren Verlauf wurde zudem bereits gezeigt, dass die Umsetzung von Ethen an nickelhaltigen Katalysatoren hinsichtlich der Verzweigungsgrade und damit der Qualitäten der Benzin- und Kerosinfraktionen negative Einflüsse mit sich bringt. Deshalb wird im Folgenden untersucht, wie an nickelfreien Katalysatoren aus einem typischen MtO-Produktgemisch selektiv Propen und 1-Buten mit hohen Umsätzen und Selektivitäten zu qualitativ hochwertigen Kraftstoffkomponenten oligomerisiert werden können. Ethen wird dabei in der Oligomerisierungsstufe nicht umgesetzt und reichert sich im Produktgas an. Dieser Prozess zur Ethenanreicherung im Produktgas könnte mit Trennmethoden wie der kommerziell eingesetzten kryogenen Destillation oder neuartigen Membrantechniken konkurrieren. Zudem ergibt sich dabei der Vorteil einer einfacheren Verfahrenstechnik und geringerer Energiebedarfe, da die Anreicherung bei milden Temperaturen und Drücken abläuft und keine Abkühlung auf bis zu -30 °C erforderlich ist. Als Nebenprodukte würden in diesem Fall aromatenfreie Kraftstoffe anfallen.

Als Katalysatoren kommen die drei untersuchten nickelfreien Trägermaterialien in Frage. Aus Tabelle 5-2 in Kapitel 5.1.1 wird dabei ersichtlich, dass mit 40/0Ni, dem Material mit der höchsten Dichte an BSZ, die höchsten Umsätze an Propen und 1-Buten erzielt werden konnten ($X_{C_3} = 64,0 \%$, $X_{1-C_4} = 64,8 \%$). Als Reaktionsbedingungen wurden dabei $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$ sowie eine $WHSV$ von 4 h^{-1} und ein Argonanteil von 20 % definiert. Der Anteil an Ethen im Olefinmisch des Produktgases kann somit von 28 Gew.% auf 52 Gew.%, bzw. von 40 Mol.% auf 65 Mol.% erhöht werden.

Durch eine Erhöhung des Olefinpartialdrucks auf 36 bar ($p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$) sowie einer Reduktion der Raumgeschwindigkeit auf 2 h^{-1} und des Argonanteils auf 10 Vol.%, wurde die Anreicherung von Ethen im Produktgas weiter verbessert. Propen und 1-Buten werden zu 90,0 % bzw. 91,3 % umgesetzt, wodurch der Anteil an Ethen der olefinischen Produktgase nun 81,4 Gew.% bzw. 87,8 Mol.% beträgt. Zusammenfassend sind die Daten in Tabelle 5-9 gegenübergestellt. Durch zusätzliche selektive Oligomerisierungsstufen ist eine weitere Anreicherung von Ethen zu erwarten, wie in Anhang B.2.2 durch die experimentelle Simulation eines zweiten, in Reihe geschalteten Reaktors gezeigt ist.

Tabelle 5-9: Parameter der selektiven Umsetzung von Propen und 1-Buten bzw. der Ethenanreicherung im Produktgas der Co-Oligomerisierung.

Parameter	Experiment 1	Experiment 2
T [°C]	120	120
$p_{\text{Olefine}} / p_{\text{gesamt}}$ [bar]	32 / 40	36 / 40
$WHSV$ [h ⁻¹]	4	2
x_{Argon} [Mol.%]	20	10
$x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ [Gew.%]	28,6 → 52,3	28,6 → 81,4
$x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ [Mol.%]	40,0 → 64,9	40,0 → 87,8
S_{Benzin} [%]	42,0	30,2
S_{Kerosin} [%]	85,5	90,4

5.4 Co-Oligomerisierung von Ethen und Propen mit iso-Buten

Die Substitution von 1-Buten durch iso-Buten stellt eine Maximierung des Verzweigungsgrades der C₄-Komponente dar. Da in den Produktgemischen von MtO-Prozessen neben 1- und 2-Butenen ebenfalls iso-Buten enthalten ist, stellt die Nutzung eines Olefingemisches mit 40 Vol.% Ethen, 40 Vol.% Propen und 20 Vol.% iso-Buten folglich den Fall mit dem vermutlich höchsten Verzweigungsgrad der oligomeren Produkte dar.

Bei den Produktspektren zur Co-Oligomerisierung mit iso-Buten ist zu beachten, dass die Auswertung nach Kettenlängen anhand einer simulierten Destillation durchgeführt wurde. Damit fallen hochverzweigte Oligomere jedoch teilweise in den Bereich geringerer Kettenlängen und können so die tatsächliche Verteilung verschleiern. Dieser Fall tritt z.B. für Isoocten bzw. Isododecene auf, welche dann der C₇-, bzw. der C₁₀- und C₁₁-Fraktion zugeordnet werden. Für reine iso-Buten-Oligomerisierungen ist die Korrektur der Kohlenstoffkettenlängen zu C₈ und C₁₂ aufgrund der Abwesenheit von Nebenreaktionen wie Metathese problemlos durchführbar. Bei der Co-Oligomerisierung von iso-Buten mit Propen und Ethen ist die Differenzierung aufgrund der hohen Anzahl an Isomeren der verschiedenen Kettenlängen jedoch nicht mehr möglich, wodurch die tatsächlichen Anteile für die Kettenlängen C₇ und C₈ sowie C₁₀, C₁₁ und C₁₂ überlagert werden.

5.4.1 Einfluss der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen

Wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits herausgearbeitet wurde, erfolgt ohne Nickel bei $T = 120$ °C keine Umsetzung von Ethen, Propen hingegen wird umgesetzt. Nachfolgend werden zwei verschiedene Experimente der Co-Oligomerisierung von iso-Buten mit Ethen und Propen betrachtet. Dabei wird jeweils der Katalysator 20/0Ni eingesetzt und die Reaktionsbedingungen werden gemäß Tabelle 5-10 variiert.

Tabelle 5-10: Vergleich der Reaktionsparameter der selektiven Co-Oligomerisierung von Ethen und Propen mit iso-Buten an 20/0Ni.

Parameter	Experiment 1	Experiment 2
$T [^{\circ}\text{C}]$	120	80
$p_{\text{Olefine}} [\text{bar}]$	32	5
$p_{\text{gesamt}} [\text{bar}]$	40	12,5
$WHSV [\text{h}^{-1}]$	4	8
Argonanteil [Vol.%]	20	60

Für die beiden Experimente sind die dazugehörigen Resultate in Tabelle 5-11 angegeben. Analog zu den vorangegangenen Homo-Oligomerisierungsversuchen wird iso-Buten jeweils nahezu vollständig umgesetzt. In Experiment 1 fällt im Vergleich zu den iso-Buten-Homo-Oligomerisierungen der Isoindex in Folge eines höheren Anteils an 2-fach verzweigten Octenen geringer aus. Dies ist auf die zusätzliche Umsetzung des Propens und die auftretenden Metathesereaktionen zurückzuführen. Eine Modifizierung der Reaktionsbedingungen gemäß Experiment 2 resultiert in einer annähernd ausschließlichen iso-Buten-Umsetzung. Der Umsatz von Propen beläuft sich nun auf lediglich 1 %. Da kein Nickel eingesetzt wird, wird dementsprechend Ethen ebenfalls nicht umgesetzt. Es handelt sich somit um eine selektive Oligomerisierung von iso-Buten zu hoch-verzweigten Oligomeren, wie anhand der Isoindices nahe 3 zu erkennen ist.

Tabelle 5-11: Umsatz der Olefine, Isoindex sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin bei der Co-Oligomerisierung mit iso-Buten an 20/0Ni bei variierenden Reaktionsbedingungen.

Kennzahlen	Experiment 1	Experiment 2
$X_{\text{Ethen}} [\%]$	0	0
$X_{\text{Propen}} [\%]$	46,5	1,0
$X_{\text{iso-Buten}} [\%]$	97,5	100
$S_{\text{Benzin}} [\%]$	41,9	40,1
$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	86,6	92,5
$I_{\text{iso}} C_8$	2,49	2,97

Dies spiegelt sich auch im Produktspektrum wider (Abbildung 5-11), da fast ausschließlich das Dimer C_8 , das Trimer C_{12} als Hauptbestandteil sowie das Tetramer C_{16} von iso-Buten gebildet werden. Folglich kann iso-Buten bei milden Reaktionsbedingungen über die Oligomerisierungsreaktion aus einem Olefingemisch mit Ethen und Propen in Form von flüssigen Oligomeren effizient abgetrennt werden, ohne dass die anderen Olefine umgesetzt werden.

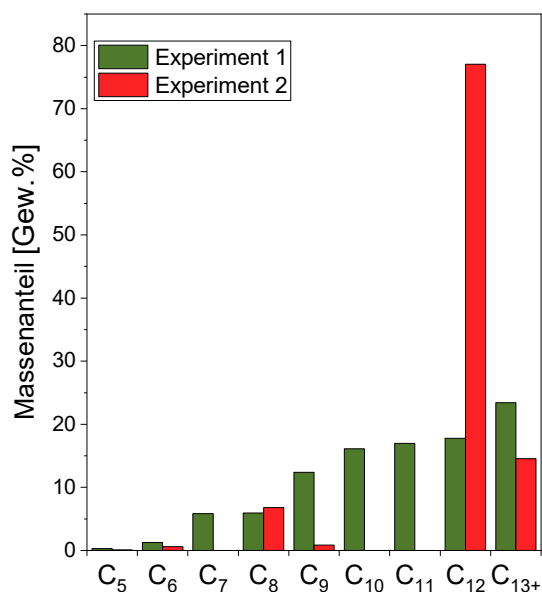


Abbildung 5-11: Produktverteilung der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten an 20/0Ni bei variierenden Reaktionsbedingungen.

Im Gegensatz dazu werden bei $T = 120\text{ °C}$ und mit Nickel auf dem Katalysator Ethen und Propen zusammen mit iso-Buten umgesetzt. Im Vergleich mit der Co-Oligomerisierung von 1-Buten (vgl. Kapitel 5.1) kann iso-Buten den Umsatz der Co-Reaktanden Ethen und Propen fördern (vgl. Tabelle 5-12). Dies ist für den Katalysator 20/2Ni, demjenigen mit der geringsten Dichte an Brønstedzentren, der Fall. Bei den Katalysatoren 40/2Ni und 70/2Ni hingegen sinkt der Umsatz an Ethen und Propen im Vergleich zu den Experimenten mit 1-Buten. Eine mögliche Erklärung dafür ist der deutlich höhere Umsatz von iso-Buten und dessen verstärkte Inanspruchnahme der Säurezentren. Somit sind für Propen weniger aktive Zentren verfügbar. Der Rückgang des Ethenumsatzes an Nickelzentren ist möglicherweise ebenfalls damit zu begründen. Laut Forget et al. [161] benötigt Ethen für die Oligomerisierung ein Brønsted-Zentrum in der Nähe von Nickel, damit diese zusammen ein aktives Zentrum zur Ethenoligomerisierung bilden. Ist nun das benachbarte Brønstedzentrum durch iso-Buten bereits belegt, kann Ethen nicht reagieren, wodurch konsequenterweise der Ethenumsatz sinkt. Einen weiteren Grund kann die Blockade bzw. erhöhte Füllung von Poren darstellen, wodurch die Zugänglichkeit aktiver Zentren eingeschränkt bzw. der Stofftransport zum BSZ gehemmt wird.

Tabelle 5-12: Olefinumsätze, Isoindex sowie Selektivität zu Benzin und Kerosin der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten an verschiedenen Katalysatoren mit 2 Gew.% Ni-Beladung.

Katalysator	$X_{\text{Ethen}} [\%]$	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$X_{\text{iso-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso C}_8}$
20/2Ni	54,5	38,6	100,0	52,3	74,5	2,48
40/2Ni	87,4	88,8	100,0	41,6	82,3	2,25
70/2Ni	28,2	74,3	100,0	39,7	85,2	2,36

Wie in Abbildung 5-12 zu sehen ist, entstehen am Katalysator 40/2Ni, wie auch im Falle des Katalysators 70/2Ni, langkettige Oligomere im Bereich C_{13+} mit einem Anteil von jeweils ca. 30 Gew.%. Dies stellt im Vergleich zur Co-Oligomerisierung mit 1-Buten einen relativen Anstieg von 66 % dar. Dieser Unterschied ist auf den erhöhten Umsatz der Butenkomponente durch iso-Buten zurückzuführen. Daraus kann mit fortschreitender *ToS* eine schnellere Deaktivierung des Katalysators in Form der Belegung von aktiven Zentren resultieren. Der Katalysator 20/2Ni bildet hier eine Ausnahme, da sich die Produktverteilungen nur geringfügig unterscheiden, im speziellen beträgt die absolute Abweichung des Anteils an C_{13+} weniger als 1 %. Dennoch ist auch hier im Vergleich zur Co-Oligomerisierung mit 1-Buten eine leichte Verschiebung der Produktverteilung zu langkettigeren Oligomeren aufgrund des erhöhten iso-Butenumsatzes zu verzeichnen.

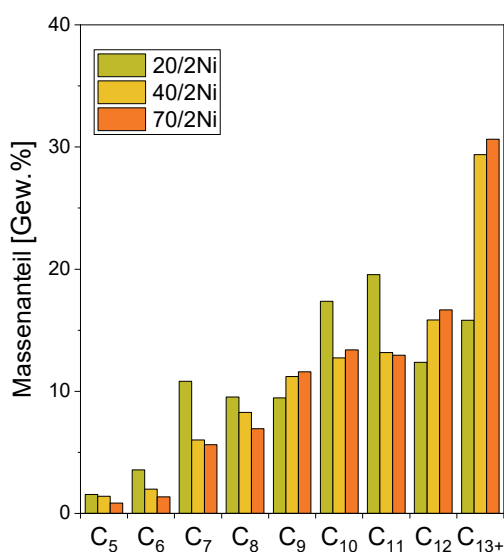


Abbildung 5-12: Produktverteilung der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten an verschiedenen Katalysatoren mit 2 Gew.% Ni-Beladung ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Olefine}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{Gesamt}} = 40\text{ bar}$).

5.4.2 Langzeitexperiment

Ein Langzeitversuch über 196 h mit dem Katalysator 40/2Ni wurde durchgeführt, um zu zeigen, wie sich die Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten im Vergleich zu Ethen, Propen und 1-Buten verhält. Das Gemisch mit iso-Buten weist den größtmöglichen Verzweigungsgrad eines MtO-Surrogates vor und zeigt somit, wie sich ein steigender iso-Buten-Anteil auf die Umsetzung dieses Gemisches sowie die Produktverteilung und –qualität auswirkt. In Abbildung 5-13 sind die Umsätze der Olefine über der *ToS* dargestellt. Eine Deaktivierung des Katalysators wird anhand der Propen- und Ethenumsätzen ersichtlich. Hingegen bleibt der iso-Buten-Umsatz konstant bei annähernd 100 %.

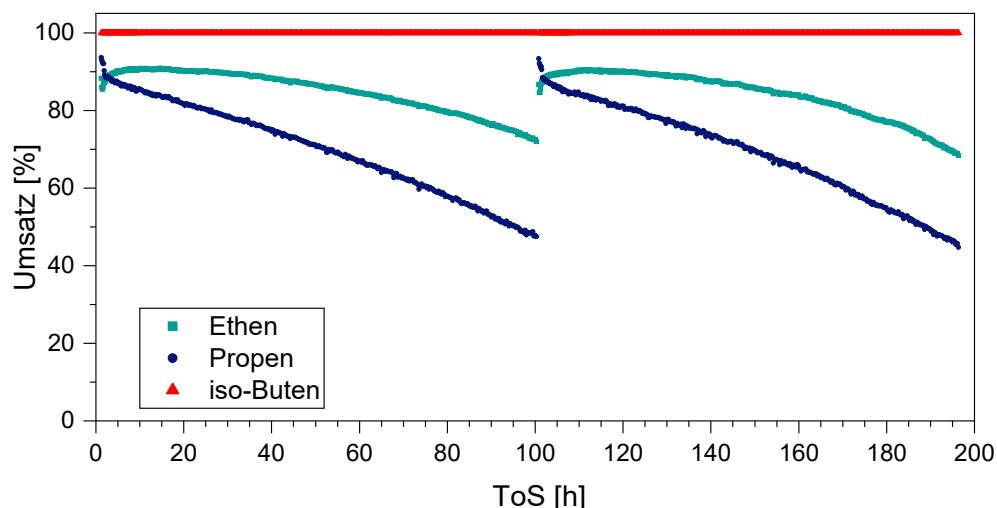


Abbildung 5-13: Verlauf der Olefinumsätze über der ToS der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten ($40/2Ni$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Durch den hohen Umsatz des iso-Butens ist mit einer verstärkten Füllung der Katalysatorporen durch dessen Oligomere zu rechnen, wodurch sich ein Flüssigkeitsfilm bilden und eine Stofftransportlimitierung eintreten kann. Dieses Phänomen wurde bspw. bereits bei FT-Katalysatoren nachgewiesen [280, 281]. Ethen und Propen wird die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren erschwert, wodurch deren Umsatz geringer ausfällt als in der Langzeitstudie mit 1-Buten. Da der Ethenumsatz von Beginn des Experimentes an nicht über 90 % liegt und danach über $ToS = 100 \text{ h}$ nur schwach abfällt, lässt sich auf eine schnelle Füllung der Poren mit flüssigen Oligomeren schließen, die sich über der Versuchsdauer noch geringfügig steigert. Dieser Effekt wurde bei FT-Katalysatoren ebenfalls schon nachgewiesen [280, 281]. Ein vergleichbares Verhalten wurde bei der Propenoligomerisierung im Riesebett mit iso-Octan festgestellt, wodurch die hier beobachteten Phänomene ebenfalls bestätigt werden (vgl. Anhang B.1.2).

Da aus der Co-Oligomerisierung mit 1-Buten bekannt ist, dass Ethen ohne diffusive Limitierungen vollständig über der gesamten Versuchsdauer abreagiert, ist aus der Differenz des Ethen- und Propenumsatzes ein Rückschluss auf die Deaktivierung des Katalysators möglich. Der Rückgang des Propenumsatzes im weiteren Verlauf des Experimentes lässt auf Ablagerungen längerer Oligomere auf dem Katalysator schließen, die die aktiven Zentren und Poren des Katalysators blockieren. Dieses Phänomen wurde bei der Co-Oligomerisierung mit 1-Buten ebenfalls beobachtet. Der Rückgang des Propenumsatzes ist mit iso-Buten aufgrund der erhöhten Flüssigkeitsbildung am Katalysator stärker ausgeprägt, sodass nach $ToS = 100 \text{ h}$ noch ca. 50 % des Propens abreagiert, während mit 1-Buten nach der gleichen Versuchsdauer noch ca. 75 % des Propens umgesetzt wurde.

Eine Regeneration des Katalysators nach $ToS = 100 \text{ h}$ zeigte eine vollständige Wiederherstellung der Aktivität zum ursprünglichen Zustand des Katalysators. Sowohl die Umsätze (Abbildung 5-13), als auch

die Produktverteilungen (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) und der Isoindex (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) sind nach der Desorption der langen Oligomere wieder auf dem gleichen Niveau wie mit dem frischen Katalysator. Dies lässt sich am besten anhand des Isoindex begründen, da dieser maßgeblich von der verfügbaren Anzahl der Brønsted-Zentren abhängig ist. Da der Isoindex nach der Regeneration wieder einen Wert von 2.25 Verzweigungen pro Octanmolekül aufweist, sind die Brønsted-Zentren des Katalysators wieder freigelegt und für die Co-Oligomerisierung verfügbar. Diese vollständige Regeneration im Vergleich zur Co-Oligomerisierung mit 1-Buten könnte erneut anhand der höheren Flüssigkeitsbildung in den Katalysatorporen zu begründen sein. Neben der bereits beschriebenen Stofftransportlimitierung kann die Flüssigkeit einen Lösungsmittelleffekt mit sich bringen und die Bildung langkettiger Oligomere verringern bzw. diese leichter vom Katalysator desorbieren.

Hinsichtlich der Produktverteilung ist durch das Co-Feeding von iso-Buten erneut zu beachten, dass die tatsächliche Kettenlängenverteilung durch abweichende Siedepunkte hochverzweigter Moleküle verschleiert wird. So ist auch in diesem Fall zu erwarten, dass Anteile an C_7 eigentlich Trimethylpentene sind und somit zu C_8 gehören. Dasselbe gilt für die Fraktionen C_{10} und C_{11} , in denen hochverzweigte Isododecene der Fraktion C_{12} enthalten sind.

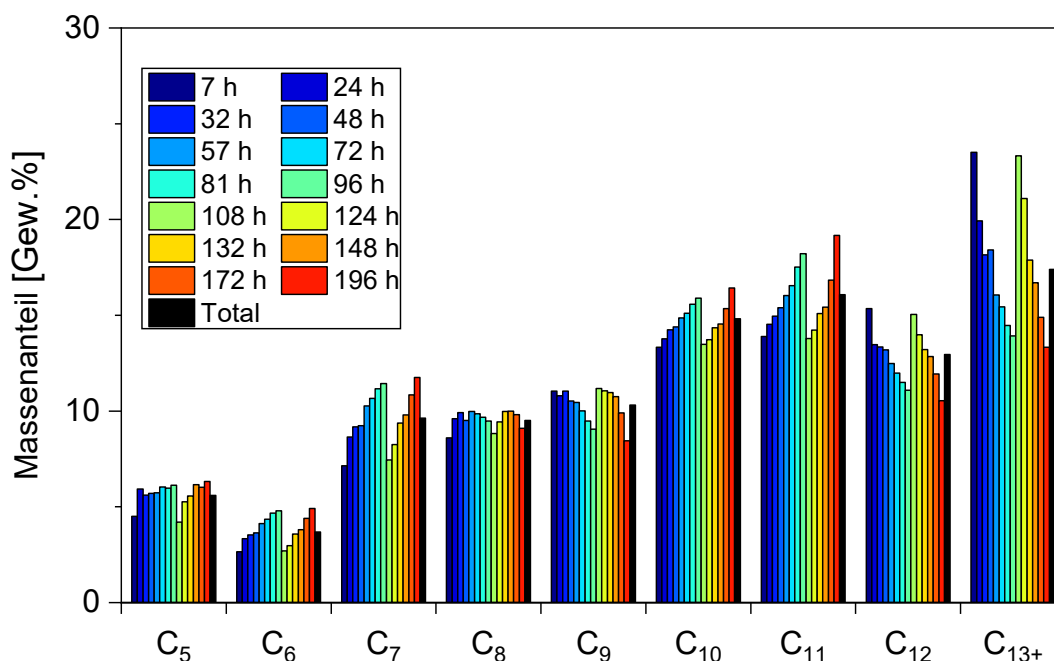


Abbildung 5-14: Entwicklung der Kettenlängenverteilung mit der ToS der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten (40/2Ni, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Auffällig ist, dass der Isoindex während des Versuches bis zur Regenerierung und nach dieser ebenfalls ansteigt, wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt. Dies ist auf die reduzierte Umsetzung von Ethen und Propen zurückzuführen, resultierend in verminderten Anteilen an

gering verzweigten Oligomeren. Damit einhergehend steigt der Einfluss der iso-Buten-Oligomerisierung und somit auch der durchschnittliche Verzweigungsgrad der Produkte.

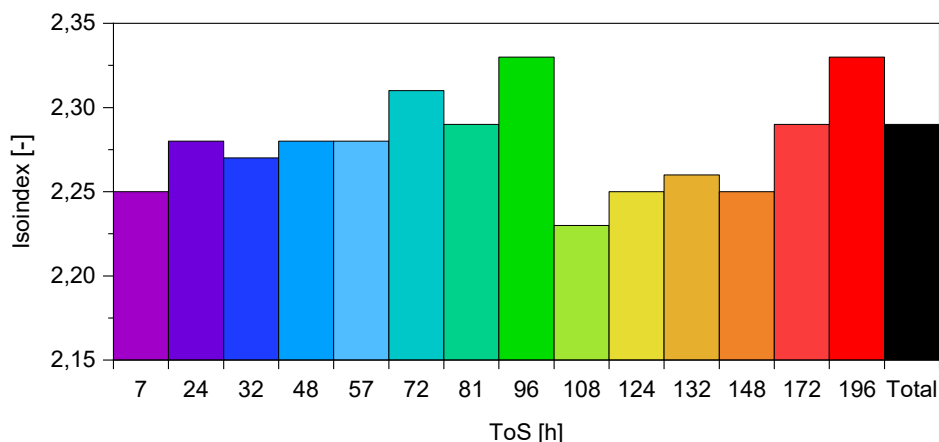


Abbildung 5-15: Entwicklung des Isoindex über der ToS der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten (40/2Ni, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Für die Analyse der Kraftstofffraktionen wurde Benzin und Kerosin analog zum Langzeitversuch der Co-Oligomerisierung mit 1-Buten destillativ getrennt. Für die Benzinfraktion wurde der Siedebereich bis zu einer Boilertemperatur im Sumpf der Destillation von $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ genutzt, während die Fraktion oberhalb von $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für die Kerosinanalyse verwendet wurde. Die Zusammensetzung der beiden Fraktionen ist in Abbildung 5-16 dargestellt. In der Benzinfraktion wurden alle Kettenlängen oberhalb C_{12} abgetrennt, wohingegen in der Kerosinfraktion nahezu ausschließlich Kohlenwasserstoffe ab C_7 und länger enthalten sind. Für die Analyse der Eigenschaften wurden erneut die unhydrierten Oligomerkraftstoffe verwendet.

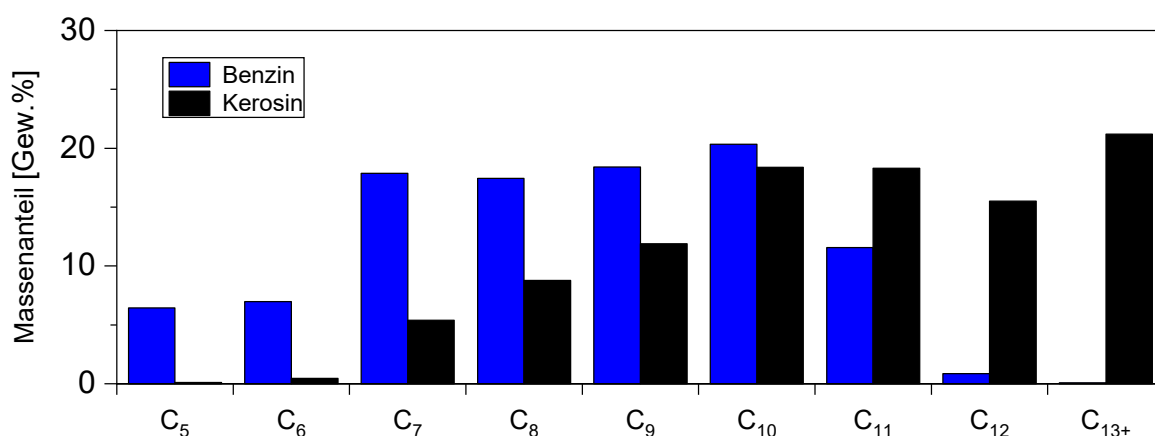


Abbildung 5-16: Kettenlängenverteilung der Benzin- und Kerosinfraktion der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten (40/2Ni, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

In Tabelle 5-13 sind die Eigenschaften des Oligomerkerosins aufgelistet. Diese liegen größtenteils innerhalb der Vorgaben der Norm, lediglich die Dichte und der Rauchpunkt fallen geringfügig zu niedrig

aus. Dies lässt sich durch Blending jedoch problemlos justieren. Auffällig ist, dass im Vergleich zur Co-Oligomerisierung mit 1-Buten der Gefrierpunkt von -38 °C auf unter -90 °C deutlich abgesenkt werden konnte. Somit wird hier der positive Einfluss des iso-Butens als C₄-Feed nochmals ersichtlich.

Tabelle 5-13: Eigenschaften des Oligomerkerosins der Co-Oligomerisierung von C₂, C₃ und iso-C₄.

Parameter	Einheit	Oligomerkerosin	Anforderung der ASTM D7566
Säurezahl	mg KOH/g	0,029	Max. 0.1
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	772,9	775 – 840
Flammpunkt	°C	< 40	Min. 38
Gefrierpunkt	°C	< -90	Max. -47 (Jet A-1) Max. -40 (Jet A)
Viskosität bei -20 °C	mm ² /s	3,711	Max. 8
Heizwert	MJ/kg	43,5	Min. 42,8
Rauchpunkt	mm	23,5	Min. 25
Destillation			
Siedebeginn	°C	117,3	
Siedeende	°C	298,4	< 300
10%-Punkt	°C	139,0	< 205
50%-Punkt	°C	179,8	
90%-Punkt	°C	244,8	

Die Eigenschaften des zugehörigen Oligomerbenzins sind in Tabelle 5-14 angegeben. Diese entsprechen der Norm, mit Ausnahme des zu niedrigen Dampfdruckes. Durch Blending wird die vollständige Normkonformität ermöglicht. Durch den höheren Isoindex im Vergleich zur Co-Oligomerisierung mit 1-Buten ist eine Steigerung der Klopffestigkeit auf $ROZ = 97,2$ erzielt worden. Zudem ist hier durch eine nachfolgende Hydrierung der hochverzweigten Oligomere zu paraffinischem Benzin ein geringerer Rückgang der ROZ als bei der Co-Oligomerisierung mit 1-Buten zu erwarten. Somit konnte auch die Qualität der Benzinfraktion durch den Einsatz von iso-Buten als C₄-Komponente gesteigert werden.

Tabelle 5-14: Eigenschaften des Oligomerbenzins der Co-Oligomerisierung von C₂, C₃ und iso-C₄.

Parameter	Einheit	Oligomerbenzin	Anforderungen der DIN EN228
Research Octan Zahl (ROZ)	-	97,2	95
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	736,7	720 – 775
Dampfdruck DVPE	kPa	26,1	45 – 90
Heizwert	MJ/kg	42,387	-
Destillation			
Siedebeginn	°C	48,0	
Siedeende	°C	180,1	< 210
10%-Punkt	°C	90,1	
50%-Punkt	°C	135,4	
90%-Punkt	°C	167,7	

Destillationsrückstand	Vol.%	1,1	< 2
------------------------	-------	-----	-----

Diese Untersuchungen zur Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten resultieren folglich in der höchsten Qualität der Benzin- und Kerosinfraktion und zeigen die Potentiale der Co-Oligomerisierung zu verzweigten Oligomeren auf.

5.5 Zusammenfassung und Reaktionsnetzwerke der Co-Oligomerisierung

Die Ergebnisse der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und Butenen zeigen ein breites Produktspektrum im Kettenlängenbereich C_5 bis C_{16} . Im Vergleich zu den Untersuchungen der Homo-Oligomerisierungen in Kapitel 3.3.1 ergeben sich daraus geringere Selektivitäten zu spezifischen Kettenlängen. Dennoch sind hohe Selektivitäten zu Benzin und Kerosin von über 60 % bzw. 80 % erzielbar. Die Gesamtselektivität zu diesen Zielprodukten liegt in allen Experimenten bei über 95 %. Nebenprodukte fallen nur in geringen Anteilen von weniger als 5 % in Form der Dieselfraktion an.

Grundlegend können hinsichtlich der Einflüsse der Katalysatoreigenschaften auf die Co-Oligomerisierung der C_{2-4} -Olefine die gleichen Beobachtungen wie bei den Homo-Oligomerisierungen zuvor festgestellt werden. Mit steigender Dichte an BSZ nimmt der Oligomerisierungsgrad und damit die durchschnittliche Kettenlänge der Oligomere zu. Dies gilt ebenso für den Olefinumsatz von Propen und Butenen. Für die Ethenumsetzung ist die Dichte der BSZ von untergeordneter Relevanz, da Ethen bei den vorliegenden Reaktionstemperaturen von 120 °C ausschließlich an den Nickelzentren über den Koordinations-Insertions-Mechanismus nach Cossee-Arlmann oligomerisiert und nicht von BSZ aktiviert werden kann. Auch mit längeren Oligomeren oder tertiären Carbeniumionen reagiert Ethen nicht an BSZ. Folglich geht der Ethenumsatz an nickelfreien Katalysatoren gegen Null und es liegt eine Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen vor.

Aus diesen Erkenntnissen können Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Reaktionspfade der Co-Oligomerisierung gezogen werden. Nachfolgend ist in Abbildung 5-17 das Reaktionsnetzwerk der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} -Olefinen bis zu einer Kohlenstoffkettenlänge von C_{12} dargestellt. Dabei werden alle Co-Oligomerisierungsmöglichkeiten der Feed-Olefine abgebildet. Die zuvor in den Produktverteilungen angegebene Fraktion der C_{13+} -Oligomere wird folglich aus der Co-Oligomerisierung von Oligomeren mit Kettenlängen ab C_9 mit Feed-Olefinen gebildet oder durch die Co-Oligomerisierung zweier Oligomere. Co-Oligomerisierungsreaktionen von Oligomerprodukten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit ebenso wie Nebenreaktionen, wie z.B. Metathesereaktionen, nicht abgebildet, können jedoch Einfluss auf das finale Produktspektrum nehmen. In der Abbildung zeigen die dicken Pfeile die Oligomerisierungspfade der Homo-Oligomerisierungen von Ethen, Propen und Butenen. Durch die dünnen Pfeile sind Co-Oligomerisierungsreaktionen dargestellt. Voraussetzung für

die Oligomerisierung von Ethen (graue Pfeile) ist die Aktivierung von Ethen an einem Nickelzentrum. Höhere Oligomere werden folglich aus Ethen und einem weiteren Oligomer gebildet. Die Reaktion findet jedoch stets an Nickelzentren statt, damit Ethen an der Reaktion teilnehmen kann. Das bedeutet, dass bspw. Hexene durch die Oligomerisierung von Ethen mit einem Butenmolekül an einem Nickelzentrum synthetisiert werden. Octene können folglich auf Basis dieses Hexens mit einem weiteren Ethenmolekül an einem Nickelzentrum entstehen. Die Bildung von Oligomeren ab C_8 findet jedoch bevorzugt an BSZ durch die (Co-)Oligomerisierung von C_3 -Olefinen statt (vgl. Kapitel 5.1.1).

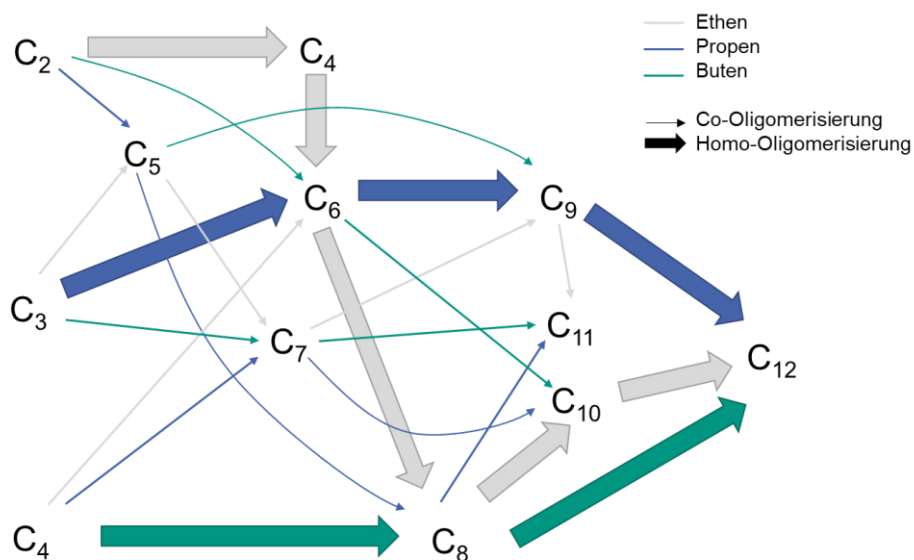


Abbildung 5-17: Reaktionsnetzwerk der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} -Olefinen an einem nickelhaltigen, sauren Katalysator.

An einem nickelfreien Katalysator reagiert Ethen nicht, wodurch das Netzwerk möglicher Co-Oligomerisierungsreaktionen deutlich vereinfacht wird, da nun ausschließlich eine Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen an BSZ stattfindet. Dieses angepasste Schaubild ist in Abbildung 5-18 dargestellt. Ebenso ist die Bildung von Pentenen durch Oligomerisierungsreaktionen damit ausgeschlossen und nur über Metathesereaktionen möglich. Da Ethen in diesem Fall als Inertgas fungiert und die anderen zugeführten Olefine abreagieren, ist es somit durch eine geschickte Prozessführung möglich, Ethen im Produktgas effizient anzureichern bzw. aus einem Olefingemisch abzutrennen. Propen und Butene reagieren dabei zu Oligomeren, die anschließend mittels Kondensation ausgeschleust werden können, während Ethen in der Gasphase enthalten bleibt.

Die Abwesenheit von Nickel bringt hinsichtlich der Kraftstoffqualität Vorteile mit sich. So werden durch die selektive Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen an BSZ höhere Anteile an verzweigten Oligomeren gebildet, wodurch die Octanzahl der Benzinfraktion gesteigert sowie die Kälteeigenschaften der Kerosinfraktion verbessert werden. Um das Ethen dennoch für die Synthese von normgerechten Kraftstoffen nutzen zu können, zeigte sich in Untersuchungen mit einer Reihenschaltung von zwei Katalysatoren, einem nickelhaltigen und einem nickelfreien, dass dadurch vergleichbare

Verzweigungsgrade wie bei der Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen erzielt werden können. Durch diese Reihenschaltung der Katalysatoren wird somit zunächst Ethen zu Butenen an Nickelzentren dimerisiert, bevor diese an BSZ isomerisiert werden und zu höheren, verzweigten Oligomeren weiterreagieren.

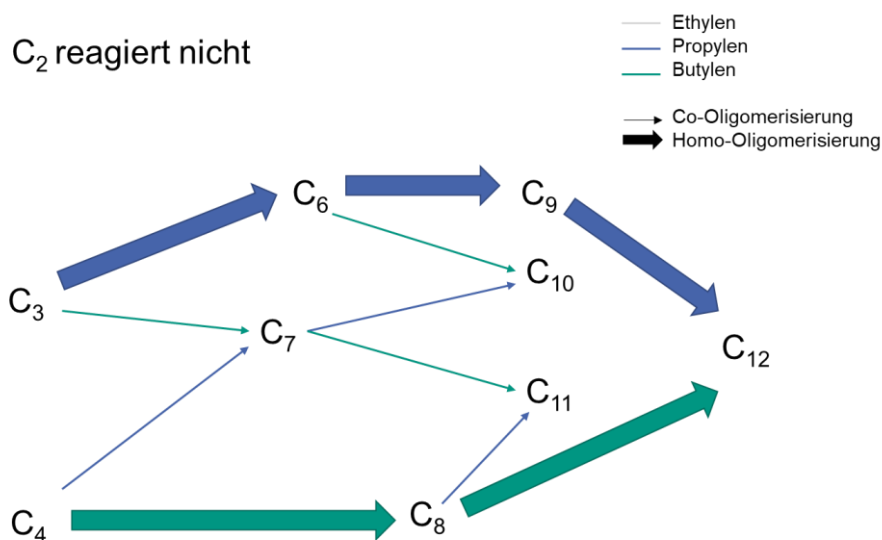


Abbildung 5-18: Reaktionsnetzwerk der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} -Olefinen an einem nickelfreien, sauren Katalysator.

Die Variation der Reaktionsbedingungen der Co-Oligomerisierung zeigt, dass bei höheren Drücken das Produktspektrum zu kürzeren Kettenlängen verschoben wird. Dieses im Vergleich zu den Homo-Oligomerisierungen abweichende Verhalten ist möglicherweise auf eine schnellere Deaktivierung der Katalysatoren zurückzuführen. Im Einklang mit den vorangegangenen Experimenten ist jedoch die Umsatzsteigerung der Olefine mit zunehmendem Druck. Die Variation der *WHSV* zeigt erneut, dass bei kürzeren Verweilzeiten das Produktspektrum zu kurzkettigeren Oligomeren verschiebt. Für eine Maximierung der Kerosinfraction sind folglich längere Verweilzeiten anzustreben, damit den Olefinen und deren Oligomeren die Möglichkeit zur Readsorption an BSZ und damit der Co-Oligomerisierung zu langkettigen Oligomeren gegeben ist. Für die selektive Herstellung einer Benzinfraktion ist jedoch zu beachten, dass bei kurzen Verweilzeiten die Olefinumsätze sinken und die Ethen-Dimerisierung zu Butenen an Einfluss gewinnt. Die nickelkatalysierte Oligomerisierung von Ethen scheint schneller abzulaufen als die säure-katalysierte Oligomerisierung der höheren Olefine, wodurch der Einfluss ersterer zunimmt. Daraus resultieren erhöhte Anteile an gering-verzweigten Oligomeren und damit auch niedrigere Kraftstoffqualitäten.

Der Vergleich mit großtechnisch verfügbaren Prozessen aus Kapitel 2.4.3 zeigt, dass mit den eingesetzten Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Kraftstoffqualitäten sowie der Kraftstoffausbeute mit über 95 % erzielt werden können (vgl. Tabelle 2-10). Dabei ist zu beachten, dass diese in den vorliegenden Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen und höherem Olefindurchsatz

im Vergleich zur Mehrheit der lizenzierten Prozesse erzielt wird. Somit ist die allgemeine Effizienz des in dieser Studie dargestellten Oligomerisierungsprozesses höher als bei den kommerziell verfügbaren Technologien. Analog dazu, sind die Kraftstoffselektivitäten mit den hierin untersuchten Katalysatoren und Parametervariationen ebenso einstellbar. Die Selektivität zu Benzin ist zwischen 30 % - 67 % variierbar, die Selektivität zu Kerosin zwischen 60 % - 90 %. Analog zu bspw. dem Polynaphtha-Prozess sind durch Recycling kurzketziger Olefine und Oligomere weitere Selektivitätssteigerungen zu Kerosin möglich. Eine Steigerung des Benzinanteils ist bspw. durch kürzere Verweilzeiten oder geringere Dichten der BSZ auf dem Katalysator möglich, jedoch ist damit ein Umsatzrückgang in der Oligomerisierungsstufe zu beachten, der durch hohe Recyclingraten zu kompensieren ist. Durch eine Parallelschaltung mehrerer Reaktoren wie bei ExxonMobils MOGD-Prozess, ist eine kontinuierliche Regeneration des Katalysators während des Anlagenbetriebs möglich. Die Langzeitstabilität und erfolgreiche Regeneration der untersuchten Katalysatoren wurde ebenfalls bewiesen.

Um den Verzweigungsgrad der Oligomere zu erhöhen, bietet sich der Einsatz von iso-Buten als C₄-Olefin an. Dieses ist bereits hochverzweigt und kann dies auch in der Co-Oligomerisierung mit Ethen und Propen auf hoch-verzweigte Oligomere übertragen. Zudem steigert der Einsatz von iso-Buten die Umsätze von Ethen und Propen, wodurch die Ausbeute an Kraftstoffen erhöht werden kann. Durch die hohe Reaktivität des iso-Buten verschiebt sich das Produktspektrum im Vergleich zur Co-Oligomerisierung mit 1-Buten zu längeren Oligomerkettenlängen, wodurch die Selektivität zu Kerosin steigt. Dennoch wurde in einem Langzeitversuch gezeigt, dass der Katalysator nach $ToS = 100$ h thermisch vollständig regenerierbar ist und die Kraftstoffeigenschaften, wie beispielsweise die Octanzahl des Benzins oder der Gefrierpunkt des Kerosins, verbessert werden können. Die Untersuchungen der Co-Oligomerisierung von Ethen und Propen mit iso-Buten zeigten zudem, dass es aufgrund der deutlich höheren Reaktivität von iso-Buten möglich ist, dieses an nickelfreien Katalysatoren aus der besagten Olefin-Mischung ausschließlich und vollständig zu iso-C₈, iso-C₁₂ und iso-C₁₆ umzusetzen. Ethen und Propen werden dabei nicht umgesetzt und reichern sich im Produktgas an. Somit bieten auch in diesem Fall nickelfreie Katalysatoren unter ausgewählten Prozessbedingungen die Möglichkeit zur effizienten, selektiven Olefinseparation aus Olefingemischen.

6 Prozesssimulation und techno-ökonomische Potentialanalyse

In diesem Kapitel wird eine Prozesssimulation des gesamten Verfahrens beginnend mit Methanol über den MtO-Prozess und die Olefin-Oligomerisierung bis zu den Kraftstoffen Benzin und Kerosin beschrieben. Daraus werden prozesstechnische Kennzahlen wie der spezifische Methanolverbrauch oder der energetische Wirkungsgrad abgeleitet. Zudem werden vier verschiedene Co-Oligomerisierungskonzepte auf Basis der in dieser Arbeit zuvor erlangten Erkenntnisse miteinander verglichen. Durch eine techno-ökonomische Bewertung der Szenarien werden die normierten Anlagenkosten in Relation zur produzierten Menge an Kraftstoffen bestimmt und die Hauptkostentreiber des Co-Oligomerisierungsprozesses sowie des Gesamtverfahrens identifiziert. Der Vergleich der Oligomerisierungsszenarien ermöglicht Rückschlüsse auf eine technisch und wirtschaftlich sinnvolle Prozessführung. Zuletzt werden die Kraftstoffgestehungskosten und dabei die Rolle des Methanols beleuchtet.

6.1 Simulation des Verfahrens von Methanol zu aromatenfreiem Benzin und Kerosin

Für die Simulation des Gesamtverfahrens von Methanol zu aromatenfreiem Benzin und Kerosin sowie der damit verbundene techno-ökonomischen Potentialanalyse werden die einzelnen Verfahrensschritte betrachtet, welche bereits in Kapitel 2.3 beschrieben sind. Diese sind gemäß dem nachfolgenden Grundfließbild des Verfahrens in Abbildung 6-1 miteinander verschaltet. Die Simulationen wurden auf Basis von Literaturdaten sowie eigenen Ergebnissen zur Co-Oligomerisierung durchgeführt. Als Ausgangspunkt wird Methanol mit einem jährlichen Feed von 1 Mio. t / a festgesetzt. Dies entspricht einer großtechnischen Anlage zur Synthese von Methanol aus Synthesegas [282].

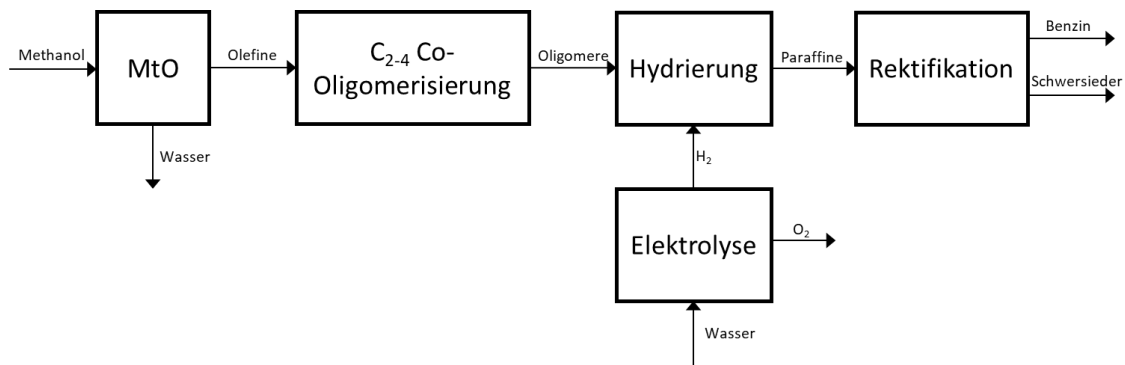


Abbildung 6-1: Grundfließbild des Verfahrens zur Synthese von Kraftstoffen aus Methanol mittels Co-Oligomerisierung.

Zunächst wird Methanol in den MtO-Prozess eingeleitet. Dieser wird heutzutage in Fließbettreaktoren mit kontinuierlicher Katalysatorregeneration durchgeführt, um eine Langzeitstabilität des Prozesses mit geringen Ausfallzeiten durch erforderliche Katalysatorwechsel zu ermöglichen. Durch den Abbrand des abgelagerten Koks auf dem Katalysator wird zudem die benötigte Wärme für die Reaktion und die Vorwärmung des Methanols bereitgestellt [283]. Die Umsetzung des Methanols zu Olefinen erfolgt bei $T = 425\text{ °C}$ und $p = 10\text{ bar}$. Dieser komplexe Prozess kann in Aspen Plus nicht mit vertretbarem Aufwand vollständig simuliert werden, weshalb dieser in mehrere Teilschritte aufgeteilt wird. Das MtO-Prozessfließbild ist in Abbildung 6-2 dargestellt. Dabei wird zunächst Methanol zu den C₂₋₄-Olefinen, Wasser und Koks umgesetzt, ehe anschließend die Separation der Olefine von Wasser und Koks erfolgt. Das Prozesswasser wird ausgeschleust und die Olefine zur Co-Oligomerisierung geleitet. Der Koks wird in einem weiteren Reaktor mit Luft abgebrannt, wodurch die Katalysatorregeneration simuliert wird. Das heiße Abgas wird zur Vorwärmung des Methanols eingesetzt und somit der externe Energiebedarf minimiert.

Im nachfolgenden Schritt der Co-Oligomerisierung der kurzkettigen Olefine werden verschiedene Szenarien betrachtet und miteinander verglichen. Dadurch soll ein Verständnis für eine sinnvolle Prozessführung entwickelt und deren Einfluss auf die Kraftstoffkosten ermittelt werden. Diese verschiedenen Szenarien werden im nachfolgenden Kapitel 6.2 näher erläutert und deren Unterschiede sowie die daraus resultierenden Vor- bzw. Nachteile beleuchtet.

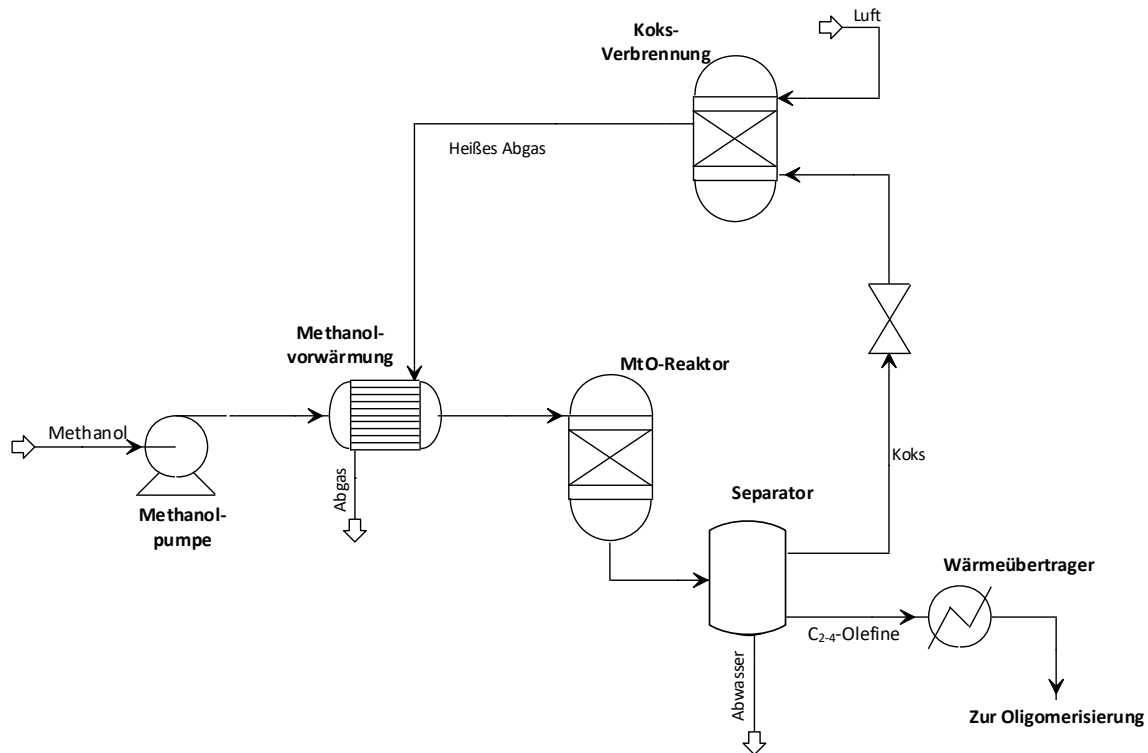


Abbildung 6-2: Fließbild des simulierten MtO-Prozesses.

Die sich an die Co-Oligomerisierung anschließende Hydrierung der Oligomere erfolgt bei $T = 80\text{ °C}$ in einem Festbettreaktor mit Wasserstoff, der aus einer PEM-Elektrolyse bereitgestellt wird. Dafür wurden für die Elektrolyse Daten der Produktlinie Silyzer 300 von Siemens Energy herangezogen [284]. Für die Olefinhydrierung kommt ein kommerzieller Hydrierkatalysator (0,4 % Palladium auf Al_2O_3 , BASF [285]) zum Einsatz. Die flüssigen Oligomere werden zuvor mit einer Pumpe auf den Reaktordruck von 30 bar verdichtet. Abschließend werden die flüssigen, paraffinischen Kraftstoffe noch mittels Rektifikation separiert, sodass eine Benzin- und eine Schwersiederfraktion erhalten wird. In letzterer sind Kerosin und Diesel zusammengefasst. Da durch die Co-Oligomerisierung je nach Fahrweise verschiedene Produktspektren entstehen, ist es möglich, dass sich Oligomere im Kettenlängenbereich von Diesel bilden und diese von Kerosin separiert werden müssen. Diese Auftrennung kann beispielsweise in einer weiteren Rektifikationskolonne oder durch den Einsatz einer Vakuumdestillation innerhalb derselben Rektifikationskolonne zur Separation des Benzins durchgeführt werden. Jedoch liegen Oligomere der Dieselfraktion nicht in jedem der untersuchten Szenarien als Produkt vor, weshalb vereinfacht die schwere Fraktion der Rektifikation als Schwersieder bezeichnet und eine einstufige Fahrweise bezüglich dieser festgelegt wird (vgl. Abbildung 6-3).

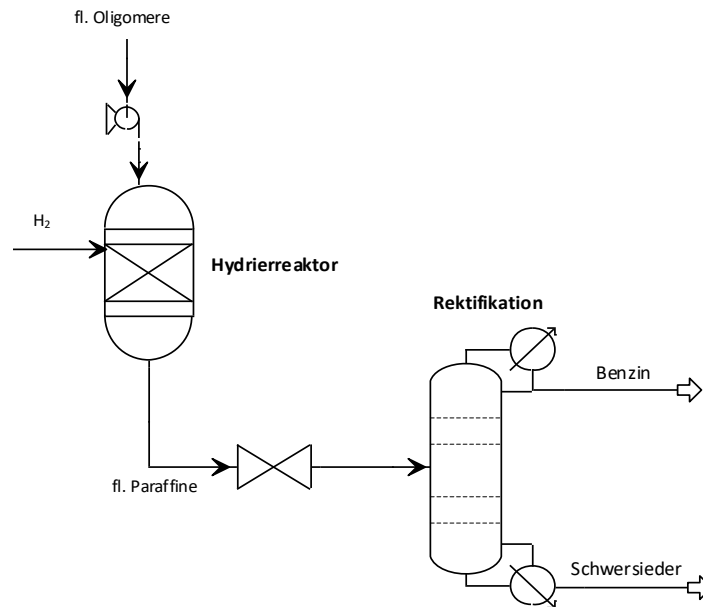


Abbildung 6-3: Fließbild des Downstream-Processing nach dem Oligomerisierungsprozess.

6.2 Szenarien des Co-Oligomerisierungsprozesses

Der zentrale Baustein des Syntheseverfahrens, die C_{2-4} -Co-Oligomerisierung, wird in verschiedenen Ausführungen betrachtet. Dafür werden einstufige und zweistufige Co-Oligomerisierungen mit nickelhaltigen Katalysatoren untersucht. Zudem wird die Umsetzung an nickelfreien Katalysatoren zur Anreicherung von Ethen im Produktgas mit der Option der Dimerisierung und anschließender Isomerisierung zu iso-Buten betrachtet. Letzteres kann dann in die Co-Oligomerisierung zurückgeführt und die Qualität der Kraftstoffe erhöht werden, wie in Kapitel 5.4 gezeigt.

Durch variierende Ausbeuten an flüssigen Oligomeren in den verschiedenen Szenarien wird die Kapazität der benötigten Elektrolyse jeweils angepasst, um den spezifischen Wasserstoffbedarf zu decken. Die Dimensionierung des Hydrierreaktors und der Rektifikation wird ebenfalls für jede Variation der Co-Oligomerisierungs-Konfiguration angepasst. Hingegen ist der MtO-Prozess upstream der Co-Oligomerisierung positioniert, weshalb dieser in jedem betrachteten Fall identisch ist. Nachfolgend werden vier verschiedene Szenarien der Co-Oligomerisierung untersucht. Die Simulation dieser ermöglicht in der anschließenden techno-ökonomischen Analyse die Abschätzung der spezifischen Kosten pro Kilogramm Kraftstoff und damit einen direkten Vergleich der Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Konzepte. Zudem werden aus den Simulationen prozessspezifische Kennzahlen abgeleitet.

Zu den Szenarien werden im Folgenden die wichtigsten Aspekte und Apparate anhand eines Verfahrensfließbildes des jeweiligen Co-Oligomerisierungsprozesses dargelegt und erklärt.

Szenario 1: Einstufige Co-Oligomerisierung mit dem Katalysator 40/2Ni.

Das Fließbild der einstufigen Co-Oligomerisierung ist in Abbildung 6-4 dargelegt. Zunächst werden die kurzkettigen Olefine aus dem MtO-Prozess auf den Reaktordruck der Co-Oligomerisierung von $p = 32$ bar verdichtet. Im Oligomerisierungsreaktor werden die C_{2-4} -Olefine bei $T = 120$ °C zu der in den vorangegangenen Kapiteln experimentell bestimmten Produktverteilung der Co-Oligomerisierung am Katalysator 40/2Ni umgesetzt. Die Produkte werden in einer Debutenisierungskolonne von den leichten Olefinen bis einschließlich C_4 separiert. Dazu ist zunächst eine Entspannung auf den Kolonnendruck von 7 bar erforderlich. Die Auslegung der Trennkolonnen erfolgt in allen Szenarien gemäß der Dimensionierung einer Debutanisierungskolonne nach Luyben et al. [286], um die flüssigen Oligomere ab C_5 von den gasförmigen Edukten bis C_4 abzutrennen. Die dafür benötigte Wärme kann durch die Abwärme der MtO- und Oligomerisierungsreaktoren bereitgestellt werden. Die Oligomere werden nachfolgend zur Hydrierung weitergeleitet, während die nicht oligomerisierten C_{2-4} -Olefine zurück in den Reaktor geführt werden. Dafür ist eine erneute Verdichtung auf $p = 32$ bar erforderlich. Durch einen zwischengeschalteten Wärmeübertrager ist eine effiziente, prozessinterne Wärmeübertragung realisiert, in dem die Oligomere mit einer Temperatur von 120 °C aus der Oligomerisierung genutzt werden, um die recycelten Olefine für die Rückführung in den Oligomerisierungsreaktor vorzuwärmen.

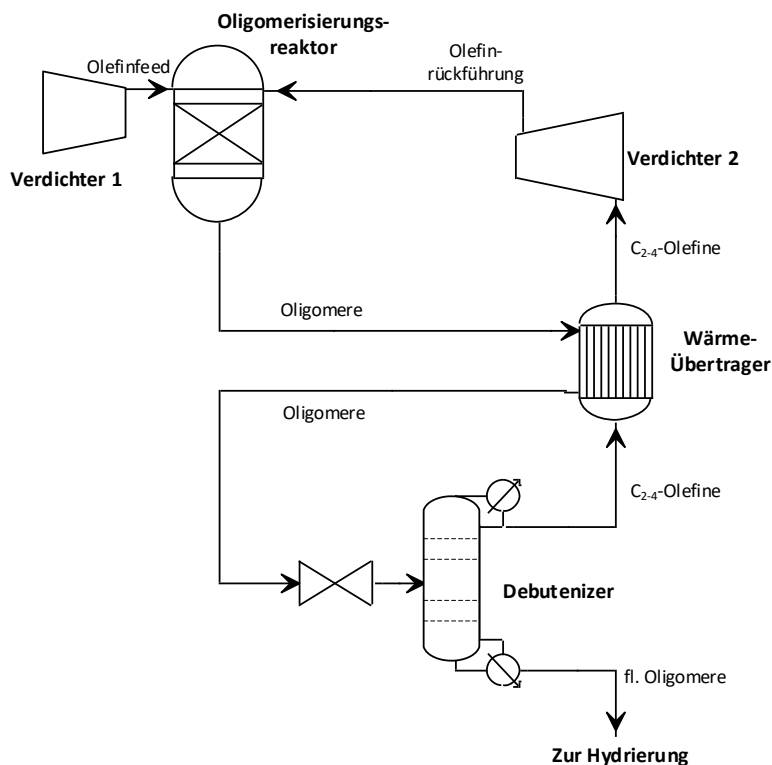


Abbildung 6-4: Fließbild des einstufigen Co-Oligomerisierungsprozesses in Szenario 1 und 2.

Szenario 2: Einstufige Co-Oligomerisierung mit einer Reihenschaltung der Katalysatoren 40/2Ni und 40/0Ni.

Das Verfahrensfließbild dieses Szenarios entspricht dem von Szenario 1. Die Unterschiede ergeben sich aus der Variation der Katalysatoren und spiegeln sich in den Produktzusammensetzungen nach der Co-Oligomerisierung und den Umsätzen der kurzkettigen C_{2-4} -Olefine im Oligomerisierungsreaktor wider. Dementsprechend ist die Dimensionierung der Debutenisierung und des Verdichters des Recyclingstroms an die vorliegenden Massenströme anzupassen.

Szenario 3: Zweistufige Co-Oligomerisierung mit dem Katalysator 40/2Ni im ersten und 40/0Ni im zweiten Reaktor.

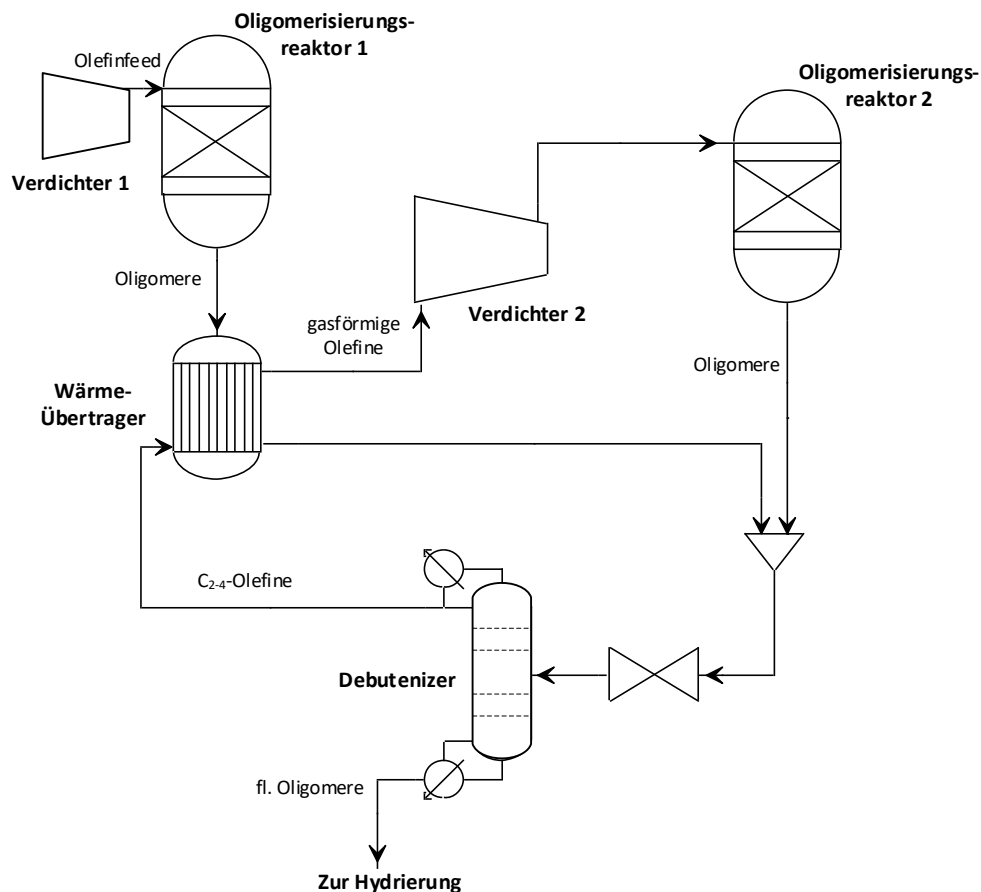


Abbildung 6-5: Fließbild des zweistufigen Co-Oligomerisierungsprozesses in Szenario 3.

In Abbildung 6-5 ist das Fließbild einer 2-stufigen Co-Oligomerisierung dargestellt. Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten einstufigen Verfahren, werden hier die nicht umgesetzten C_{2-4} -Olefine nicht in den ersten Reaktor, sondern einen zweiten Oligomerisierungsreaktor geleitet. Dieser ist mit dem nickelfreien Katalysator 40/0Ni gefüllt, da Ethen an 40/2Ni vollständig im ersten Reaktor umgesetzt wird. Somit können Propen und 1-Buten im zweiten Reaktor an einem nickelfreien, sauren Katalysator zu Kraftstoffen höherer Qualität in Form höherer Verzweigungsgrade synthetisiert werden. Die

Produktströme der beiden Reaktoren werden vereint einer Debutenisierungskolonnen zugeführt, um die flüssigen von den gasförmigen Olefinen zu separieren. Analog zu den vorherigen Szenarien wird erneut ein Wärmeübertrager zur internen Wärmeintegration eingesetzt und ein zweiter Verdichter in der Route des Olefinrecycling erforderlich.

Szenario 4: 2-Stufige Co-Oligomerisierung mit dem Katalysator 40/0Ni zur Ethenanreicherung im Produktgas mit nachgeschalteter Dimerisierung des Ethens zu Butenen und einer Isomerisierung zu iso-Buten sowie dessen Recycling in die Co-Oligomerisierung.

Auf Basis der Versuche zur Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten ist zu erwarten, dass die Selektivität zu Kerosin im Oligomerisierungsprodukt höher ausfällt als mit 1-Buten. Zudem sind höhere Verzweigungsgrade zu erwarten. Dafür muss iso-Buten jedoch in zusätzlich notwendigen Prozessschritten aus den Olefinen des MtO-Produktes synthetisiert werden, da in dieser Simulation ausschließlich Ethen, Propen und 1-Butene darin enthalten sind. Somit sind zusätzliche Dimerisierungs- und Isomerisierungsreaktoren nötig, wodurch ebenfalls mit einer Reduktion des energetischen Wirkungsgrades bzw. einer insgesamt geringeren Kraftstoffausbeute zu rechnen ist (vgl. Kapitel 2.4.5).

Für die Erhöhung des Kerosinanteils im Produkt und der Kraftstoffqualitäten wurde in diesem Szenario deshalb zunächst untersucht, wie die Anreicherung von Ethen in der Gasphase durch die selektive Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten an nickelfreien Katalysatoren ermöglicht werden kann. In einer zweistufigen Co-Oligomerisierung mit jeweiliger Abtrennung der leichten Olefine, wird ein ethenreicher Gasstrom mit einem Anteil von über $x_{\text{Ethen}} = 87,6 \text{ Mol.}\%$ bereitgestellt. Dieser wird anschließend in einem Dimerisierungsreaktor zu einem butenreichen Gasstrom umgesetzt, ehe 1- und 2-Butene zu iso-Buten isomerisiert werden. Für die Simulation dieser beiden Reaktionen wurden Literaturdaten aus Kapitel 2.4.5 herangezogen. Bei der Dimerisierung wird Nickel geträgert auf einem MOF bei niedrigen Temperaturen ($T = 24 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und Drücken ($p = 4 \text{ bar}$) eingesetzt [208], um die Bildung höherer Olefine zu unterdrücken und die Selektivität zu Buten zu maximieren. Für die anschließende Buten-Isomerisierung kommt ein Ferrierit-Katalysator bei $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $p = 4 \text{ bar}$ zum Einsatz [232]. Butan, ein Nebenprodukt der Isomerisierung, nimmt als Paraffin an keiner Oligomerisierungsreaktion teil und wird aus dem Prozess ausgeschleust, um dessen Akkumulation im Recyclestrom zu vermeiden. Der mit iso-Buten angereicherte Gasstrom wird nach einer erneuten Verdichtung in den ersten Oligomerisierungsreaktor recycelt und zu hochverzweigten Kraftstoffen umgesetzt. Das zugehörige Fließbild des Co-Oligomerisierungsprozesses ist in Abbildung 6-6 dargestellt.

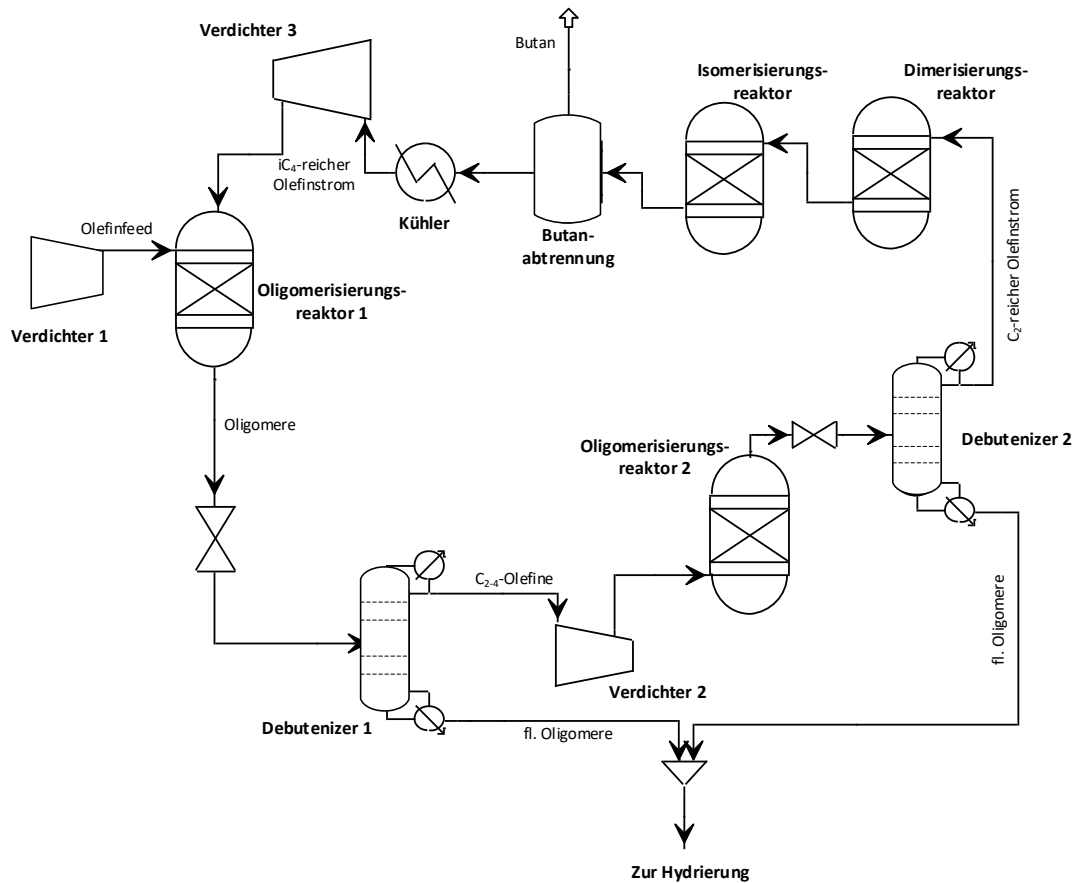


Abbildung 6-6: Fließbild des zweistufigen Co-Oligomerisierungsprozesses zur Ethenanreicherung und dessen nachfolgender zweistufiger Umsetzung zu iso-Buten in Szenario 4.

In der Tabelle 6-1 sind die Anzahl der Reaktoren, Trennkolonnen und Verdichter der verschiedenen Oligomerisierungsszenarien zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Vergleich der Anzahl der Apparatetypen der Co-Oligomerisierungsszenarien.

Co-Oligomerisierungs-Szenario	Anzahl der Reaktoren	Anzahl der Trennkolonnen	Anzahl der Verdichter
1	1	1	2
2	1	1	2
3	2	1	2
4	4	2	3

6.2.1 Prozesstechnische Kennzahlen

Für die Betrachtung des energetischen Gesamtwirkungsgrades η_E werden alle ein- und austretenden Energieströme bilanziert. Der Heizwert der Produkte Benzin und Kerosin wird dafür in Relation zu den im Verfahren zugeführten Energiemengen gesetzt. Diese umfassen neben dem Edukt Methanol außerdem elektrische Energie für die Elektrolyse und Verdichter sowie Wärme. Durch interne Wärmeintegration ist es jedoch möglich das gesamte Verfahren ohne zusätzlichen Wärmebedarf zu betreiben. Anfallende Wärmesenken, wie beispielsweise in Trennkolonnen, können durch die Abwärme

der exothermen Reaktionen ausreichend gedeckt werden und ein Wärmeüberschuss generiert werden. An Verbundstandorten kann dieser in anderen Prozessen genutzt und somit der Gesamtwirkungsgrad des Standortes gesteigert werden.

Für die Szenarien 1 - 3 ergibt sich folglich ein energetischer Wirkungsgrad von 81,2 – 81,8 %. Der spezifische Bedarf an Methanol pro Kilogramm Oligomerkraftstoff liegt dabei jeweils bei 2,54 kg MeOH/kg. In Szenario 4 liegt dieser aufgrund der zusätzlichen Prozessschritte bei der Co-Oligomerisierung mit 2,60 kg MeOH/kg etwas höher, woraus der geringere Wirkungsgrad von 80,1 % resultiert. Die Daten sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Vergleich der prozesstechnischen Kennzahlen der Co-Oligomerisierungsszenarien.

Co-Oligomerisierungsszenario	Energetischer Wirkungsgrad η_E [%]	MeOH-Bedarf [kg MeOH/kg Kraftstoff]
1	81,2	2,54
2	81,8	2,54
3	81,5	2,54
4	80,1	2,60

6.3 Techno-ökonomische Bewertung

6.3.1 Grundlagen der Kostenschätzung

Die ökonomische Bewertung der verschiedenen Szenarien erfolgt gemäß der Kostenschätzung von Towler et al. [287]. Dabei werden zunächst die Kosten für die Hauptkomponenten C_e gemäß Gleichung 6.1 abgeschätzt. Die Konstanten a , b sowie der Exponent n werden dabei aus Towler et al. entnommen, wohingegen der Größenparameter S aus der jeweiligen Simulation herangezogen wird. Die Dimensionierung der Apparate erfolgte dabei durch die in Aspen Plus hinterlegte Software. Die hier beschriebene Kostenschätzung wurde für alle Reaktoren, Trennkolonnen sowie Wärmeübertrager, Pumpen und Verdichter durchgeführt. Jedoch wurde der MtO-Prozess eigens aus den zuvor dargelegten Gründen nach Tian et al. [283] gemäß der Daten einer großtechnischen Anlage ausgelegt. Aus der Summe der Kosten der einzelnen Apparate ergeben sich nach Formel 6.2 die Apparatekosten des gesamten Prozesses C_{total} .

$$C_e = a + b \cdot S^n \quad 6.1$$

$$C_{total} = \sum C_e \quad 6.2$$

Da sich die Daten von Towler auf das Jahr 2010 beziehen, wurde eine Hochrechnung der Apparatekosten über den Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) auf das Jahr 2023 durchgeführt [288]. Durch das Verhältnis der CEPCI von September 2023 und des Jahres 2010, werden

die heutigen Kosten gemäß der nachfolgenden Formel 6.3 bestimmt. Als Standort der Anlage wurde die gängige Referenz US Gulf Coast festgelegt. Für die Hochrechnung der Anlagenkosten in anderen Regionen müssen diese mit einem standort-spezifischen Faktor multipliziert werden.

$$C_{total}(2023) = C_{total}(2010) \cdot \frac{CEPCI(2023)}{CEPCI(2010)} \quad 6.3$$

Darauf aufbauend werden die Inside Batterie Limits (*ISBL*) der gesamten Anlage nach der Methode von Lang [289] hochgerechnet. Dafür wurde ein Lang-Faktor von 4,57 angesetzt und mit den Apparatkosten multipliziert. Die *ISBL* der Elektrolyse wurden nach Holst et al. [290] für das Jahr 2030 mit 600 €/kW abgeschätzt und zu den *ISBL* der Apparate addiert. Ausgehend von den *ISBL* des Verfahrens lassen sich die weiteren Kapitalkosten bestimmen und die Total Fixed Capital Costs (*TFCC*) sowie das Working Capital abschätzen. Daraus werden weitere Fixkosten wie Wartungen, Steuern und die Abschreibung der Anlage abgeleitet. Die zugehörigen Berechnungsformeln sind in Anhang D aufgeführt.

6.3.2 Vergleich der verschiedenen Co-Oligomerisierungs-Szenarien

Nachfolgend werden zunächst die Anlagenkosten der Gesamtverfahren für die verschiedenen Oligomerisierungskonzepte dargestellt, ehe letztere spezifisch verglichen werden. In Tabelle 6-3 sind die *ISBL* und die *TFCC* des gesamten Verfahrens dargelegt, also inklusive MtO-Prozess, Elektrolyse, Hydrierung und der Rektifikation der Kraftstoffe.

Tabelle 6-3: *ISBL* und *TFCC* der Gesamtverfahren in den verschiedenen Co-Oligomerisierungsszenarien.

Co-Oligomerisierungsszenario	<i>ISBL</i> [Mio. €]	<i>TFCC</i> [Mio. €]
1	167,49	316,56
2	161,30	304,86
3	168,76	318,96
4	208,07	393,26

In Bezug auf das gesamte Verfahren ist der MtO-Prozess mit einem Anteil von bis zu 59 % an den Apparatkosten des Gesamtverfahrens der teuerste Baustein in der Prozesskette (vgl. Abbildung 6-7). Dies ist durch die Ausführung als Wirbelschichtreaktor zu begründen. In einer Studie von Ruukonen et al. [291] fällt der MtO-Prozess nicht so sehr ins Gewicht, da in dieser Studie ein Festbettreaktor simuliert wurde, welcher apparativ weniger komplex und damit günstiger ist. Chen et al. [292] haben beispielhaft gezeigt, wie sich die Kosten für eine MtO-Anlage mit Wirbelschichtreaktor zusammensetzen können. Dabei ist jedoch zu beachten, dass darin ebenfalls eine nachfolgende Auftrennung der Olefine für die Herstellung von Kunststoffen beachtet wurde. Da diese Olefinseparation bei tiefkalten Temperaturen von bis zu -96 °C und bei Drücken bis zu 20 bar erfolgt [292], ist dabei aufgrund des apparativen Mehraufwandes und der Bereitstellung der Prozessbedingungen mit Mehrkosten zu rechnen. In dieser

Arbeit ist die Auftrennung der verschiedenen Olefine nicht erforderlich, weshalb der hier betrachtete MtO-Prozess im direkten Vergleich günstiger ausfällt.

Im vorliegenden Verfahren stellen die Co-Oligomerisierungsprozesse mit 20 – 33 % den nächstgrößeren Anteil der Anlagenkosten dar. Zuletzt fallen auf das Downstreamprocessing in Form der Rektifikation sowie der Hydrierung und der damit gekoppelten Elektrolyse 18 - 21% der Apparatelkosten an. Es gilt hierbei zu beachten, dass die Elektrolyse nur für die Hydrierung der Oligomere ausgelegt wurde und deren Anteil an den Investkosten damit aufgrund der erforderlichen Kapazität von ca. 30 MW vergleichsweise gering ausfällt. Soll die Elektrolyse zusätzlich den Wasserstoffbedarf der Methanolsynthese decken, resultiert daraus eine erforderliche Kapazität von 600 – 900 MW. Daraus resultierend würde dann die Elektrolyse die Hauptkosten des Gesamtverfahrens repräsentieren.

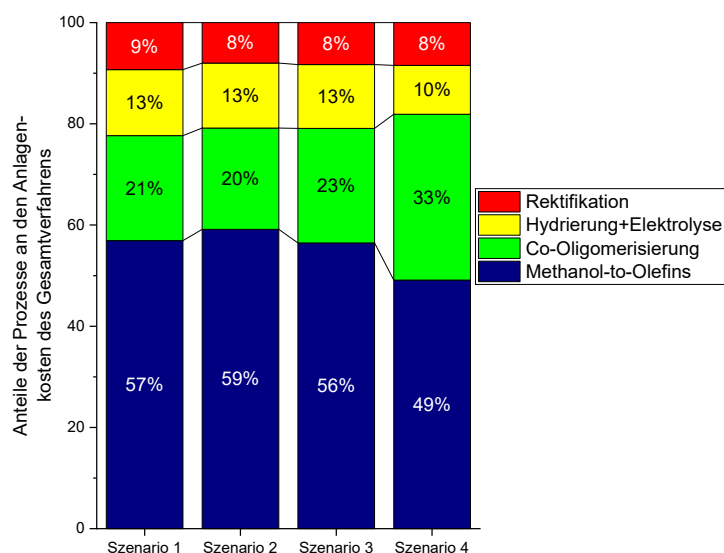


Abbildung 6-7: Anteile der einzelnen Teilschritte an den Apparatelkosten des Gesamtverfahrens.

In Abbildung 6-8 werden die Apparatelkosten den verschiedenen Apparatgruppen zugeteilt, um die Hauptkostentreiber zu identifizieren. Die Hauptkosten der Anlage fallen somit in allen Szenarien für die Synthesereaktoren an. Dabei erfordert der MtO-Prozess aufgrund des komplexen Anlagenaufbaus im Vergleich zu den Festbettreaktoren der Co-Oligomerisierung und der Hydrierung den teuersten Reaktor mit ca. 90 % der gesamten Reaktorkosten. Die Apparatelkosten für die verschiedenen Trennkolonnen, Verdichter und die Elektrolyse liegen für die Szenarien 1 – 3 jeweils zwischen 11 und 14 %. Da in Szenario 4 zusätzliche Verdichter und Trennkolonnen im Oligomerisierungsprozess benötigt werden, nehmen in diesem Fall deren Anteile an den Apparatelkosten des Gesamtprozesses zu und der Anteil der Elektrolyse sinkt auf 8 %. Bei Ruokonon et al. [291] stellen ebenfalls Verdichter sowie Reaktoren und Trennkolonnen den Großteil der Anlagekosten dar, während die Elektrolyse für die Wasserstoffbereitstellung nicht berücksichtigt wird.

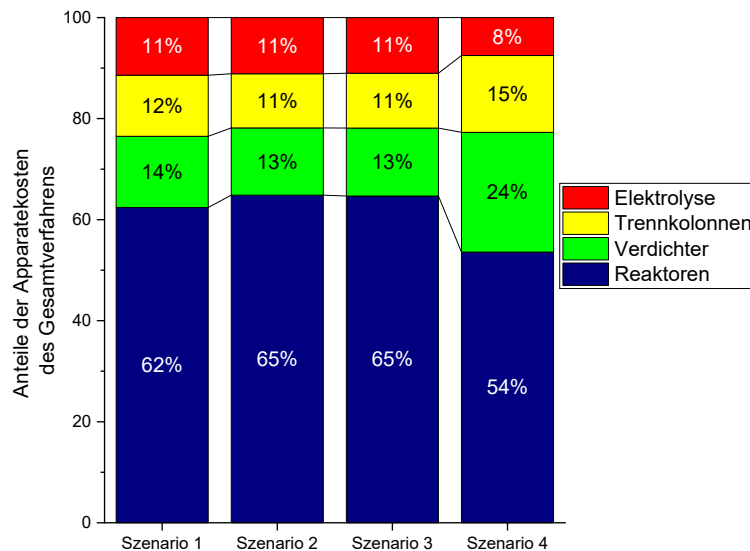


Abbildung 6-8: Anteile der Apparatkosten der Elektrolyse, Trennkolonnen, Verdichter und Reaktoren des Gesamtverfahrens.

Um ebenfalls die Kraftstoffausbeuten in den Vergleich der Szenarien einfließen zu lassen, sind in der nachfolgenden Tabelle 6-4 die Kosten der Anlage des gesamten Verfahrens auf die Kraftstoffausbeute normiert. Diese wurde aus den Fixkosten des Anlagenbetriebes für die Belegschaft, Steuern und Wartungskosten (*FCOP*) sowie den jährlichen Kapitalkosten (*ACC*) berechnet.

Tabelle 6-4: Normierte Investkosten der Synthesenanlagen für die verschiedenen Co-Oligomerisierungsszenarien.

Co-Oligomerisierungsszenario	Kosten der gesamten Anlage [€/kg Kraftstoff]
1	24,45
2	23,50
3	24,59
4	29,61

Es zeigt sich, dass in Szenario 2 die geringsten Anlagenkosten pro Kilogramm Kraftstoffe anfallen. Dies ist durch die höchsten Umsätze der Olefine in einem Reaktor zu begründen. Im Vergleich dazu ist Szenario 1 teurer, da das Recycling aufwändiger ist. Die Abtrennung eines größeren Massenstromes der nicht umgesetzten C_{2-4} -Olefine in einer Debutenizer-Kolonne sowie deren nachfolgende Verdichtung auf den Reaktordruck der Co-Oligomerisierung tragen zu einer Kostensteigerung von 0,95 €/kg bei. Dies spiegelt sich auch in der zweistufigen Oligomerisierung wider. In diesem Fall steigen die Kosten nochmals um weitere 0,14 €/kg an, da zudem ein zweiter Oligomerisierungsreaktor benötigt wird. In Szenario 4 sind die Kosten mit 29,61 €/kg nochmals um über 5 €/kg teurer. Im direkten Vergleich zum günstigsten Szenario 2 sind die Kosten dabei um 26 % gestiegen. Da in diesem Fall Ethen in den Oligomerisierungsreaktoren nicht umgesetzt wird, fallen erneut die Trennkolonnen und die Verdichtung teurer aus. Zudem werden für die Prozessschritte der Ethendimerisierung und der Butenisomerisierung weitere Reaktoren sowie ein zusätzlicher Verdichter vor der Rückführung des iso-Butens in den ersten

Oligomerisierungsreaktor benötigt. Ferner wird bei der Isomerisierung ein Teil der Butene zu Butan umgesetzt, welches abgetrennt wird und folglich die Ausbeute an flüssigen Kraftstoffen verringert.

Für die verschiedenen Szenarien sind in Abbildung 6-9 die Anteile der Kosten für Reaktoren, Verdichter und Trennkolonnen ausschließlich für den Co-Oligomerisierungsprozess verglichen. Da hier der teure MtO-Prozess nicht einfließt, zeigt sich im Gegensatz zum Gesamtverfahren, dass nun Verdichter und Trennkolonnen in Summe für 72 – 81 % der Kosten verantwortlich sind. Die Kosten der Reaktoren tragen somit zu maximal 29 % der Anlagenkosten bei.

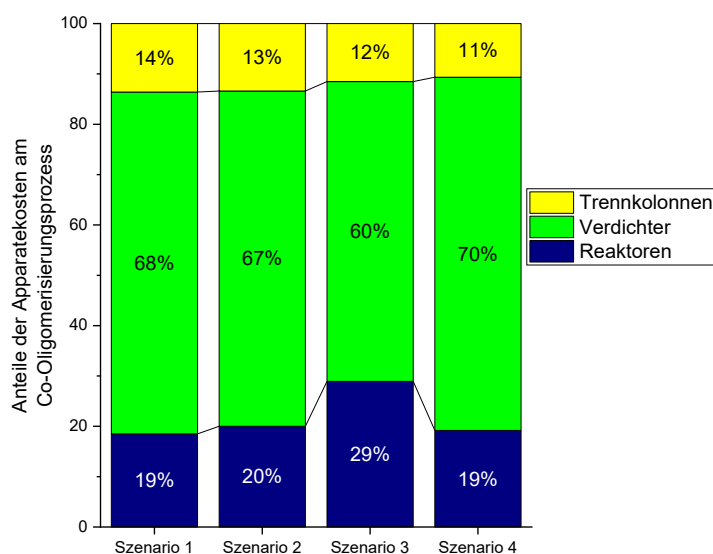


Abbildung 6-9: Anteile der Kosten der Trennkolonnen, Verdichter und Reaktoren an den Co-Oligomerisierungsprozessen.

Zwischen den Szenarien 1 und 2 gibt es nur minimale Unterschiede, da aufgrund variierender Olefinumsätze und Oligomerverteilungen die Differenz bei der Dimensionierung des Debutenizers und des Olefinrecyclings gering ausfällt. In Szenario 3, der 2-stufigen Oligomerisierung, steigt aufgrund des zusätzlichen Oligomerisierungsreaktors der Anteil der Kosten der Reaktoren auf 29 % an. Die Kosten der Oligomerisierungsstufe fallen in Szenario 4 mehr als doppelt so hoch aus, wie in Szenario 2 (vgl. Tabelle 6-5). Dies resultiert aus dem Ethen, einem Hauptbestandteil des Olefinfeeds mit 40 Mol.%, welches nicht umgesetzt wird und als „Ballast“ durch die verschiedenen Prozessstufen der Oligomerisierung getragen, mehrfach verdichtet und entspannt sowie von den flüssigen Oligomeren abgetrennt werden muss, ehe es in der Dimerisierung zu Buten umgesetzt wird. Damit ist der Anstieg der Kosten in diesem Szenario auf zusätzliche Verdichter und Trennkolonnen zurückzuführen, die zudem im Vergleich mit anderen Konzepten mit größeren Massenströmen dimensioniert werden müssen. Die zusätzlichen Reaktoren für die Ethendimerisierung und die Butenisomerisierung tragen mit vergleichbaren Kosten wie die Oligomerisierungsreaktoren bei, sind jedoch im Vergleich zu den Mehrkosten der zusätzlichen Verdichter und Trennkolonnen gering. Folglich sinkt trotz zusätzlicher Reaktoren der Anteil der Reaktorkosten des Co-Oligomerisierungsprozesses in diesem Szenario wieder

auf 19 %, während der Anteil der Verdichterkosten auf 70 % ansteigt. Der Vergleich zu Ruukonen et al. zeigt hier im Allgemeinen vergleichbare Verhältnisse zwischen den Kosten der Kompressoren, der Reaktoren und der Trennkolonnen.

Tabelle 6-5: *ISBL* der Co-Oligomerisierung für die verschiedenen Co-Oligomerisierungsszenarien.

Co-Oligomerisierungsszenario	<i>ISBL</i> des Co-Oligomerisierungsprozesses [mio. €]
1	23,08
2	21,41
3	25,37
4	46,87

6.3.3 Gestehungskosten der Kraftstoffe

Zuletzt wurden die Herstellungskosten der Kraftstoffe (Total Costs of Production, *TCOP*) inklusive aller weiteren anfallenden Kosten abgeschätzt. Die *TCOP* berechnen sich aus der Summe der *ACC*, *FCOP* sowie den variablen Produktionskosten (Variable Costs of Production, *VCOP*). Die anlagenspezifischen Kostenbeiträge wurden bereits im vorangegangenen Kapitel dargelegt, die variablen Produktionskosten werden im Folgenden erläutert.

Die in diesem Absatz genannten Kosten werden im Folgenden als *VCOP* zusammengefasst. Die Kosten für Katalysatoren, Kühl- und Abwasser liegen in allen Szenarien bei unter 1,5 €/kg Kraftstoff. Dabei wurden die Kosten auf Basis von Literatur [293, 294] und aktuellen Marktpreisen [295] abgeschätzt sowie die Lebensdauer der Katalysatoren auf 3 Jahre festgelegt. Der Bedarf an elektrischem Strom für die Verdichter und die Elektrolyse beläuft sich bei einem Strompreis von 8 €/kg auf insgesamt 5 – 6 €/kg, wobei ca. 90 % des Strombedarfs auf die Elektrolyse zurückzuführen sind. Die Kosten des entsalzten Wassers für die Elektrolyse sind vernachlässigbar gering [296].

Bei den Kosten des Methanols als Einsatzstoff ist zwischen fossilen und regenerativen Quellen zu unterscheiden. Fossiles Methanol wird auf dem Markt für ca. 310 €/t angeboten (Stand 10. Dezember 2023) [297]. Hingegen ist Methanol aus erneuerbaren Quellen wie Biomasse oder als e-Methanol aus grünem Wasserstoff und CO₂ mit geschätzten Preisen zwischen 500 und 2200 €/t deutlich teurer [298]. Die Preisspanne ergibt sich aus den verschiedenen Pfaden der Herstellung von grünem Methanol. Für den Vergleich zu fossilem Methanol wurde in dieser Studie ein Preis von 785 €/t grünem Methanol auf Basis der Veröffentlichung von Pratschner et al. [299] angenommen. Als CO₂-Quelle dient dabei eine Biomasseverbrennung von Holzhackschnitzeln mit einer anschließenden CO₂-Abtrennung im Abgas, während eine Alkalielektrolyse den Wasserstoff bereitstellt.

In Abbildung 6-10 sind die *TCOP* des günstigsten Szenarios 2 mit fossilem und regenerativem Methanol dargestellt. Die Kosten pro Kilogramm Kraftstoff belaufen sich auf ca. 1,01 €/kg bzw. 2,20 €/kg. Es wird deutlich, dass Methanol zu über 77 % zu den Gesamtkosten des Kraftstoffes beiträgt. Für den Fall des erneuerbaren Methanols beträgt dessen Anteil sogar 89 %. Derzeit kosten fossile Kraftstoffe auf

dem Weltmarkt 0,68 €/kg (Benzin) bzw. 0,77 €/kg (Kerosin) [300]. Um mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Prozess diese Preise zu erreichen, sind Methanolpreise von unter 210 €/t nötig.

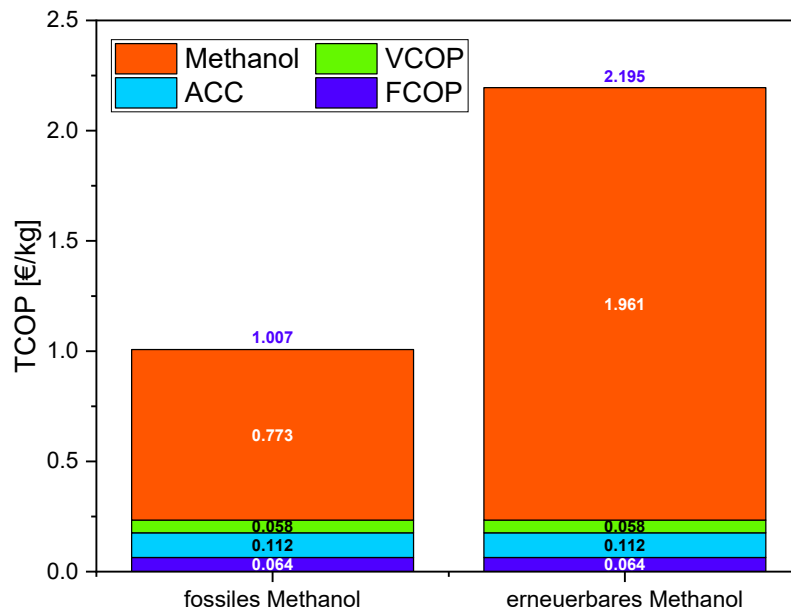


Abbildung 6-10: Herstellungskosten (*TCOP*) der Kraftstoffe gemäß Szenario 2 mit fossilem und erneuerbarem Methanol.

In Anhang D.2 sind die *TCOP* der vier verschiedenen Oligomerisierungsszenarien mit fossilem und erneuerbarem Methanol gegenübergestellt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Der Verkehrssektor wird in den nächsten Jahrzehnten weiterhin auf flüssige Kraftstoffe angewiesen sein. Methanol, einem Grundbaustein der chemischen Industrie, wird dabei in der Zukunft eine wichtige Rolle bei der Defossilisierung der bisherigen erdölbasierten Industrien beigemessen. Für Kraftstoffanwendungen stellt dabei das mehrstufige Verfahren von Methanol über Olefine zu aromatenfreiem, paraffinischem Benzin und Kerosin eine aussichtsreiche, emissionsreduzierende Alternative dar. Dafür wird Methanol zunächst über den Methanol-to-Olefins-Prozess zu Ethen, Propen und Butenen umgewandelt und diese anschließend durch die heterogen-katalysierte (Co-)Oligomerisierung zu Kraftstoffen umgesetzt. Die Synthese normgerechter Kraftstoffe durch die (Co-)Oligomerisierung stellt dabei aktuell noch eine Herausforderung dar, weshalb dieser Prozess in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde.

In einer vorangegangenen Doktorarbeit wurde bereits ausführlich die Oligomerisierung von Ethen an Nickel-Katalysatoren, geträgert auf mild sauren, mesoporösen Silicaalumina-Materialien, zu Benzinkomponenten untersucht. Jedoch verblieb das Problem zu geringer Verzweigungsgrade der Oligomere und daraus resultierend zu geringer Octanzahlen des Benzins. Andererseits ist nachhaltiges Ethen durch die Dehydratisierung von Ethanol als Reinstoff zugänglich, wohingegen Methanol über den MtO-Prozess immer zu einem Gemisch von C_{2-4} -Olefinen umgesetzt wird. Die Trennung des MtO-Produktgemisches ist energetisch und apparativ aufwendig, weshalb durch eine direkte Co-Oligomerisierung der C_{2-4} -Olefine die Separation dieser vermieden werden kann. Deshalb wurde im Rahmen dieser Promotion die heterogen katalysierte Oligomerisierung von Propen und Butenen sowie die Co-Oligomerisierung von methanolbasierten Olefingemischen mit dem Ziel der Herstellung hochverzweigter, aromatenfreier Benzine und auch Kerosine auf denselben Trägermaterialien sowohl mit als auch ohne Nickelbeladung untersucht. Durch die (Co-)Oligomerisierung höherer Olefine wie Propen und Butenen werden höhere Verzweigungsgrade erwartet, da diese bei Reaktionstemperaturen von 120 °C an den BSZ des Trägermaterials oligomerisieren und daran auch isomerisieren. Im Gegensatz zur Oligomerisierung von Ethen sind keine Nickelkatalysatoren erforderlich, die zu gering verzweigten Oligomerprodukten führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein Konzept für die individuelle Dosierung von Ethen, Propen und Butenen ausgearbeitet und erfolgreich in der bestehenden Versuchsanlage implementiert. Somit wurde die Grundlage für die experimentellen Untersuchungen zu (Co-)Oligomerisierung höherer Olefine bis C_4 geschaffen.

Homo-Oligomerisierung von Propen und Butenen

Experimentell wurde zunächst die Homo-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten untersucht. Nebenreaktionen wie Metathesereaktionen treten dabei nur in geringem Maße auf, sodass hauptsächlich die ganzzahligen Vielfachen der Feed-Olefine ab Kettenlängen von C_8 gebildet werden. Hexene, die Dimere der Propen-Oligomerisierung treten nur als Intermediate auf und reagieren schnell zu C_9 - oder C_{12} -Oligomeren weiter. Es wurde bestätigt, dass für die Oligomerisierung von Propen und Butenen bei 120 °C kein Nickel benötigt wird. Mit zunehmender Dichte an BSZ sind in beiden Fällen steigende Umsätze sowie höhere Oligomerisierungsgrade zu verzeichnen. Zudem liegen nahezu ausschließlich verzweigte Oligomere vor. Den größten Anteil der Octene stellen, aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes der Butene, 2-fach verzweigte Oligomere dar, die eine ROZ von bis zu 95 aufweisen. Die Propen-Oligomerisierung liefert ebenfalls Nonene mit Octanzahlen in diesem Bereich. Aufgrund der Normkonformität sind die Olefine jedoch nur als Blendingkomponenten zugelassen bzw. müssen abschließend noch hydriert werden. Die korrespondierenden Paraffine weisen Octanzahlen von 70-80 auf, sodass im Vergleich zur reinen Ethen-Oligomerisierung bereits ein Fortschritt erzielt wurde. Durch eine hohe Dichte an BSZ ist jedoch auch eine schnellere Katalysatordeaktivierung durch die Ablagerung langkettiger Oligomere zu beobachten. Diese ist jedoch reversibel und kann durch eine thermische Behandlung rückgängig gemacht werden, wodurch die initiale Katalysatoraktivität wiederhergestellt werden kann.

Durch die Beladung des Trägermaterials mit Nickel sinkt der Isomerisierungsgrad und damit die Kraftstoffqualität, da nun durch die nickel-katalysierte Oligomerisierung der Anteil linearer und einfach-methylierter Oligomere zunimmt. Mit Nickel steigt der Umsatz von Propen an, während der des 1-Butens geringer ausfällt. Propen reagiert im vorliegenden System folglich sowohl an Nickel, als auch BSZ, während Butene den säure-katalysierten Reaktionsmechanismus an BSZ für die Oligomerisierung bevorzugen. Für die Bildung längerer Oligomere ist dennoch die säure-katalysierte Oligomerisierung der bestimmende Reaktionspfad. Durch die Zugabe von Nickel werden zudem BSZ teilweise blockiert, wodurch konsequenterweise der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad der Oligomere reduziert und das Produktspektrum zu kürzeren Kettenlängen verschoben wird. Durch geringe Dichten an BSZ bzw. eine Nickelbeladung der Katalysatoren kann somit die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen der Benzinfraktion erhöht werden, allerdings sinkt damit einhergehend deren Verzweigungsgrad und damit die Kraftstoffqualität.

Hinsichtlich der Reaktionsbedingungen wurde gefunden, dass der Druck nur geringe Auswirkungen auf die Oligomerverteilung vorweist. Es hat sich jedoch gezeigt, dass mit zunehmendem Druck der Einfluss der Nickelkatalyse durch die Druckabhängigkeit des damit verbundenen Koordinations-Insertions-Mechanismus zunimmt. Durch die Variation der Raumgeschwindigkeit ist es möglich, die Produktverteilung stärker zu verschieben. Jedoch ist auch hier zu beachten, dass bei kürzeren

Verweilzeiten die schneller ablaufende Nickelkatalyse gegenüber der säure katalysierten Oligomerisierung an Oberhand gewinnt und den Verzweigungsgrad reduziert.

Durch die Variation der C₄-Olefinkomponente im Feed wurde gezeigt, dass die Synthese dreifach-verzweigter Octene aus 1- oder 2-Buten bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht möglich ist. Das unhydrierte Oligomerbenzin würde die Vorgaben der Octanzahl zwar erfüllen, darf jedoch nur zu 18 Vol.% zugeblendet werden. Mit den entsprechenden paraffinischen Benzinmolekülen ist die Normkonformität in Bezug auf die erforderliche Klopffestigkeit nicht gegeben. Mit iso-Buten wurde jedoch bewiesen, dass die eingesetzten Katalysatoren dieses mit hohen Durchsätzen bei niedrigen Temperaturen ab 40 °C selektiv und vollständig zu iso-C₈, iso-C₁₂ und iso-C₁₆ umsetzen. Damit ist für die Synthese von normgerechten, klopffesten Benzinen sowie Kerosinen mit Gefrierpunkten unter -50 °C der Einsatz von iso-Buten im Olefinfeed zu empfehlen.

Co-Oligomerisierung eines MtO-Produktsurrogates

Aus den Versuchen zur Homo-Oligomerisierung wurden fundamentale Rückschlüsse auf die Co-Oligomerisierung von Olefingemischen hinsichtlich der Einstellung der Produktverteilung und Beeinflussung der Kraftstoffqualität gezogen. Die Co-Oligomerisierung eines typischen MtO-Gemisches bestehend aus Ethen, Propen und 1-Buten führt zu einem sehr homogen verteilten Oligomerspektrum im Bereich der untersuchten Kohlenstoffkettenlängen von Benzin und Kerosin. Dies ist auf die verschiedenen Kettenlängen der Feedolefine und die größere Anzahl an Oligomerisierungspfaden zurückzuführen, wodurch die Selektivität zu einer spezifischen Kettenlänge auf maximal 30 % sinkt. Durch die Variation der Prozessbedingungen lässt sich die Ausbeute an Benzin dennoch auf über 67 % und an Kerosin auf über 85 % maximieren. Dabei zeigt sich erneut, dass hohe Dichten an BSZ die Selektivität zu Kerosin erhöhen und vorteilhaft für die Produktqualität sind. Jedoch wird für die Co-Oligomerisierung von Ethen zwangsläufig Nickel benötigt, da Ethen auch mit höheren Olefinen und Oligomeren keine Reaktionen eingeht. Daraus ergibt sich andererseits durch die selektive Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen die Möglichkeit der Ethenanreicherung im Produktgas mit Kraftstoffen als Nebenprodukte. Um dennoch das Ethen aus einem C₂₋₄-Olefingemisch zu Kraftstoffkomponenten hoher Qualität umzusetzen, wurden Experimente mit in Reihe geschalteten Katalysatoren durchgeführt. Dabei wird Ethen zunächst an nickelhaltigen Katalysatoren zu Butenen dimerisiert, bevor die Co-Oligomerisierung der höheren Olefine zu langkettigen Oligomeren an nickel-freien Katalysatoren stattfindet. Es zeigte sich, dass dieser Ansatz den Verzweigungsgrad nahezu auf dasselbe Niveau wie an nickel-freien Katalysatoren steigern kann.

In Langzeitexperimenten mit Versuchszeiten von bis zu 200 h wurde nachgewiesen, dass durch die Co-Oligomerisierung von C₂₋₄-Olefinen Oligomere mit hohen Selektivitäten zu Benzin und Kerosin hergestellt werden können und diese hinsichtlich ihrer kraftstoffrelevanten Eigenschaften bereits weitestgehend innerhalb der Normen liegen. Der Oligomerisierungskatalysator deaktiviert jedoch

innerhalb der Versuchsdauer, sodass durch die Blockade der BSZ zudem die Oligomerverteilung zu kürzeren Kettenlängen im Bereich von Benzin verschoben wird. Um der Deaktivierung vorzubeugen, wurde der Katalysator nach 100 h thermisch regeneriert. Mit 1-Buten als C₄-Komponente konnte die ursprüngliche Katalysatoraktivität jedoch nicht vollständig wiederhergestellt werden, woraus auf die Bildung von Hard Coke zu schließen ist. Dieser ist für eine vollständige Regeneration mit Sauerstoff abzubrennen. Hingegen ist mit iso-Buten neben Ethen und Propen eine vollständige Regeneration durch die thermische Desorption der langkettigen Oligomere möglich, sodass die initiale Katalysatoraktivität wiederhergestellt werden kann. Zudem gewinnt über der Versuchsdauer das reaktivere iso-Buten an Bedeutung für die Produktzusammensetzung und den Verzweigungsgrad, da die Umsätze von Ethen und Propen vermutlich durch die zunehmende Füllung der Katalysatorporen mit flüssigen Oligomeren aufgrund von diffusiven Stofftransportlimitierungen reduziert werden. Durch allgemein höhere Olefinumsätze liegen höhere Anteile an flüssigen Oligomeren im Vergleich zur Co-Oligomerisierung mit 1-Buten vor, wodurch mit deren Lösungsmittelleffekt zudem die bessere Regenerierbarkeit des Katalysators zu erklären ist.

Prozesssimulation und techno-ökonomische Analyse

Zuletzt wurde eine techno-ökonomische Bewertung des Gesamtverfahrens beginnend bei Methanol durchgeführt. Für die großtechnische Umsetzung ist der Methanolpreis ein entscheidender Faktor für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses, da dieser mit mindestens 70 % zu den Gesamtkosten des Kraftstoffes beiträgt. Dabei sind Kraftstoffgestehungskosten von 1,01 €/kg bei einem heutigen Preis von 310 €/t fossilem Methanol möglich. Dies entspricht im Vergleich zu erdölbasierten Kraftstoffen einem Anstieg von über 30 %. Der Einsatz von erneuerbarem Methanol und die damit verbundenen Mehrkosten erhöhen die Herstellungskosten der Kraftstoffe auf ca. 2,20 €/kg. Dies entspricht ungefähr dem Dreifachen der aktuellen Marktpreise von Benzin und Kerosin. Dagegen resultiert die Variation der Prozessführung der Co-Oligomerisierung, ob ein- oder zweistufig, nur in Differenzen von 1-2 €/kg Kraftstoff. Durch eine Ethenanreicherung mit dessen nachfolgender Umsetzung zu iso-Buten zur Steigerung der Kraftstoffqualitäten ist aufgrund des apparativen Mehraufwandes jedoch mit einem Plus von 13 €/kg zu rechnen.

Zusammenfassend stellt die heterogen katalysierte (Co-)Oligomerisierung einen sehr flexiblen Prozess dar, der durch Anpassungen bestimmter Prozessparameter die selektive Herstellung von aromatenfreiem, emissionsarmem Benzin und Kerosin auf Basis erneuerbarer Edukte ermöglicht. Um die Co-Oligomerisierung noch besser zu verstehen, können in zukünftigen Arbeiten durch Temperaturvariationen Kinetiken entwickelt werden, um mittels modellgestützter Simulationen weitere Möglichkeiten zur Optimierung der Selektivität und Qualität bestimmter Kraftstofffraktionen zu identifizieren. Die Flüssigkeitsbildung in den Katalysatorporen und der Übergang zwischen einem Festbett- und Rieselbettbetrieb innerhalb des Reaktors nehmen Einfluss auf das Produktspektrum. Für ein besseres Verständnis dieser Effekte können weitere Untersuchungen zur Hydrodynamik im Reaktor

Aufschluss über bspw. den industriellen Betrieb mit Recyclingströmen liefern. Für die großtechnische Anwendung der Co-Oligomerisierung ist die Stabilität der hier eingesetzten Katalysatoren gegenüber der Deaktivierung zu untersuchen und zu verbessern. Eine Formgebung dieser stellt zudem einen wichtigen Meilenstein im Scale-Up des Verfahrens dar. Dabei ist auf eine geeignete Wahl des Binders zu achten, da dieser ebenfalls katalytische Aktivität durch saure Zentren in das System eintragen kann.

In zukünftigen Studien ist zudem der Einfluss variierender Feedzusammensetzungen der Olefingemische weiter zu untersuchen. Der Einsatz eines realen MtO-Produktgemisches aus Labor- oder Pilotanlagen ist für den direkten Vergleich zu der in dieser Arbeit angenommenen Olefinzusammensetzung ebenfalls bedeutend. Derzeit werden auch im Bereich des MtO-Verfahrens Forschungsarbeiten mit dem Ziel der Erhöhung der Selektivitäten von Propen, (iso-)Butenen und höheren Olefinen durchgeführt [18]. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass höhere Anteile an Propen und Butenen vorteilhaft für die Synthese von Kerosin sind. Weitere Experimente zur Co-Oligomerisierung mit variierenden Anteilen der zugeführten Olefine ermöglichen folglich, die Selektivität zu bestimmten Kraftstofffraktionen weiter zu erhöhen und zusätzliche Potentiale der Co-Oligomerisierung aufzuzeigen. Die Applikation des DtO-Prozesses von Niethammer et al. [18] mit einem Olefinspektrum bis C_{11} stellt zudem eine Möglichkeit dar, entweder dieses Olefingemisch nach einer Hydrierung als Benzin einzusetzen oder über eine Co-Oligomerisierung die Synthese von Kerosinkomponenten durchzuführen. Letztere wurde bereits in Batch-Versuchen bestätigt und ist im Weiteren auf die kontinuierlich betriebene Anlage zu übertragen. Nähere Informationen zur (Co-) Oligomerisierung von C_{5-8} -Olefinen zu Kerosin sind in Anhang B.3 zu finden. Diese Kombination aus DtO-Prozess und Olefin-Co-Oligomerisierung stellt folglich ein äußerst flexibles Verfahren für die bedarfsgerechte Synthese spezifischer Kraftstofffraktionen dar und bietet enormes Potential für die Emissionsminderung der bestehenden kraftstoffbetriebenen Verkehrsflotten und deren Transformation als auch Defossilisierung mit erneuerbaren Energieträgern.

Literatur

- [1] International Energy Agency. World Energy Outlook 2023. 2023.
- [2] IRENA. 2023. World energy transitions outlook 2023. 1.5°C pathway. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [3] Organization of the Petroleum Exporting Countries. World Oil Outlook 2023. 2023.
- [4] M. Bertau, M. Kraft, L. Plass, H.-J. Wernicke. Methanol – der Kraftstoff, der uns morgen antreibt. In: Maus W (Ed) Zukünftige Kraftstoffe, Vol. 4. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 480–531. 2019.
- [5] P. Eckert, S. Rakowski. Schadstoffbildung. In: Merker GP, Teichmann R (Ed) Grundlagen Verbrennungsmotoren, Vol. 42. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, pp. 943–977. 2019.
- [6] Jahresbilanz - Personenkraftwagen am 1. Januar 2023 nach ausgewählten Merkmalen. 2024. https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Jahresbilanz_Bestand/2023/2023_b_jahresbilanz_tabellen.html?nn=3532350&fromStatistic=3532350&yearFilter=2023&fromStatistic=3532350&yearFilter=2023. Zugriffen: 09. November 2024.
- [7] Neuzulassungen.2024. https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Neuzulassungen/neuzulassungen_node.html. Zugriffen: 09. November 2024.
- [8] A. H Epstein, S. M O’Flarity. Considerations for Reducing Aviation’s CO2 with Aircraft Electric Propulsion. Journal of Propulsion and Power. 2019. 35(3):572–582. <https://doi.org/10.2514/1.B37015>.
- [9] Europäisches Parlament, Rat der Europäischen Union. 2023. Richtlinie (EU) 2023/2413 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Oktober 2023 zur Änderung der Richtlinie (EU) 2018/2001, der Verordnung (EU) 2018/1999 und der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Förderung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Aufhebung der Richtlinie (EU) 2015/652 des Rates. RED III
- [10] Europäisches Parlament, Rat der Europäischen Union. 2023. Verordnung (EU) 2023/2405 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Oktober 2023 zur Gewährleistung gleicher Wettbewerbsbedingungen für einen nachhaltigen Luftverkehr (Initiative ReFuelEU Aviation) (Text von Bedeutung für den EWR).
- [11] Europäisches Parlament, Rat der Europäischen Union. 2023. Verordnung (EU) 2023/1805 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. September 2023 über die Nutzung erneuerbarer und kohlenstoffarmer Kraftstoffe im Seeverkehr und zur Änderung der Richtlinie 2009/16/EG (Text von Bedeutung für den EWR).
- [12] Europäische Union. 2007. Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2007 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge.
- [13] Europäische Union. 2017. Verordnung (EU) 2017/1151 der Kommission vom 1. Juni 2017 zur Ergänzung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Fahrzeugreparatur- und -wartungsinformationen, zur Änderung der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission sowie der Verordnung (EU) Nr. 1230/2012 der Kommission und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission.
- [14] B. Kärcher. Formation and radiative forcing of contrail cirrus. Nature communications. 2018. 9(1):1824. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04068-0>.

-
- [15] C. Voigt, J. Kleine, D. Sauer, R. H Moore, T. Bräuer, P. Le Clercq, S. Kaufmann, M. Scheibe, T. Jurkat-Witschas, M. Aigner, U. Bauder, Y. Boose, S. Borrmann, E. Crosbie, G. S Diskin, J. DiGangi, V. Hahn, C. Heckl, F. Huber, J. B Nowak, M. Rapp, B. Rauch, C. Robinson, T. Schripp, M. Shook, E. Winstead, L. Ziemba, H. Schlager, B. E Anderson. Cleaner burning aviation fuels can reduce contrail cloudiness. *Commun Earth Environ*. 2021. 2(1). <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00174-y>.
- [16] American Petroleum Institute. 1958. Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons. ASTM International
- [17] DIN EN 228:2012+A1. Kraftstoffe - Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren. 2017. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [18] B. Niethammer, U. Arnold, J. Sauer. Suppressing the aromatic cycle of the dimethyl ether to hydrocarbons reaction on zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 2023. 651:119021. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119021>.
- [19] C. T O'Connor. Oligomerization. In: Ertl G (Ed) *Handbook of heterogeneous catalysis* 2. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Chichester. 2008.
- [20] M. Betz, C. Fuchs, T. A Zevaco, U. Arnold, J. Sauer. Production of hydrocarbon fuels by heterogeneously catalyzed oligomerization of ethylene: Tuning of the product distribution. *Biomass and Bioenergy*. 2022. 166:106595. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106595>.
- [21] G.P. Merker, R. Teichmann (Ed.). *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden. 2019.
- [22] D02 Committee. Specification for Aviation Turbine Fuels. ASTM International, West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/D1655-16A>.
- [23] DIN EN 590:2022. Kraftstoffe - Dieselmotortreibstoff - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung. 2022. Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [24] J.H. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser. 2007. *Petroleum refining. Technology and economics*, 5. Aufl. CRC Press, Boca Raton, Fla.
- [25] K. Owen. Fuels for spark-ignition engines. In: Hobson GD (Ed) *Modern Petroleum Technology*, Part 2 5. Ed. John Wiley & Sons, Chichester, UK, pp. 773–820
- [26] P. Misra, A. Alvarez-Majmutov, J. Chen. Isomerization catalysts and technologies for biorefining: Opportunities for producing sustainable aviation fuels. *Fuel*. 2023. 351:128994. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128994>.
- [27] D02 Committee. Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. ASTM International, West Conshohocken, PA. <https://doi.org/10.1520/D7566-23B>.
- [28] WHO. Chemicals of public concerns I Benzene. 2024. <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/chemical-safety-and-health/health-impacts/chemicals/benzene>. Zugegriffen: 18. Januar 2024.
- [29] Nationale Akademie der Naturforscher Leopoldina. 2019. Saubere Luft. Stickstoffoxide und Feinstaub in der Atemluft: Grundlagen und Empfehlungen. Halle (Saale)
- [30] J. Faber, J. Kiraly, D. Lee, B. Owen, A. O'Leary. Potential for reducing aviation non-CO₂ emissions through cleaner jet fuel. 2022.
- [31] E. Cabrera, J. MM de Sousa. Use of Sustainable Fuels in Aviation—A Review. *Energies*. 2022. 15(7). <https://doi.org/10.3390/en15072440>.

- [32] D. S Lee, D. W Fahey, A. Skowron, M. R Allen, U. Burkhardt, Q. Chen, S. J Doherty, S. Freeman, P. M Forster, J. Fuglestvedt, A. Gettelman, R. R de León, L. L Lim, M. T Lund, R. J Millar, B. Owen, J. E Penner, G. Pitari, M. J Prather, R. Sausen, L. J Wilcox. The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018. *Atmospheric environment* (Oxford, England: 1994). 2021. 244:117834. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117834>.
- [33] European Union Aviation Safety Agency. Updated analysis of the non-CO₂ climate impacts of aviation and potential policy measures pursuant to EU Emissions Trading System Directive Article 30(4). 2020.
- [34] M. A Fahim, T. A Alsahhaf, A. Elkilani. *Alkylation Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier, pp. 263–283. 2010.
- [35] B. Viswanathan. *Petroleum, Energy Sources*. Elsevier, pp. 29–57. 2017.
- [36] F. J Keil. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. 29(1-2):49–66. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5).
- [37] T. Michler, B. Niethammer, C. Fuchs, O. Toedter, U. Arnold, T. Koch, J. Sauer. Further Development of Gasoline from the bioliq® Process with Focus on Particulate and Hydrocarbon Emissions. *Fuels*. 2023. 4(2):205–220. <https://doi.org/10.3390/fuels4020013>.
- [38] N. M Eagan, M. D Kumbhalkar, J. S Buchanan, J. A Dumesic, G. W Huber. Chemistries and processes for the conversion of ethanol into middle-distillate fuels. *Nat Rev Chem*. 2019. 3(4):223–249. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0084-4>.
- [39] W.-C. Wang, L. Tao. Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. 53:801–822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>.
- [40] S. S Ail, S. Dasappa. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. 58:267–286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>.
- [41] A. de Klerk. Fischer–Tropsch fuels refinery design. *Energy Environ. Sci*. 2011. 4(4):1177. <https://doi.org/10.1039/c0ee00692k>.
- [42] M. E Dry. The Fischer-Tropsch (FT) Synthesis Processes. In: Ertl G (Ed) *Handbook of heterogeneous catalysis* 2. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Chichester. 2008.
- [43] D. Selvatico, A. Lanzini, M. Santarelli. Low Temperature Fischer-Tropsch fuels from syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations. *Fuel*. 2016. 186:544–560. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.093>.
- [44] V. G Komvokis, S. Karakoulia, E. F Iliopoulou, M. C Papapetrou, I. A Vasalos, A. A Lappas, K. S Triantafyllidis. Upgrading of Fischer–Tropsch synthesis bio-waxes via catalytic cracking: Effect of acidity, porosity and metal modification of zeolitic and mesoporous aluminosilicate catalysts. *Catalysis Today*. 2012. 196(1):42–55. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.029>.
- [45] Y. Liu, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, T. Hanaoka, K. Sakanishi. Selective Hydrocracking of Fischer–Tropsch Waxes to High-quality Diesel Fuel Over Pt-promoted Polyoxocation-pillared Montmorillonites. *Top Catal*. 2009. 52(6-7):597–608. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9239-8>.
- [46] C. Zhu, G. M Bollas. Gasoline selective Fischer-Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. 235:92–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.063>.
- [47] B. I Kamara, J. Coetzee. Overview of High-Temperature Fischer–Tropsch Gasoline and Diesel Quality. *Energy Fuels*. 2009. 23(4):2242–2247. <https://doi.org/10.1021/ef800924z>.
- [48] S. M Sadrameli. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. *Fuel*. 2015. 140:102–115. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.034>.

- [49] A. Akah, M. Al-Ghrami, M. Saeed, M. AB Siddiqui. Reactivity of naphtha fractions for light olefins production. *Int J Ind Chem*. 2017. 8(2):221–233. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0106-8>.
- [50] V. N Ipatieff, B. B Corson, G. Egloff. Polymerization, a New Source of Gasoline. *Ind. Eng. Chem*. 1935. 27(9):1077–1081. <https://doi.org/10.1021/ie50309a027>.
- [51] R. Davarnejad (Ed.). *Alkenes - Recent Advances, New Perspectives and Applications*. IntechOpen, London. 2021.
- [52] M. Magomedova, E. Galanova, I. Davidov, M. Afokin, A. Maximov. Dimethyl Ether to Olefins over Modified ZSM-5 Based Catalysts Stabilized by Hydrothermal Treatment. *Catalysts*. 2019. 9(5):485. <https://doi.org/10.3390/catal9050485>.
- [53] M. Hindman. ExxonMobil - Methanol to Gasoline (MTG). Syngas Technology Conference. 2017.
- [54] M. Hindman, M. Harand, S. Rajagopalan. ExxonMobil Research and Engineering Company. 2017. Integrated Methanol Separation And Methanol-To-Gasoline Conversion Process (WO 2018/187039)
- [55] J. Q Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis Today*. 2005. 106(1-4):103–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.178>.
- [56] S. Xu, Y. Zhi, J. Han, W. Zhang, X. Wu, T. Sun, Y. Wei, Z. Liu. Advances in Catalysis for Methanol-to-Olefins Conversion *Advances in Catalysis*, Vol. 61. Elsevier, pp. 37–122. 2017.
- [57] M. Boltz, P. Losch, B. Louis. A General Overview on the Methanol to Olefins Reaction: Recent Catalyst Developments. *Advanced Chemistry Letters*. 2013. 1(3):247–256. <https://doi.org/10.1166/acl.2013.1032>.
- [58] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. VW Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P Lillerud. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 2012. 51(24):5810–5831. <https://doi.org/10.1002/anie.201103657>.
- [59] M. Bjørgen, F. Joensen, K.-P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle. The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta. *Catalysis Today*. 2009. 142(1-2):90–97. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.015>.
- [60] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen. The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. 29(1-2):191–203. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00331-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00331-X).
- [61] J. W Park, J. Y Lee, K. S Kim, S. B Hong, G. Seo. Effects of cage shape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions. *Applied Catalysis A: General*. 2008. 339(1):36–44. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.005>.
- [62] B. P Hereijgers, F. Bleken, M. H Nilsen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, M. Bjørgen, B. M Weckhuysen, U. Olsbye. Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts. *Journal of Catalysis*. 2009. 264(1):77–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.009>.
- [63] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjørgen. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes. *Journal of the American Chemical Society*. 2006. 128(46):14770–14771. <https://doi.org/10.1021/ja065810a>.
- [64] H. Schulz. “Coking” of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes. *Catalysis Today*. 2010. 154(3-4):183–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.012>.
- [65] S. Wilson, P. Barger. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. 29(1-2):117–126. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00325-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00325-4).

- [66] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen. A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. 164:239–250. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.046>.
- [67] I. J. Castellanos-Beltran, G. P. Assima, J.-M. Lavoie. Effect of temperature in the conversion of methanol to olefins (MTO) using an extruded SAPO-34 catalyst. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2018. 12(2):226–238. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1709-8>.
- [68] D. Zapater, J. Lasobras, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez. Temperature and dilution effects on MTO process with a SAPO-34-based catalyst in fluidized bed reactor. *Catalysis Today*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.010>.
- [69] J. Pechstein, U. Neuling, J. Gebauer, M. Kaltschmitt. Alcohol-to-Jet (AtJ). In: Kaltschmitt M, Neuling U (Ed) *Biokerosene*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 543–574. 2018.
- [70] K.-M. Lee, S.-K. Kim, Y.-G. Lee, K.-H. Park, J.-H. Seo. Elimination of biosynthetic pathways for l-valine and l-isoleucine in mitochondria enhances isobutanol production in engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource technology*. 2018. 268:271–277. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.150>.
- [71] C. Ryan. An overview of GEVO's Biobased Isobutanol Production Process. 2018.
- [72] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkene, Alkine). In: Latscha HP, Kazmaier U, Klein H (Ed) *Organische Chemie*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 63–75. 2016.
- [73] W. C. Wang, L. Tao, J. Markham, Zhang Y, E. Tan, L. Batan, E. Warner, M. Bidy. Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. 2016.
- [74] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein. Die Eliminierungs-Reaktionen (E1, E2). In: Latscha HP, Kazmaier U, Klein H (Ed) *Organische Chemie*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 143–151. 2016.
- [75] D. Gunst, K. Alexopoulos, K. van der Borcht, M. John, V. Galvita, M.-F. Reyniers, A. Verberckmoes. Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: Effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways. *Applied Catalysis A: General*. 2017. 539:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.036>.
- [76] D. Zhang, S. A. Barri, D. Chadwick. n-Butanol to iso-butene in one-step over zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2011. 403(1-2):1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.037>.
- [77] V. Zacharopoulou, E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou. One-step propylene formation from bio-glycerol over molybdena-based catalysts. *Green Chem.* 2015. 17(2):903–912. <https://doi.org/10.1039/c4gc01307g>.
- [78] G. Ioannidou, A. A. Lemonidou. Bio-glycerol hydrodeoxygenation to propylene: advancing knowledge on Mo-based catalyst characteristics and reaction pathways under flow conditions. *Green Chem.* 2023. 25(23):10043–10060. <https://doi.org/10.1039/D3GC02902F>.
- [79] Global Bioenergies. Global Bioenergies raises its ambitions. <https://www.global-bioenergies.com/global-bioenergies-revoit-ses-ambitions-a-la-hausse/?lang=en>. Zugegriffen: 30. Oktober 2023.
- [80] B. Kasal, M. Leschinsky, C. Oehr, G. Unkelbach, M. Wolperdinger. Das Wertstoff-Prinzip. In: Neugebauer R (Ed) *Biologische Transformation*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 265–315. 2019.
- [81] M. Tretbar, T. Witzel, A. Hauße, U. Junghans, A. Bulc, D. Pufky-Heinrich. Feasibility Study on the Etherification of Fermentative-Produced Isobutylene to Fully Renewable Ethyl Tert-Butyl Ether (ETBE). *Catalysts*. 2018. 8(11):514. <https://doi.org/10.3390/catal8110514>.
- [82] R. Bockrath. 2014. Improved Fermentation Method (WO 2014/086780 A3)
- [83] D. Thibaut, F. Paques, Global Bioenergies. Report on extensive assessment of GBE's original IBN strain on a series of 2G substrates (growth, sugar consumption...). 2017.

-
- [84] The Isobutene process. <https://www.global-bioenergies.com/the-isobutene-process/?lang=en>. Zugegriffen: 22. August 2023.
- [85] T. Genovesi, D. Thibaut, F. Paques, Global Bioenergies. Report on delivery of first 2G isobutene samples. 2018.
- [86] B. Chaud, Global Bioenergies. REWOFUEL & OPTISOCHEM: Demonstrating the production of high-performance biofuels & biochemicals from residual wood & straw. 2019.
- [87] S. Lassacher, K. Fazeni-Fraisl, J. Lindorfer. Full Life Cycle Assessment report of fossil isobutene reference process according to ISO 14040/14044. 2018.
- [88] Global Bioenergies reaches 87% of yield target in Isobutene process. <https://www.global-bioenergies.com/global-bioenergies-reaches-87-of-yield-target-in-isobutene-process/?lang=en>. Zugegriffen: 22. August 2022.
- [89] C. Galanakis. 2015. Food Waste Recovery Processing Technologies and Industrial Techniques. Elsevier, Academic Press, London.
- [90] Global Bioenergies. Das Bio-Isobuten-Verfahren erreicht 70 % des Zielwirkungsgrades. 2015.
- [91] M. Sanati, C. Hörnell, S. G. Järäs. The oligomerization of alkenes by heterogeneous catalysts. In: Spivey JJ (Ed) Catalysis, Vol. 14. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 236–288. 2007.
- [92] S. A. Tabak, F. J. Krambeck. Shaping process makes fuels Hydrocarbon Process (United States), Vol. 64.9, pp. 72–74. 1985.
- [93] E. Koninckx, P. S. Mendes, J. W. Thybaut, L. J. Broadbelt. Ethylene oligomerization on nickel catalysts on a solid acid support: From New mechanistic insights to tunable bifunctionality. Applied Catalysis A: General. 2021. 624:118296. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118296>.
- [94] S. Bessell, D. Seddon. The conversion of ethene and propene to higher hydrocarbons over ZSM-5. Journal of Catalysis. 1987. 105(1):270–275. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90029-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90029-7).
- [95] J.A. Martens, P.A. Jacobs, Moffat, J. B. 1992. Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [96] B. H. Babu, M. Lee, D. W. Hwang, Y. Kim, H.-J. Chae. An integrated process for production of jet-fuel range olefins from ethylene using Ni- AlSBA-15 and Amberlyst-35 catalysts. Applied Catalysis A: General. 2017. 530:48–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.020>.
- [97] R. Alcántara, E. Alcántara, L. Canoira, M. J. Franco, M. Herrera, A. Navarro. Trimerization of isobutene over Amberlyst-15 catalyst. Reactive and Functional Polymers. 2000. 45(1):19–27. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00004-3).
- [98] D. Aldhayan, A. Aouissi. Gas Phase Oligomerization of Isobutene over Acid Treated Kaolinite Clay Catalyst. Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2017. 12(1):119–126. <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.1.758.119-126>.
- [99] J. Zhang, Y. Yan, Q. Chu, J. Feng. Solid phosphoric acid catalyst for propene oligomerization: Effect of silicon phosphate composition. Fuel Processing Technology. 2015. 135:2–5. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.007>.
- [100] J. S. Vaughan, C. T. O'Connor, J. Fletcher. High-Pressure Oligomerization of Propene over Heteropoly Acids. Journal of Catalysis. 1994. 147(2):441–454. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1161>.
- [101] W. Monama, E. Mohiuddin, B. Thangaraj, M. M. Mdleleni, D. Key. Oligomerization of lower olefins to fuel range hydrocarbons over texturally enhanced ZSM-5 catalyst. Catalysis Today. 2020. 342:167–177. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.061>.
- [102] S. A. Tabak, S. Yurchak. Conversion of methanol over ZSM-5 to fuels and chemicals. Catalysis Today. 1990. 6(3):307–327. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)85007-b](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)85007-b).

- [103] A. Ehrmaier, Y. Liu, S. Peitz, A. Jentys, Y.-H. C. Chin, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher. Dimerization of Linear Butenes on Zeolite-Supported Ni²⁺. *ACS Catal.* 2019. 9(1):315–324. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03095>.
- [104] C. Ahoba-Sam, M. W. Erichsen, U. Olsbye. Ethene and butene oligomerization over isostructural H-SAPO-5 and H-SSZ-24: Kinetics and mechanism. *Chinese Journal of Catalysis.* 2019. 40(11):1766–1777. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63426-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63426-1).
- [105] S. Moon, H.-J. Chae, M. B. Park. Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. *Applied Catalysis A: General.* 2018. 553:15–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.015>.
- [106] M. Díaz, E. Epelde, Z. Tabernilla, A. Ateka, A. T. Aguayo, J. Bilbao. Operating conditions to maximize clean liquid fuels yield by oligomerization of 1-butene on HZSM-5 zeolite catalysts. *Energy.* 2020. 207:118317. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118317>.
- [107] W. Monama, E. Mohiuddin, B. Thangaraj, M. M. Mdleleni, D. Key. Oligomerization of lower olefins to fuel range hydrocarbons over texturally enhanced ZSM-5 catalyst. *Catalysis Today.* 2020. 342:167–177. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.061>.
- [108] P. Liu, E. Redekop, X. Gao, W.-C. Liu, U. Olsbye, G. A. Somorjai. Oligomerization of Light Olefins Catalyzed by Brønsted-Acidic Metal-Organic Framework-808. *Journal of the American Chemical Society.* 2019. 141(29):11557–11564. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03867>.
- [109] A. F. Silva, A. Fernandes, M. M. Antunes, P. Neves, S. M. Rocha, M. F. Ribeiro, M. Pillinger, J. Ribeiro, C. M. Silva, A. A. Valente. TUD-1 type aluminosilicate acid catalysts for 1-butene oligomerisation. *Fuel.* 2017. 209:371–382. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.017>.
- [110] C. Flego, S. Peratello, C. Perego, Sabatino L.M.F., Belussi, G., Romano, U. Reaction and deactivation study of mesoporous silica–alumina (MSA) in propene oligomerisation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2003. 204–205:581–589. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00341-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00341-8).
- [111] S. M. Harms, M. Kojima, C. T. O'Connor. Propene oligomerization over nickel-loaded silica-alumina. *Fuel Processing Technology.* 1989. 21(3):231–243. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(89\)90052-0](https://doi.org/10.1016/0378-3820(89)90052-0).
- [112] M. O. de Souza, R. F. de Souza, L. R. Rodrigues, H. O. Pastore, R. M. Gauvin, J. M. R. Gallo, C. Favero. Heterogenized nickel catalysts for propene dimerization: Support effects on activity and selectivity. *Catalysis Communications.* 2013. 32:32–35. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.11.023>.
- [113] M. Bernauer, E. Tabor, V. Pashkova, D. Kaucký, Z. Sobalík, B. Wichterlová, J. Dedecek. Proton proximity – New key parameter controlling adsorption, desorption and activity in propene oligomerization over H-ZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis.* 2016. 344:157–172. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.09.025>.
- [114] T. Cai, L. Zang, A. Qi, D. Wang, D. Cao, L. Li. Propene oligomerization catalyst derived from nickel sulfate supported on γ -alumina. *Applied Catalysis.* 1991. 69(1):1–13. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83287-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83287-X).
- [115] F. Cavani, G. Girotti, G. Terzoni. Effect of water in the performance of the “solid phosphoric acid” catalyst for alkylation of benzene to cumene and for oligomerization of propene. *Applied Catalysis A: General.* 1993. 97(2):177–196. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80083-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80083-3).
- [116] A. Corma, C. Martínez, E. Doskocil. Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C₃₌ and C₅₌ oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis.* 2013. 300:183–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.029>.
- [117] M. A. Deimund, J. Labinger, M. E. Davis. Nickel-Exchanged Zincosilicate Catalysts for the Oligomerization of Propylene. *ACS Catal.* 2014. 4(11):4189–4195. <https://doi.org/10.1021/cs501313z>.
- [118] A. N. Mlinar, P. M. Zimmerman, F. E. Celik, M. Head-Gordon, A. T. Bell. Effects of Brønsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI. *Journal of Catalysis.* 2012. 288:65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.002>.

- [119] R. Spinicci, A. Tofanari. A study of the propylene oligomerization on silica-alumina supported nickel oxide. *Materials Chemistry and Physics*. 1990. 25(4):375–383. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(90\)90126-U](https://doi.org/10.1016/0254-0584(90)90126-U).
- [120] K. G Wilshier, P. Smart, R. Western, T. Mole, T. Behrsing. Oligomerization of propene over H-ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis*. 1987. 31(2):339–359. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80701-0](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80701-0).
- [121] F. Nadolny, F. Alscher, S. Peitz, E. Borovinskaya, R. Franke, W. Reschetilowski. Influence of Remaining Acid Sites of an Amorphous Aluminosilicate on the Oligomerization of n-Butenes after Impregnation with Nickel Ions. *Catalysts*. 2020. 10(12):1487. <https://doi.org/10.3390/catal10121487>.
- [122] A. F Silva, A. Fernandes, P. Neves, M. M Antunes, S. M Rocha, M. F Ribeiro, C. M Silva, A. A Valente. Mesosstructured Catalysts Based on the BEA Topology for Olefin Oligomerisation. *ChemCatChem*. 2018. 10(13):2741–2754. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701597>.
- [123] S. Albrecht, D. Kießling, G. Wendt, D. Maschmeyer, F. Nierlich. Oligomerisierung von n-Butenen. *Chemie Ingenieur Technik*. 2005. 77(6):695–709. <https://doi.org/10.1002/cite.200407090>.
- [124] G. Chen, J. Li, X. Yang, Y. Wu. Surface-appropriate lipophobicity—Application in isobutene oligomerization over Teflon-modified silica-supported 12-silicotungstic acid. *Applied Catalysis A: General*. 2006. 310:16–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.046>.
- [125] M. L Honkela, A. OI Krause. Influence of Linear Butenes in the Dimerization of Isobutene. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2005. 44(14):5291–5297. <https://doi.org/10.1021/ie0491903>.
- [126] V. Hulea. Zeolite-based catalysis for isobutene conversion into chemicals and fuel additives. A review. *Comptes Rendus. Chimie*. 2022. 25(S3):5–26. <https://doi.org/10.5802/crchim.149>.
- [127] J. W Yoon, J. S Lee, S. H Jhung, K.-Y. Lee, J.-S. Chang. Oligomerization of isobutene over aluminum chloride-loaded USY zeolite catalysts. *J Porous Mater*. 2009. 16(6):631–634. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9242-7>.
- [128] D. Sun, S. Liu, F. Yu, H. Tian, Q. Zhao. Selective oligomerization of isobutylene in mixed C4 catalyzed by supported Fe(NO₃)₃/β catalyst. *J of Chemical Tech & Biotech*. 2021. 96(9):2588–2595. <https://doi.org/10.1002/jctb.6801>.
- [129] M. Lee, J. W Yoon, Y. Kim, J. S Yoon, H.-J. Chae, Y.-H. Han, D. W Hwang. Ni/SIRAL-30 as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization. *Applied Catalysis A: General*. 2018. 562:87–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.004>.
- [130] M. Lallemand, O. A Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Applied Catalysis A: General*. 2008. 338(1-2):37–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.024>.
- [131] H. Olivier-Bourbigou, P. AR Breuil, L. Magna, T. Michel, M. F Espada Pastor, D. Delcroix. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization. *Chemical reviews*. 2020. 120(15):7919–7983. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00076>.
- [132] R. Joshi, A. Saxena, R. Gounder. Mechanistic insights into alkene chain growth reactions catalyzed by nickel active sites on ordered microporous and mesoporous supports. *Catal. Sci. Technol*. 2020. 10(21):7101–7123. <https://doi.org/10.1039/D0CY01186J>.
- [133] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites. *Applied Catalysis A: General*. 2006. 301(2):196–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.12.019>.
- [134] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. Nature of the Active Sites in Ethylene Oligomerization Catalyzed by Ni-Containing Molecular Sieves: Chemical and IR Spectral Investigation. *J. Phys. Chem. C*. 2009. 113(47):20360–20364. <https://doi.org/10.1021/jp9082932>.

- [135] C. Wang, L. Wang, G. Wu, F. Jin, X. Zhan, Y. Ding. Quantitative Relationship Between Activity and Acid Site Distribution in the Oligomerization of Ethylene Over MCM-41 Catalyst. *Catal Lett.* 2020. 150(2):429–437. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02938-w>.
- [136] R. L Espinoza, R. Snel, C. J Korf, C. P Nicolaidis. Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-aluminas; effect of the acid strength of the support. *Applied Catalysis.* 1987. 29(2):295–303. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82899-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82899-7).
- [137] V. Hulea, F. Fajula. Ni-exchanged AlMCM-41 - An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization. *Journal of Catalysis.* 2004. 225(1):213–222. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.018>.
- [138] S. Moussa, M. A Arribas, P. Concepción, A. Martínez. Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: The influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance. *Catalysis Today.* 2016. 277:78–88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.032>.
- [139] R. Y Brogaard, U. Olsbye. Ethene Oligomerization in Ni-Containing Zeolites: Theoretical Discrimination of Reaction Mechanisms. *ACS Catal.* 2016. 6(2):1205–1214. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01957>.
- [140] P. J Cossee. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Catalysis.* 1964. 3(1):80–88. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90095-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90095-8).
- [141] E. Arlman. Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides. *Journal of Catalysis.* 1964. 3(1):89–98. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90096-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90096-X).
- [142] E. Arlman. Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $\text{TiCl}_3\text{AlEt}_3$. *Journal of Catalysis.* 1964. 3(1):99–104. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90097-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90097-1).
- [143] R. Robinson, D. S McGuinness, B. F Yates. The Mechanism of Ethylene Dimerization with the $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{AlR}_3$ Catalytic System: DFT Studies Comparing Metallacycle and Cossee Proposals. *ACS Catal.* 2013. 3(12):3006–3015. <https://doi.org/10.1021/cs4006875>.
- [144] D. S McGuinness. Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond. *Chemical reviews.* 2011. 111(3):2321–2341. <https://doi.org/10.1021/cr100217q>.
- [145] T. Yashima. Polymerization of ethylene over transition-metal exchanged Y zeolites. *Journal of Catalysis.* 1975. 36(3):320–326. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90042-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90042-1).
- [146] R. D Andrei, M. I Popa, F. Fajula, V. Hulea. Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-AlSBA-15 mesoporous catalysts. *Journal of Catalysis.* 2015. 323:76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.027>.
- [147] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea. Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review. *Catal. Sci. Technol.* 2014. 4(8):2412–2426. <https://doi.org/10.1039/C4CY00305E>.
- [148] L. Bonneviot, D. Olivier, M. Che. Dimerization of olefins with nickel-surface complexes in X-type zeolite or on silica. *Journal of Molecular Catalysis.* 1983. 21(1-3):415–430. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80138-K](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80138-K).
- [149] F. X Cai, C. Lepetit, M. Kermarec, D. Olivier. Dimerization of ethylene into 1-butene over supported tailor-made nickel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis.* 1987. 43(1):93–116. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)87024-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)87024-4).
- [150] H. Choo, L. Kevan. Catalytic Study of Ethylene Dimerization on Ni(II)-Exchanged Clinoptilolite. *J. Phys. Chem. B.* 2001. 105(27):6353–6360. <https://doi.org/10.1021/jp0106909>.
- [151] I. Elev. The Role of Ni^+ Ions in the activity of NiCaY Zeolite catalysts for Ethylene Dimerization. *Journal of Catalysis.* 1984. 89(2):470–477. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90323-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90323-3).
- [152] A. K Ghosh, L. Kevan. Electron spin resonance studies of ethylene dimerization catalyzed by nickel species on Y zeolites. *J. Phys. Chem.* 1990. 94(7):3117–3121. <https://doi.org/10.1021/j100370a068>.

-
- [153] M. Hartmann, A. Pöpl, L. Kevan. Ethylene Dimerization and Butene Isomerization in Nickel-Containing MCM-41 and AlMCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: An Electron Spin Resonance and Gas Chromatography Study. *J. Phys. Chem.* 1996. 100(23):9906–9910. <https://doi.org/10.1021/jp9602181>.
- [154] K. Kimura. Tracer study of ethylene dimerization over nickel oxide-silica catalyst. *Journal of Catalysis*. 1970. 18(3):271–280. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90322-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90322-2).
- [155] A. Martínez, M. A Arribas, P. Concepción, S. Moussa. New bifunctional Ni–H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene. *Applied Catalysis A: General*. 2013. 467:509–518. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.021>.
- [156] A. N Mlinar, G. B Baur, G. G Bong, A. Getsoian, A. T Bell. Propene oligomerization over Ni-exchanged Na-X zeolites. *Journal of Catalysis*. 2012. 296:156–164. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.010>.
- [157] A. N Mlinar, S. Shylesh, O. C Ho, A. T Bell. Propene Oligomerization using Alkali Metal- and Nickel-Exchanged Mesoporous Aluminosilicate Catalysts. *ACS Catal.* 2014. 4(1):337–343. <https://doi.org/10.1021/cs4007809>.
- [158] M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda, M. Iwamoto. Effect of Pore Size and Nickel Content of Ni-MCM-41 on Catalytic Activity for Ethene Dimerization and Local Structures of Nickel Ions. *J. Phys. Chem. C*. 2012. 116(9):5664–5672. <https://doi.org/10.1021/jp2103066>.
- [159] G. Wendt, J. Finster, R. Schöllner, H. Siegel. Structural and Catalytic Properties of NiO-Al₂O₃/SiO₂ Catalysts for the Dimerization and Isomerization of Olefins New Horizons in Catalysis, Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, Vol. 7. Elsevier, pp. 978–992. 1981.
- [160] C. Nicolaides. Nickel silica-alumina catalysts for ethene oligomerization—control of the selectivity to 1-alkene products. *Applied Catalysis A: General*. 2003. 245(1):43–53. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00615-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00615-4).
- [161] S. Forget, H. Olivier-Bourbigou, D. Delcroix. Homogeneous and Heterogeneous Nickel-Catalyzed Olefin Oligomerization: Experimental Investigation for a Common Mechanistic Proposition and Catalyst Optimization. *ChemCatChem*. 2017. 9(12):2408–2417. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700348>.
- [162] R. Beucher, V. Hulea, C. Cammarano. Kinetic and mechanistic insights into Ni-ALKIT-6 catalyzed ethylene oligomerization. *React. Chem. Eng.* 2021. <https://doi.org/10.1039/d1re00258a>.
- [163] J. Heveling, A. van der Beek, M. de Pender. Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite y into a diesel-range product. *Applied Catalysis*. 1988. 42(2):325–336. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(88\)80011-3](https://doi.org/10.1016/0166-9834(88)80011-3).
- [164] R. L Espinoza, C. P Nicolaides, C. J Korf, R. Snel. Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-alumina; Effect of the nickel concentration. *Applied Catalysis*. 1987. 31(2):259–266. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80695-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80695-8).
- [165] J. Heveling, C. P Nicolaides, M. S Scurrrell. Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene. *Applied Catalysis A: General*. 1998. 173(1):1–9. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00147-1).
- [166] M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, H. Knözinger. Formation of Ni(CO)₄ during the Interaction between CO and Silica-Supported Nickel Catalyst: an FTIR Spectroscopic Study. *Catal Lett*. 2001. 76(1/2):59–63. <https://doi.org/10.1023/A:1016786023456>.
- [167] K. Toch, J. W Thybaut, M. A Arribas, A. Martínez, G. B Marin. Steering linear 1-alkene, propene or gasoline yields in ethene oligomerization via the interplay between nickel and acid sites. *Chemical Engineering Science*. 2017. 173:49–59. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.025>.
- [168] E. Kriván, S. Tomasek, J. Hancsók. The oligomerization of high olefin containing hydrocarbon by-products to clean engine fuels. *Journal of Cleaner Production*. 2016. 136:81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.020>.

- [169] C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. (Co-)Oligomerization of Olefins to Hydrocarbon Fuels: Influence of Feed Composition and Pressure. *Chemie Ingenieur Technik*. 2023. 95(5):651–657. <https://doi.org/10.1002/cite.202200209>.
- [170] F. Jin, Y. Yan, G. Wu. Ethylene oligomerization over H- and Ni-form aluminosilicate composite with ZSM-5 and MCM-41 structure: Effect of acidity strength, nickel site and porosity. *Catalysis Today*. 2020. 355:148–161. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.050>.
- [171] O. Jan, F. L. Resende. Liquid hydrocarbon production via ethylene oligomerization over Ni-H β . *Fuel Processing Technology*. 2018. 179:269–276. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.004>.
- [172] I. Agirrezabal-Telleria, E. Iglesia. Mechanistic insights and consequences of intrapore liquids in ethene, propene, and butene dimerization on isolated Ni²⁺ sites grafted within aluminosilicate mesopores. *Journal of Catalysis*. 2020. 389:690–705. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.038>.
- [173] A. J. Gellman, K. R. Paserba. Kinetics and Mechanism of Oligomer Desorption from Surfaces: n -Alkanes on Graphite. *J. Phys. Chem. B*. 2002. 106(51):13231–13241. <https://doi.org/10.1021/jp021135p>.
- [174] M. Díaz, E. Epelde, J. Valecillos, S. Izaddoust, A. T. Aguayo, J. Bilbao. Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. 291:120076. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120076>.
- [175] P. Jiang, X. Wu, L. Zhu, F. Jin, J. Liu, T. Xia, T. Wang, Q. Li. Production of jet fuel range paraffins by low temperature polymerization of gaseous light olefins using ionic liquid. *Energy Conversion and Management*. 2016. 120:338–345. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.010>.
- [176] B. Yeh, S. Chheda, J. Zheng, J. Schmid, L. Löbber, R. Bermejo-Deval, O. Y. Gutiérrez, J. A. Lercher, L. Gagliardi, A. Bhan. Validation of the Cossee–Arlman mechanism for propylene oligomerization on Ni/UiO-66. *Catal. Sci. Technol.* 2023. 13(14):4213–4222. <https://doi.org/10.1039/d3cy00570d>.
- [177] M. D. Heydenrych, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrell. Oligomerization of Ethene In a Slurry Reactor Using a Nickel(II)-Exchanged Silica–Alumina Catalyst. *Journal of Catalysis*. 2001. 197(1):49–57. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3035>.
- [178] F. Trippe. 2013. Techno-ökonomische Bewertung alternativer Verfahrenskonfigurationen zur Herstellung von Biomass-to-Liquid (BtL) Kraftstoffen und Chemikalien. Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2013. Produktion und Energie, Vol. 3. Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; KIT Scientific Publishing, Hannover, Karlsruhe.
- [179] T. Mokrani, M. Scurrell. Gas Conversion to Liquid Fuels and Chemicals: The Methanol Route-Catalysis and Processes Development. *Catalysis Reviews*. 2009. 51(1):1–145. <https://doi.org/10.1080/01614940802477524>.
- [180] A. A. Avidan. Gasoline and Distillate Fuels From Methanol Methane Conversion, Proceedings of a Symposium on the Production of Fuels and Chemicals from Natural Gas, Vol. 36. Elsevier, pp. 307–323. 1988.
- [181] P. Leprince, B.B. Balvet. 2001. Conversion processes. *Petroleum Refining V.3*, Institute Français du Pétrole. Éditions Technip, Paris.
- [182] Axens Oligomerization. <https://www.axens.net/markets/oil-refining/oligomerization>. Zugegriffen: 10. Januar 2024.
- [183] D. York, J. Scheckler, D. Tajbl. UOP catalytic Condensation Process For Transportation Fuels. In: Robert A. Meyers (Ed) *Handbook of Petroleum Refining Processes*. McGraw-Hill, Chapter 1-3. 1997.
- [184] Honeywell Introduces UOP eFinTM Technology for New Class of Sustainable Aviation Fuel. 2024. <https://www.honeywell.com/us/en/press/2023/05/honeywell-introduces-uop-efining-technology-for-new-class-of-sustainable-aviation-fuel>. Zugegriffen: 01. Februar 2024.

- [185] J. Cantrell, D. Morrow, E. Peterson. 2012. System and method for the production of liquide fuels (US 2012/0197053 A1)
- [186] S. Gattis, E. Peterson, M. Johnson. The Eclairs Process for converting natural gas to hydrocarbon liquids. 2004.
- [187] B. Driessen-Hölscher. Umfassende Übersicht zur Organometall-Katalyse in Wasser: Aqueous-Phase Organometallic Catalysis - Concepts and Applications. Hrsg. von B. Cornils und W. A. Herrmann. Wiley-VCH, Weinheim, 1998. 306 S., geb., 398- DM. ISBN 3-527-29478-3. Nachr. Chem. Tech. Lab. 1999. 47(5):572. <https://doi.org/10.1002/nadc.19990470524>.
- [188] S. Bischof, B. Small. 2018. Ethylene Oligomerization Processes. United States Patent (US 2018/0186708 A1)
- [189] L. Harmon, R. Hallen, M. Lilga, B. Heijstra, I. Palou-Rivera, R. Handler. A Hybrid Catalytic Route to Fuels from Biomass Syngas. 2017. <https://doi.org/10.2172/1423741>.
- [190] M. Kaltschmitt, U. Neuling. 2018. Biokerosene. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [191] P. Gruber, M. Peters, J. Griffith, Y. Obaidi, L. Manzer, J. Taylor, D. Henton. Renewable Compositions. United States Patent (US8193402)
- [192] M. Peters, J. Taylor. 2011. Renewable jet fuel blendstock from isobutanol. World Patent (WO 2011/140560)
- [193] Gevo Selects Polynaphtha™ Technology and Engineering from Axens | Axens. 2024. <https://www.axens.net/resources-events/news/pr-gevo-selects-polynaphthatm-technology-and-engineering-axens>. Zugegriffen: 11. Januar 2024.
- [194] G. Johnston. Alcohol to Jet - Isobutanol. ICAO Seminar on alternative fuels. 2017.
- [195] M. Lilga, R. Hallen, K. Albrecht, A. Cooper, J. Frye, K. Ramasamy. 2016. System and processes for conversion of ethylene feedstocks to hydrocarbon fuels (US2016/0194257 A1)
- [196] U.S. Department of Energy. BETO Project Peer Review. 2019.
- [197] US Department of Energy. A Hybrid Catalytic Route to Fuels from Biomass Syngas. Final Report. 2017.
- [198] L. F Heckelsberg, R. L Banks, G. C Bailey. Tungsten Oxide on Silica Catalyst for Phillips' Triolefin Process. I&EC Product Research and Development. 1968. 7(1):29–31. <https://doi.org/10.1021/i360025a007>.
- [199] V. Hulea. Toward Platform Chemicals from Bio-Based Ethylene: Heterogeneous Catalysts and Processes. ACS Catal. 2018. 8(4):3263–3279. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04294>.
- [200] H. Alenezi, S. R Wan Alwi, Z. A Manan, D. NA Zaidel. Recent Developments on Ethylene Dimerization with Focus on Alphabutol Optimization. IJITEE. 2019. 8(10):3969–3975. <https://doi.org/10.35940/ijitee.J9936.0881019>.
- [201] Y. Chauvin, D. Commereuc, G. Leger. 1988. Process for the preparation of pure butene-1 from the crude product of ethylene dimerization. European Patent (EP0200654B1)
- [202] N. Le Quan, D. Cruypelinck, D. Commereuc, Y. Chauvin, G. Leger. 1985. Process for the synthesis of butene-1 by dimerization of ethylene. European Patent (EP0135441A1)
- [203] C.O. Carter. 1983. Surface Conditioning in olefin dimerization reactors. United States Patent (US4538018)
- [204] D. Maschmeyer, A. Fowler, S. Sims, G. White. 1984. Process for making a mixture of ethylene and butene-1. United States Patent (US4484016)

- [205] I. Agirrezabal-Telleria, I. Luz, M. A Ortuño, M. Oregui-Bengoechea, I. Gandarias, N. López, M. A Lail, M. Soukri. Gas reactions under intrapore condensation regime within tailored metal-organic framework catalysts. *Nature communications*. 2019. 10(1):2076. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10013-6>.
- [206] A. Behr. op. 2008. *Angewandte homogene Katalyse*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [207] M. Baerns. 2013. *Technische Chemie*. Manfred Baerns ... [et al.], 2. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim.
- [208] S. T Madrahimov, J. R Gallagher, G. Zhang, Z. Meinhart, S. J Garibay, M. Delferro, J. T Miller, O. K Farha, J. T Hupp, S. T Nguyen. Gas-Phase Dimerization of Ethylene under Mild Conditions Catalyzed by MOF Materials Containing (bpy)Ni II Complexes. *ACS Catal*. 2015. 5(11):6713–6718. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01604>.
- [209] Y. Liu. Catalytic Ethylene Oligomerization over Ni/Al-HMS: A Key Step in Conversion of Bio-Ethanol to Higher Olefins. *Catalysts*. 2018. 8(11):537. <https://doi.org/10.3390/catal8110537>.
- [210] M. Kõmurcu, A. Lazzarini, G. Kaur, E. Borfecchia, S. Øien-Ødegaard, D. Gianolio, S. Bordiga, K. P Lillerud, U. Olsbye. Co-catalyst free ethene dimerization over Zr-based metal-organic framework (UiO-67) functionalized with Ni and bipyridine. *Catalysis Today*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.038>.
- [211] V. Choudhary. Isomerization of n-butene to isobutene *II. Selection of catalyst by group screening. *Journal of Catalysis*. 1971. 23(1):54–60. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(71\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(71)90024-8).
- [212] N. Raghavan. On the validity of kinetic modeling for vapor phase catalytic reactions: Isomerization of n-butene to isobutene*1. *Journal of Catalysis*. 1977. 48(1-3):21–34. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90074-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90074-4).
- [213] Z. Cheng, V. Ponec. Fluorinated alumina as a catalyst for skeletal isomerization of n-butene. *Applied Catalysis A: General*. 1994. 118(2):127–138. [https://doi.org/10.1016/0926-860x\(94\)80308-0](https://doi.org/10.1016/0926-860x(94)80308-0).
- [214] M. W Simon, S. L Suib, C. L Oyoung. Synthesis and Characterization of ZSM-22 Zeolites and Their Catalytic Behavior in 1-Butene Isomerization Reactions. *Journal of Catalysis*. 1994. 147(2):484–493. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1165>.
- [215] W. Q Xu, Y. G Yin, S. L Suib, C. L Oyoung. Selective Conversion of n-Butene to Isobutylene at Extremely High Space Velocities on ZSM-23 Zeolites. *Journal of Catalysis*. 1994. 150(1):34–45. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1320>.
- [216] K.P. de Jong, H.H. Mooiweer, A. Kortbeek, B. Kraushaar-Czarnetzki. Process for the conversion of a feedstock comprising linear olefins (EP 0 501 577 A1)
- [217] R.G. Bundens, K.M. Keville, A. Huss, C. Chu, A. Husain. Olefin Interconversion by shape selective Catalysis. U.S. Patent (US005146029A)
- [218] G.J. Gajda. Butene isomerization process. U.S. Patent (US5132484A)
- [219] G.J. Gajda, P. T. Barger. 1993. Olefin isomerization process. US Patent (US5191146A)
- [220] R. Byggningsbacka, L.-E. Lindfors, N. Kumar. Catalytic Activity of ZSM-22 Zeolites in the Skeletal Isomerization Reaction of 1-Butene. *Ind. Eng. Chem. Res*. 1997. 36(8):2990–2995. <https://doi.org/10.1021/ie960641w>.
- [221] M. Asensi, A. Martínez. Selective isomerization of n-butenes to isobutene on high Si/Al ratio ferrierite in the absence of coke deposits: implications on the reaction mechanism. *Applied Catalysis A: General*. 1999. 183(1):155–165. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00051-4).
- [222] M. Asensi, A. Corma, A. Martínez, M. Derewinski, J. Krysiak, S. Tamhankar. Isomorphous substitution in ZSM-22 zeolite. The role of zeolite acidity and crystal size during the skeletal isomerization of n-butene. *Applied Catalysis A: General*. 1998. 174(1-2):163–175. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00166-5).

- [223] L. H. Gielgens, I. H. E. Veenstra, V. PONEC, M. J. Haanepen, J. H. C. van Hooff. Selective isomerisation of n-butene by crystalline aluminophosphates. *Catal Lett.* 1995. 32(1-2):195–203. <https://doi.org/10.1007/BF00806114>.
- [224] C. Moreno-Castilla, F. José Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodríguez-Castellón. Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene. *Applied Catalysis A: General.* 1999. 183(2):345–356. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00068-X).
- [225] J. Liu, L. Yu, Z. Zhao, Y. Chen, P. Zhu, C. Wang, Y. Luo, C. Xu, A. Duan, G. Jiang. Potassium-modified molybdenum-containing SBA-15 catalysts for highly efficient production of acetaldehyde and ethylene by the selective oxidation of ethane. *Journal of Catalysis.* 2012. 285(1):134–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.029>.
- [226] S. C. Wiedemann, A. Muñoz-Murillo, R. Oord, T. van Bergen-Brenkman, B. Wels, P. C. Bruijninx, B. M. Weckhuysen. Skeletal isomerisation of oleic acid over ferrierite: Influence of acid site number, accessibility and strength on activity and selectivity. *Journal of Catalysis.* 2015. 329:195–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.013>.
- [227] J. Houzvicka, V. Ponec. Skeletal isomerisation of n-butene on phosphorus containing catalysts. *Applied Catalysis A: General.* 1996. 145(1-2):95–109. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00144-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00144-5).
- [228] B. Wichterlová, N. Žilková, E. Uvarova, J. Čejka, P. Sarv, C. Paganini, J. A. Lercher. Effect of Brønsted and Lewis sites in ferrierites on skeletal isomerization of n-butenes. *Applied Catalysis A: General.* 1999. 182(2):297–308. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00022-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00022-8).
- [229] J. Houzvicka, J. G. Nienhuis, V. PONEC. The role of the acid strength of the catalysts in the skeletal isomerisation of n-butene. *Applied Catalysis A: General.* 1998. 174(1-2):207–212. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00192-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00192-6).
- [230] A. Corma. Hydrogen transfer on USY zeolites during gas oil cracking: Influence of the adsorption characteristics of the zeolite catalysts. *Journal of Catalysis.* 1990. 122(2):230–239. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90277-Q](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90277-Q).
- [231] M. L. Ferreira, E. H. Rueda. Theoretical characterization of alumina and sulfated-alumina catalysts for n-butene isomerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2002. 178(1-2):147–160. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00288-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00288-6).
- [232] D. Jo, S. B. Hong, M. A. Camblor. Monomolecular Skeletal Isomerization of 1-Butene over Selective Zeolite Catalysts. *ACS Catal.* 2015. 5(4):2270–2274. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00195>.
- [233] M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnep, E. Benazzi, C. Travers. Skeletal Isomerization of n-Butenes. *Journal of Catalysis.* 1996. 158(2):551–560. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0053>.
- [234] J. Houžvička, O. Diefenbach, V. PONEC. The Role of Bimolecular Mechanism in the Skeletal Isomerisation of n-Butene to Isobutene. *Journal of Catalysis.* 1996. 164(2):288–300. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1996.0385>.
- [235] J. Houžvička, V. Ponec. Skeletal Isomerization of Butene: On the Role of the Bimolecular Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. 36(5):1424–1430. <https://doi.org/10.1021/ie960588b>.
- [236] P. Andy, N. S. Gnep, M. Guisnet, E. Benazzi, C. Travers. Skeletal Isomerization of n-Butenes. *Journal of Catalysis.* 1998. 173(2):322–332. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1945>.
- [237] Z. R. Finelli, C. A. Querini, N. S. Fígoli, R. A. Comelli. Skeletal isomerization of 1-butene on ferrierite: deactivation and regeneration conditions. *Applied Catalysis A: General.* 1999. 187(1):115–125. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00191-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00191-X).
- [238] M. Guisnet, L. Costa, F. R. Ribeiro. Prevention of zeolite deactivation by coking. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2009. 305(1-2):69–83. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.11.012>.

- [239] B. de Ménorval, P. Ayrault, N. S Gnep, M. Guisnet. n-Butene skeletal isomerization over HFER zeolites: Influence of Si/Al ratio and of carbonaceous deposits. *Applied Catalysis A: General*. 2006. 304:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.016>.
- [240] A. Malaika, P. Rechnia-Gorący, M. Kot, M. Kozłowski. Selective and efficient dimerization of isobutene over H_3PO_4 /activated carbon catalysts. *Catalysis Today*. 2018. 301:266–273. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.038>.
- [241] C. S Hsu, P. R Robinson. Gasoline Production and Blending. In: Hsu CS, Robinson PR (Ed) Springer Handbook of Petroleum Technology, Vol. 51. Springer International Publishing, Cham, pp. 551–587. 2017.
- [242] R.A. Meyers. 2004. Handbook of petroleum refining processes, 3. Aufl. McGraw-Hill's AccessEngineering. McGraw-Hill, New York.
- [243] M. A Ershov, D. A Potanin, S. V Tarazanov, T. MM Abdellatief, V. M Kapustin. Blending Characteristics of Isooctene, MTBE, and TAME as Gasoline Components. *Energy Fuels*. 2020. 34(3):2816–2823. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03914>.
- [244] M. Honkela. 2005. Dimerisation of isobutene on acidic ion-exchange resins. Helsinki, Univ. of Technology, Diss. Industrial chemistry publication series, Vol. 20. Univ. of Technology Laboratory of Industrial Chemistry, Espoo.
- [245] B. M Antunes, A. E Rodrigues, Z. Lin, I. Portugal, C. M Silva. Alkenes oligomerization with resin catalysts. *Fuel Processing Technology*. 2015. 138:86–99. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.031>.
- [246] B. M Goortani, A. Gaurav, A. Deshpande, F. TT Ng, G. L Rempel. Production of Isooctane from Isobutene: Energy Integration and Carbon Dioxide Abatement via Catalytic Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. 54(14):3570–3581. <https://doi.org/10.1021/ie5032056>.
- [247] G. Martino, B. Juguin, J. P Boitiaux. Catalysts And Processes for C4's Cuts Upgrading Successful Design of Catalysts Future Requirements and Development, Proceedings of the Worldwide Catalysis Seminars, July, 1988, on the Occasion of the 30th Anniversary of the Catalysis Society of Japan, Vol. 44. Elsevier, pp. 167–174. 1989.
- [248] J. D Taylor, M. M Jenni, M. W Peters. Dehydration of Fermented Isobutanol for the Production of Renewable Chemicals and Fuels. *Top Catal.* 2010. 53(15-18):1224–1230. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9567-8>.
- [249] T. R Krawietz, P. Lin, K. E Lotterhos, P. D Torres, D. H Barich, A. Clearfield, J. F Haw. Solid Phosphoric Acid Catalyst: A Multinuclear NMR and Theoretical Study. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. 120(33):8502–8511. <https://doi.org/10.1021/ja9813461>.
- [250] M. Marchionna, M. Di Girolamo, R. Patrini. Light olefins dimerization to high quality gasoline components. *Catalysis Today*. 2001. 65(2-4):397–403. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00587-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00587-3).
- [251] M. L Honkela, A. Root, M. Lindblad, A. OI Krause. Comparison of ion-exchange resin catalysts in the dimerisation of isobutene. *Applied Catalysis A: General*. 2005. 295(2):216–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.023>.
- [252] W. O Haag. Oligomerization of isobutylene on cation exchange resins. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1967. 63(73):140–147
- [253] K. Hauge, E. Bergene, D. Chen, G. R Fredriksen, A. Holmen. Oligomerization of isobutene over solid acid catalysts. *Catalysis Today*. 2005. 100(3-4):463–466. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.08.017>.
- [254] X. Guo, L. Guo, Y. Zeng, R. Kosol, X. Gao, Y. Yoneyama, G. Yang, N. Tsubaki. Catalytic oligomerization of isobutyl alcohol to jet fuels over dealuminated zeolite Beta. *Catalysis Today*. 2021. 368:196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.047>.

- [255] J. W Yoon, J. H Lee, J.-S. Chang, D. H Choo, S. J Lee, S. H Jhung. Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite. *Catalysis Communications*. 2007. 8(6):967–970. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.10.006>.
- [256] D. Lee, H. Kim, Y.-K. Park, J.-K. Jeon. Oligomerization of Butene Mixture over NiO/Mesoporous Aluminosilicate Catalyst. *Catalysts*. 2018. 8(10):456. <https://doi.org/10.3390/catal8100456>.
- [257] S. Liu, J. Shang, S. Zhang, B. Yang, Y. Deng. Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C4 feed. *Catalysis Today*. 2013. 200:41–48. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.023>.
- [258] L. Tong, L. Chen, Y. Ye, Z. Qi. Kinetic studies on the dimerization of isobutene with Ni/Al₂O₃ as a catalyst for reactive distillation process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2015. 23(3):520–527. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.03.004>.
- [259] A. Sarkar, D. Seth, F. TT Ng, G. L Rempel. Selective Oligomerization of Isobutene on Lewis Acid Catalyst: Kinetic Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. 53(49):18982–18992. <https://doi.org/10.1021/ie501173z>.
- [260] M. S Lylykangas, P. A Rautanen, A. OI Krause. Liquid-phase hydrogenation kinetics of isooctenes on Ni/Al₂O₃. *AIChE J.* 2003. 49(6):1508–1515. <https://doi.org/10.1002/aic.690490614>.
- [261] A. Sarkar, D. Seth, F. TT Ng, G. L Rempel. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of isooctenes on a Pd/γ-alumina catalyst. *AIChE J.* 2006. 52(3):1142–1156. <https://doi.org/10.1002/aic.10722>.
- [262] M. S Lylykangas, P. A Rautanen, A. OI Krause. Hydrogenation and Deactivation Kinetics in the Liquid-Phase Hydrogenation of Isooctenes on Pt/Al₂O₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. 43(7):1641–1648. <https://doi.org/10.1021/ie034055w>.
- [263] M. S Lylykangas, P. A Rautanen, A. I Krause. Liquid-phase hydrogenation kinetics of isooctenes on Co/SiO₂. *Applied Catalysis A: General*. 2004. 259(1):73–81. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.012>.
- [264] R.A. Meyers. 2004. *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Third Edition. McGraw-Hill, [Place of publication not identified].
- [265] M. Zhang, Y. Yu. Dehydration of Ethanol to Ethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. 52(28):9505–9514. <https://doi.org/10.1021/ie401157c>.
- [266] J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C. HF Peden, Y. Wang. Direct conversion of bio-ethanol to isobutene on nanosized Zn(x)Zr(y)O(z) mixed oxides with balanced acid-base sites. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. 133(29):11096–11099. <https://doi.org/10.1021/ja204235v>.
- [267] V. L Dagle, A. D Winkelman, N. R Jaegers, J. Saavedra-Lopez, J. Hu, M. H Engelhard, S. E Habas, S. A Akhade, L. Kovarik, V.-A. Glezakou, R. Rousseau, Y. Wang, R. A Dagle. Single-Step Conversion of Ethanol to n-Butene over Ag-ZrO₂/SiO₂ Catalysts. *ACS Catal.* 2020. 10(18):10602–10613. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02235>.
- [268] Z. Zhang, Y. Tian, L. Zhang, S. Hu, J. Xiang, Y. Wang, L. Xu, Q. Liu, S. Zhang, X. Hu. Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. 44(18):9291–9306. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.129>.
- [269] C. A Emeis. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1993. 141(2):347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>.
- [270] G. VS Seufitelli, R. Gustafson. Novel Ni-SIRAL Catalyst for Heterogeneous Ethylene Oligomerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. 61(12):4286–4299. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00052>.
- [271] A. Lange, K. Seipel, U. Dietrich, R. Papp. 2008. Verwendung von Isoalkangemischen zur Entstaubung bauchemischer Produkte C04B20/10(WO2008145738A1)

- [272] S. Peitz, F. Geilen, D. Maschmeyer, G. Stochinol. 2014. Oligomerisierung von C4-Strömen mit geringstem Gehalt an 1-Buten C07C 2/08(DE 10 2013 212 481 A1)
- [273] G. Emig, E. Klemm. 2017. Chemische Reaktionstechnik. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [274] S. A Tabak, F. J Krambeck, W. E Garwood. Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst. *AIChE J.* 1986. 32(9):1526–1531. <https://doi.org/10.1002/aic.690320913>.
- [275] H. Pines. 1981. The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions. Acid-Catalyzed Reactions. Elsevier, Academic Press, London.
- [276] F. P Lossing, G. P Semeluk. Free radicals by mass spectrometry. XLII Ionization potentials and ionic heats of formation for C₁—C₄ alkyl radicals. *Can. J. Chem.* 1970. 48(6):955–965. <https://doi.org/10.1139/v70-157>.
- [277] D. B Lukyanov. Reactivity of Propene, n-Butene, and Isobutene in the Hydrogen Transfer Steps of n-Hexane Cracking over Zeolites of Different Structure. *Journal of Catalysis.* 1994. 147(2):494–499. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1166>.
- [278] G. B Kistiakowsky, A. G Nickle. Ethane-ethylene and propane-propylene equilibria. *Discuss. Faraday Soc.* 1951. 10:175. <https://doi.org/10.1039/DF9511000175>.
- [279] G. B Kistiakowsky, J. R Ruhoff, H. A Smith, W. E Vaughan. Heats of Organic Reactions. II. Hydrogenation of Some Simpler Olefinic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society.* 1935. 57(5):876–882. <https://doi.org/10.1021/ja01308a025>.
- [280] M. FM Post, A. C Van't Hoog, J. K Minderhoud, S. T Sie. Diffusion limitations in fischer-tropsch catalysts. *AIChE J.* 1989. 35(7):1107–1114. <https://doi.org/10.1002/aic.690350706>.
- [281] F. Pöhlmann, C. Kern, S. Rößler, A. Jess. Accumulation of liquid hydrocarbons in catalyst pores during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Sci. Technol.* 2016. 6(17):6593–6604. <https://doi.org/10.1039/C6CY00941G>.
- [282] Methanol | Air Liquide Engineering & Construction. 2024. <https://engineering.airliquide.com/technologies/methanol>. Zugegriffen: 02. Januar 2024.
- [283] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catal.* 2015. 5(3):1922–1938. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007>.
- [284] Silyzer 300. The next paradigm of PEM electrolysis. <https://assets.siemens-energy.com/siemens/assets/api/uuid:a193b68f-7ab4-4536-abe2-c23e01d0b526/datasheet-silyzer300.pdf>. Zugegriffen: 02. Januar 2024.
- [285] BASF Catalysts | Refinery Map | BASF Catalysts. 2024. <https://catalysts.basf.com/basf-refinery-map>. Zugegriffen: 09. Januar 2024.
- [286] W. L Luyben. Control of a Train of Distillation Columns for the Separation of Natural Gas Liquid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. 52(31):10741–10753. <https://doi.org/10.1021/ie400869v>.
- [287] G. Towler, R.K. Sinnott. 2013. Chemical Engineering Design. Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, 2. Aufl. Academic Press, Oxford [etc.].
- [288] The Chemical Engineering Plant Cost Index. <https://www.chemengonline.com/pci-home>. Zugegriffen: 11. Januar 2024.
- [289] H. J Lang. Simplified approach to preliminary cost estimates. *Chemical Engineering.* 1948. 55(6):112–113
- [290] M. Holst, S. Aschenbrenner, T. Smolinka, C. Vogelstätter, G. Grimm. Cost forecast for low temperature electrolysis - technology driven bottom-up prognosis for PEM and alkaline water electrolysis systems. A cost analysis study on behalf of Clean Air Task Force. 2021.

- [291] J. Ruokonen, H. Nieminen, A. R Dahiru, A. Laari, T. Koironen, P. Laaksonen, A. Vuokila, M. Huuhtanen. Modelling and Cost Estimation for Conversion of Green Methanol to Renewable Liquid Transport Fuels via Olefin Oligomerisation. *Processes*. 2021. 9(6):1046. <https://doi.org/10.3390/pr9061046>.
- [292] Y.-H. Chen, W. Hsieh, H. Chang, C.-D. Ho. Design and economic analysis of industrial-scale methanol-to-olefins plants. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2022. 130:103893. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.040>.
- [293] L. Tao, J. N Markham, Z. Haq, M. J Bidy. Techno-economic analysis for upgrading the biomass-derived ethanol-to-jet blendstocks. *Green Chem*. 2017. 19(4):1082–1101. <https://doi.org/10.1039/c6gc02800d>.
- [294] E. CD Tan, L. J Snowden-Swan, M. Talmadge, A. Dutta, S. Jones, K. K Ramasamy, M. Gray, R. Dagle, A. Padmaperuma, M. Gerber, A. H Sahir, L. Tao, Y. Zhang. Comparative techno-economic analysis and process design for indirect liquefaction pathways to distillate-range fuels via biomass-derived oxygenated intermediates upgrading. *Biofuels Bioprod Bioref*. 2017. 11(1):41–66. <https://doi.org/10.1002/bbb.1710>.
- [295] Metal Spot Price - Nickel. <https://www.dailymetalprice.com/metalpricecharts.php?c=ni&u=oz&d=5>. Zugegriffen: 10. Dezember 2023.
- [296] U. Atikol, H. S Aybar. Estimation of water production cost in the feasibility analysis of RO systems. *Desalination*. 2005. 184(1-3):253–258. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.065>.
- [297] Methanol price trend and forecast - market overview. <https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/methanol-1>. Zugegriffen: 08. Januar 2024.
- [298] IRENA and Methanol Institute. 2021. Innovation outlook. Renewable methanol. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [299] S. Pratschner, F. Radosits, A. Ajanovic, F. Winter. Techno-economic assessment of a power-to-green methanol plant. *Journal of CO2 Utilization*. 2023. 75:102563. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102563>.
- [300] Spot Prices - Petroleum & other liquids. https://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pri_spt_s1_d.htm. Zugegriffen: 11. Januar 2024.
- [301] R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub. Gas Production, 2. Processes Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 214. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 38. 2000.
- [302] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, S. Fendt. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: a review. *Energy Environ. Sci.* 2020. 13(10):3207–3252. <https://doi.org/10.1039/D0EE01187H>.
- [303] A. Brinner, M. Schmidt, S. Schwarz, L. Wagener, U. Zuberbühler. Technologiebericht 4.1 Power-to-gas (Wasserstoff). 2018.
- [304] M. Pérez-Fortes, J. C Schöneberger, A. Boulamanti, E. Tzimas. Methanol synthesis using captured CO2 as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy*. 2016. 161:718–732. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.
- [305] M. Ouda, C. Hank, F. Nestler, M. Hadrich, J. Full, A. Schaadt, C. Hebling. Power-to-Methanol: Techno-Economical and Ecological Insights. In: Maus W (Ed) Zukünftige Kraftstoffe, Vol. 55. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 380–409. 2019.
- [306] D. Laudenschleger, H. Ruland, M. Muhler. Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al2O3 catalysts. *Nature communications*. 2020. 11(1):3898. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17631-5>.
- [307] G. Bozzano, F. Manenti. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. 56:71–105. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.001>.

- [308] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Ed.). VDI-Wärmeatlas. Mit 320 Tabellen, 11. Aufl. Springer Reference. Springer Vieweg, Berlin. 2013.
- [309] G.W. Fichtl, J.M. Anderson, M.J. McCall. 2015. Methods and systems for producing Jet-range hydrocarbons (US 2015/0376089 A1)
- [310] eFinig. 2024. <https://uop.honeywell.com/en/industry-solutions/renewable-fuels/efining>. Zugegriffen: 18. April 2024.
- [311] MTJet™ process | PRODUCTS | Process licensing | Topsoc. 2024. <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/process-licensing/mtjet-process>. Zugegriffen: 18. April 2024.
- [312] Nacero Utilizes TOPSOE's MTJet Technology for SAF. 2024. <https://nacero.co/press-releases/nacero-is-developing-a-world-scale-methanol-to-jet-fuel-complex-with-topsoe>. Zugegriffen: 18. April 2024.
- [313] P. Beato. 2023. Methanol to jet fuel (MTJ) process. US Patent (US 2023/0340335 A1)
- [314] S. Jablonski, W. Grzegorzczak, D. Taras. 2015. A method for obtaining biofuels using ethanol, or mixtures of alcohol as biofuel or biocomponent and biofuel or biocomponent for the preparation of motor fuels (EP 2 940 103 A1)
- [315] Profile: Bogumiłow Ethanol-To-Gasoline plant. 2020. <https://biorrefineria.blogspot.com/2017/11/profile-bogumilow-ethanol-to-gasoline-plant-ekobenz.html>. Zugegriffen: 30. Juli 2020.
- [316] M. Wright. Biomass to alcohol to jet/diesel. Naval Air Systems Comand (NAVAIR). 2012.
- [317] HCS Group GmbH. Sustainable Aviation Fuel (SAF) - Haltermann Carless. 2023. <https://www.haltermann-carless.com/de/sustainable-aviation-fuel-saf>. Zugegriffen: 07. Dezember 2023.
- [318] V. R Choudhary, L. K Doraiswamy. A Kinetic Model for the Isomerization of n-Butene to Isobutene. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1975. 14(3):227–235. <https://doi.org/10.1021/i260055a006>.
- [319] J. Seo, M. Youn, S. Park, I. Song. Effect of calcination temperature of mesoporous alumina xerogel (AX) supports on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/AX catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. 2008. 33(24):7427–7434. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.09.037>.
- [320] L. He, Y. Ren, B. Yue, S. CE Tsang, H. He. Tuning Metal–Support Interactions on Ni/Al₂O₃ Catalysts to Improve Catalytic Activity and Stability for Dry Reforming of Methane. Processes. 2021. 9(4):706. <https://doi.org/10.3390/pr9040706>.
- [321] V.V. Ranade, R.V. Chaudhari, P.R. Gunjal. 2011. Trickle bed reactors. Reactor engineering & applications. Elsevier, Oxford, UK.
- [322] Y. Khitev, I. I Ivanova, Y. Kolyagin, O. A Ponomareva. Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite. Applied Catalysis A: General. 2012. 441–442:124–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.010>.
- [323] M. Honkela, A. Krause. Kinetic Modeling of the Dimerization of Isobutene. Ind. Eng. Chem. Res. 2004. 43(13):3251–3260. <https://doi.org/10.1021/ie030842h>.
- [324] S. Wang, L. Zhang, W. Zhang, P. Wang, Z. Qin, W. Yan, M. Dong, J. Li, J. Wang, L. He, U. Olsbye, W. Fan. Selective Conversion of CO₂ into Propene and Butene. Chem. 2020. 6(12):3344–3363. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.09.025>.
- [325] F. Trippe, M. Fröhling, F. Schultmann, R. Stahl, E. Henrich, A. Dalai. Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer–Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production. Fuel Processing Technology. 2013. 106:577–586. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.029>.

-
- [326] M. Betz. Herstellung von benzinartigen Paraffinen aus Ethylen. 2025. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie (KIT). <https://doi.org/10.5445/IR/1000182911>

A Anhang I: Theorie und Methodik

A.1 Methanolsynthese

Methanol wird konventionell aus Synthesegas hergestellt. Das Synthesegas, bestehend aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wird großtechnisch durch Steam-Reforming von Erdgas oder über Kohle- bzw. Schwerölvergasung erzeugt [298].

Die Herstellung von Synthesegas aus biogenen Quellen erfolgt über Vergasung oder Fermentation. Die Vergasung ermöglicht die Umsetzung eines breiten Spektrums an Biomasse. Nebenprodukte aus der Biokraftstoffproduktion wie Glycerin bei Biodiesel sowie biogene Abfälle, wie ligninreiche Schwarzlauge aus der Papierindustrie, werden dabei thermo-chemisch zu Synthesegas umgewandelt. Die Vergasung bietet eine der wenigen Möglichkeiten Lignin, neben Cellulose und Hemicellulose ein Hauptbestandteil von Pflanzen, umzusetzen [178, 301].

Über die Vergasung entstehen bei unterstöchiometrischen Bedingungen (Luftzahlen $\lambda_L < 1$) teiloxidierte Moleküle wie CO und H₂. Die Konzentrationen der volloxidierten Stoffe CO₂ und H₂O sind dabei aufgrund des Sauerstoffmangels deutlich geringer als bei stöchiometrischen Verbrennungen. Durch Variation des Drucks, der Temperatur, der Luftzahl sowie des Vergasertyps und Vergasungsmediums lassen sich gezielt spezifische Synthesegas-Zusammensetzungen einstellen. Für weitere Informationen bezüglich der Bereitstellung von Synthesegas durch Vergasung von Biomasse sei auf Trippe et al. [178] verwiesen.

Neben Biomasse bieten Power-to-Gas-Verfahren die Möglichkeit der Synthesegaserzeugung [302]. Dazu wird erneuerbarer Strom in Elektrolysezellen zur Spaltung von Wasser genutzt, um den benötigten Wasserstoff bereitzustellen [303]. Als Kohlenstoffquelle sind hier CO₂ aus der Luft, gewonnen mittels Direct Air Capturing, oder biogene CO₂-Emissionen denkbar, wie sie z.B. bei der Biogasproduktion anfallen [303].

Das Methanol wird aus CO sowie aus CO₂ jeweils mit Wasserstoff gemäß der in Tabelle A 1 dargestellten Reaktionsgleichungen hergestellt. Als Nebenprodukt wird auch über CO Wasser gebildet. Des Weiteren kommt es zur Bildungen von Paraffinen, höhere Alkoholen und Estern in Konzentrationen von ppm [302].

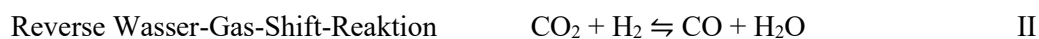
Tabelle A 1: Reaktionsgleichungen der Methanolsynthese aus Synthesegas.

Reaktion	Standardbildungsenthalpie
$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-90,6 kJ/mol
$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,4 kJ/mol

Das *Carbon Oxide Ratio (COR)* (Gleichung I) gibt das Verhältnis von CO₂ bezüglich des gesamt vorhandenen Kohlenstoffes im Feed an und ist so gering wie möglich zu halten [304].

$$\text{Carbon Oxide Ratio} \quad COR = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO} + x_{CO_2}} \quad \text{I}$$

Mit steigendem CO₂-Anteil steigen der Wasserstoffbedarf und die Wasserproduktion, welches als Katalysatorgift fungiert. Die Einstellung der optimalen Verhältnisse zwischen H₂, CO und CO₂ erfolgt über die Reverse-Wasser-Gas-Shift-Reaktion-Reaktion (RWGS) (Gleichung II). Dies ermöglicht hohe CO-Umsätze, um möglichst viel Kohlenstoff im Methanol zu binden. Optimal für die Methanolsynthese sind 2 Mol.% CO₂ um das Gleichgewicht zu den Produkten der Synthese zu verschieben. Ein höherer CO₂-Anteil wirkt sich negativ auf die Kinetik und damit auf die Produktausbeute aus [304, 305].



Da der Umsatz von CO und CO₂ zu Methanol unterschiedliche molare Verhältnisse bezüglich Wasserstoff erfordert, ist die Stöchiometriezahl (*SN*) über die Konzentrationen der beteiligten Gase gemäß Gleichung III definiert [304].

$$\text{Stoichiometric Number} \quad SN = \frac{x_{H_2} - x_{CO_2}}{x_{CO} + x_{CO_2}} \quad \text{III}$$

Diese muss für stöchiometrische Bedingungen mindestens $SN = 2$ betragen. Viele Prozesse laufen bei leicht erhöhtem Wasserstoffanteil ab, d.h. bei $SN = 2,02 - 2,1$ [302] mit dem Nebeneffekt erhöhter Raum-Zeit-Asbeuten des Katalysators. Werte unter $SN = 2$ sind zu vermeiden, um die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren [305].

Als Katalysator kommt eine Verbindung aus Kupfer- und Zinkoxid zum Einsatz [306, 307]. Der Reaktor wird bei 200 – 300 °C und 50 – 100 bar betrieben, um das Gleichgewicht zu Methanol zu verschieben [302]. Da es sich um eine exotherme Reaktion mit Volumenkontraktion handelt, sind niedrige Temperaturen und hohe Drücke für hohe Methanol-Ausbeuten von Vorteil. Des Weiteren werden bei diesen Bedingungen Nebenreaktionen und das Sintern des Katalysators vermieden. Höhere Temperaturen und Drücke wirken sich negativ auf die Wärmeabfuhr der exothermen Methanol-Synthese aus. Zur Kühlung des Rohrbündelreaktors werden die Rohre mit Wasser unter Reaktordruck umspült. Dabei erfolgt die Wärmeabfuhr durch das Verdampfen des Wassers. Die Verdampfungsenthalpie und damit die Kühlleistung sinkt jedoch, je näher die Reaktorbedingungen sich dem kritischen Punkt von Wasser annähern ($\Delta H_v = 0$ kJ/kg bei $T_{crit} = 373$ °C und $p_{crit} = 220$ bar [308]) [304].

Die Abwärme des Reaktors kann zur Vorwärmung des Feeds oder Bereitstellung der Wärme für die anschließende Destillation des Produktgemisches genutzt werden, wodurch der energetische Nutzungsgrad der Synthese steigt. Das durch die Synthese gebildete Wasser hat eine inhibierende Wirkung auf den Katalysator. Um den Wassergehalt gering zu halten, werden deshalb meist Umsätze von 20 – 50 % gefahren [302]. Anschließend erfolgt die Abtrennung des gebildeten Wassers vom

Methanol mittels Destillation. Durch Recycling der unreaktierten Gase sind Gesamtumsätze von über 90 % möglich. Die Recyclingrate ist über das Verhältnis des rückgeführten Stroms bezüglich des neu zugeführten Synthesegases definiert [305].

$$\text{Recyclingrate} \qquad Rr = \frac{\dot{n}_{\text{Recycle}}}{\dot{n}_{\text{Feed}}} \qquad \text{IV}$$

Um die Akkumulation von inerten Komponenten im Recyclestrom zu vermeiden, wird ein Teil des Stromes ausgeschleust. Je höher die Recyclingrate ist, desto geringer ist dieser Purgestrom [305].

A.2 Weitere MtJ/AtJ-Prozesse

Honeywell UOP

Bei Honeywell UOP sind verschiedene AtJ-Technologien verfügbar. So kommen bspw. Ethanol und Butanol als Edukt zum Einsatz. Bei Temperaturen von 210 – 240 °C und Drücken zwischen 45 – 60 bar erfolgt die Umsetzung an MTT-Zeolithen wie beispielsweise ZSM-23 [309]. Seit 2023 neu in deren Portfolio ist der eFinishing-Prozess für die Umwandlung von Methanol zu SAF, der eine Kombination der Ecofinishing- und Ethanol-to-Jet-Technologien darstellt [310]. Damit können gegenüber konventionellem Kerosin die Treibhausgasemissionen um bis zu 88 % reduziert werden. HIF Global hat bereits angekündigt mit dieser Technologie kommerziell zu nutzen, möchte bis 2030 die größte eSAF-Anlage der Welt bauen und 11.000 Barrel pro Tag an SAF produzieren [184].

Topsoe

Topsoe hat ebenfalls eine MtJet-Technologie [311] entwickelt, welche unter anderem mit NACERO in den USA großtechnisch realisiert werden soll [312]. Dieser Prozess umfasst einen MtO-Prozess sowie eine nachfolgende Oligomerisierung. Besonders ist in diesem Fall, dass der MtO-Prozess bei erhöhten Drücken von bis zu 25 bar betrieben wird und damit mit den nachfolgenden Prozessstufen auf einem vergleichbaren Druckniveau stattfinden kann [313]. Die Selektivität des MtO-Prozesses wird wie bei Niethammer et al. [18] durch Katalysatoren mit eindimensionaler Porenstruktur zu langkettigeren Olefine größer C₃ verschoben. Zudem wird die Hydrierung der Oligomere an Hydrierkatalysatoren wie bspw. NiW bei milden Bedingungen im selben Reaktor wie die Oligomerisierung durchgeführt [313]. Als Oligomerisierungskatalysator kommen dabei Y- oder ZSM-23-Zeolithe zum Einsatz.

Ekobenz

Der Prozess von Ekobenz wandelt Ethanol zu Jet-Fuel um. Als Katalysator kommen Zeolithe zum Einsatz, die bei $T = 240 - 350$ °C und $p < 50$ bar das Ethen oligomerisieren. Der Nachteil der Zeolithe liegt in der Bildung von Aromaten, die in diesem Prozess in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen bis zu einem Anteil von 37 % gebildet werden. Nach dem Reaktor werden die Produkte in Leichtsieder

($T_s < 210\text{ }^{\circ}\text{C}$) und eine aromatenreiche, schwersiedende Fraktion ($T_s > 210\text{ }^{\circ}\text{C}$) getrennt. In Abbildung A 1 ist das Fließbild des gesamten Prozesses dargestellt [314].

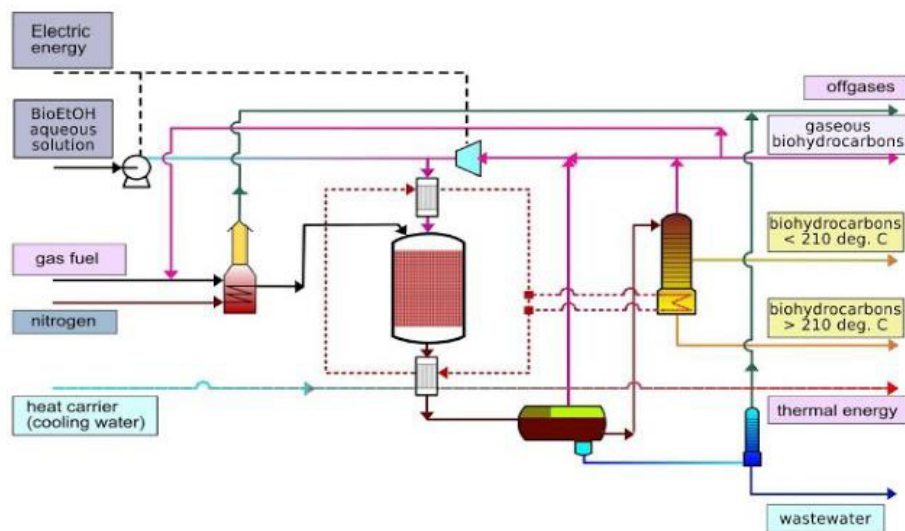


Abbildung A 1: Prozessfließbild des AtJ-Verfahrens von Ekobenz [315].

Cobalt Technologies

Das Verfahren basiert auf 1-Butanol. Deshalb lässt sich unter Kapitel 2.4.4 in Abbildung 2-11 eine ähnliche Produktverteilung wie bei dem Verfahren von Gevo erkennen. Entwickelt wurde das Verfahren in Zusammenarbeit mit NAVAIR, jedoch ging das Unternehmen 2015 pleite. Das Produkt entspricht der Norm für Jet-Fuel und bietet ausgehend von regenerativem Butanol die Möglichkeit der Einsparung von 70 % der Treibhausgase im Vergleich zu konventionellem Kerosin. Die Eigenschaften des Kraftstoffes sind in [316] angegeben und in [190] mit der Norm sowie weiteren regenerativen Treibstoffen verglichen.

Haltermann Carless

In Deutschland möchte Haltermann Carless (HCS Group) der erste kommerzielle Hersteller von nachhaltigem Kerosin werden und setzt dabei auf die ethanolbasierte Prozessroute. Diese umfasst dessen Dehydratisierung zu Ethen und anschließend die Ethen-Oligomerisierung mit abschließender Hydrierung und Destillation. Ab 2026 sollen 60.000 t an SAF pro Jahr hergestellt und bspw. mit der Lufthansa Group in den Verkehr gebracht werden [317]. Prozessparameter oder Produktzusammensetzungen bzw. -eigenschaften sind bisher nicht zugänglich. Da jedoch Ethen das Ausgangsmolekül für die Oligomerisierung darstellt, ist mit vergleichbaren Resultaten wie im Prozess von LanzaTech zu rechnen.

A.3 Isomerisierungsmechanismus von 1-Buten

In Abbildung A 2 ist der Reaktionsmechanismus der monomolekularen Isomerisierung von 1-Buten zu iso-Buten über Zwischenprodukte in Form von Carbeniumionen dargestellt. Für die Synthese von iso-Buten stellt dabei die Umlagerung einer Methylgruppe und damit die Bildung eines primären Carbeniumions aus einem sekundären einen entscheidenden Zwischenschritt dar.

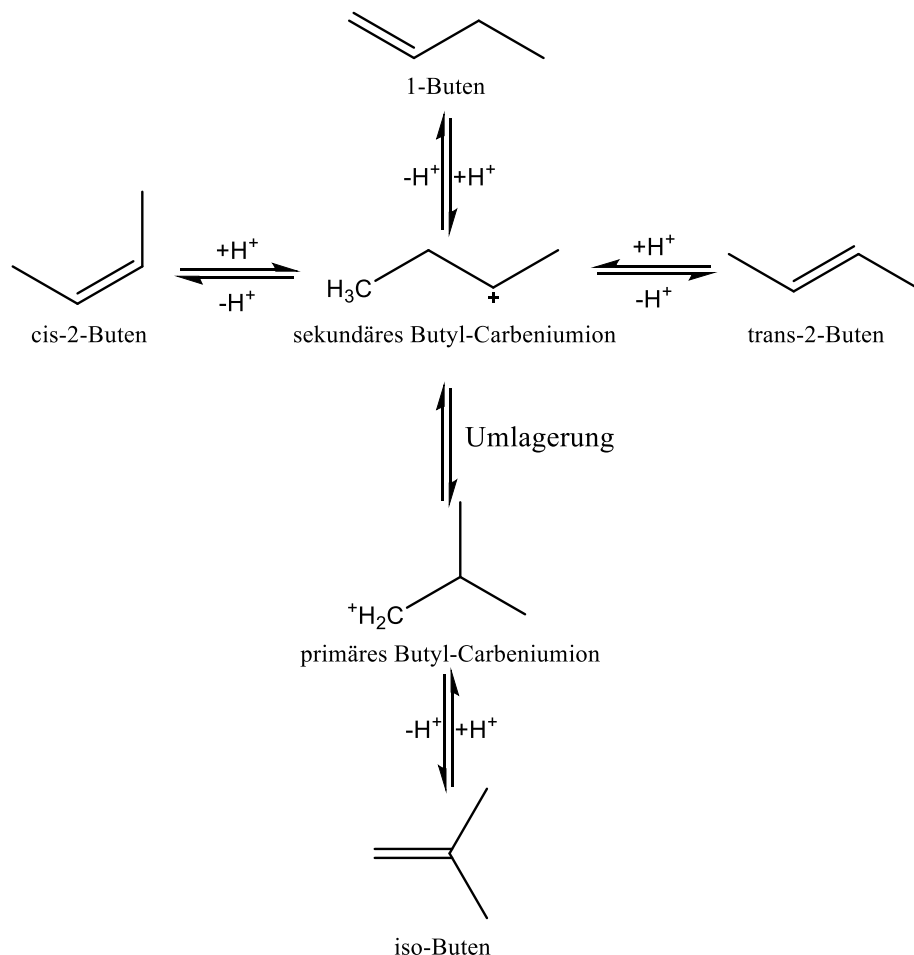


Abbildung A 2: Monomolekularer Mechanismus der 1-Buten-Isomerisierung nach [318].

A.4 Erweiterung der bestehenden Laboranlage um das Co-Feeding-System für Propen und Butene

In dieser Promotion wurde die Oligomerisierung von Olefinen der Kettenlänge $\text{C}_2\text{-C}_4$ untersucht. Dafür wurde die bestehende Laboranlage zur Oligomerisierung von Ethen um ein Co-Feed-System für Propen und Butene erweitert. Im Folgenden werden die Aspekte dargelegt, welche für den Umbau und dessen Umsetzung betrachtet wurden. Abbildung A 3 stellt das vereinfachte Fließbild der Co-Feed-Erweiterung bis zum Reaktor dar.

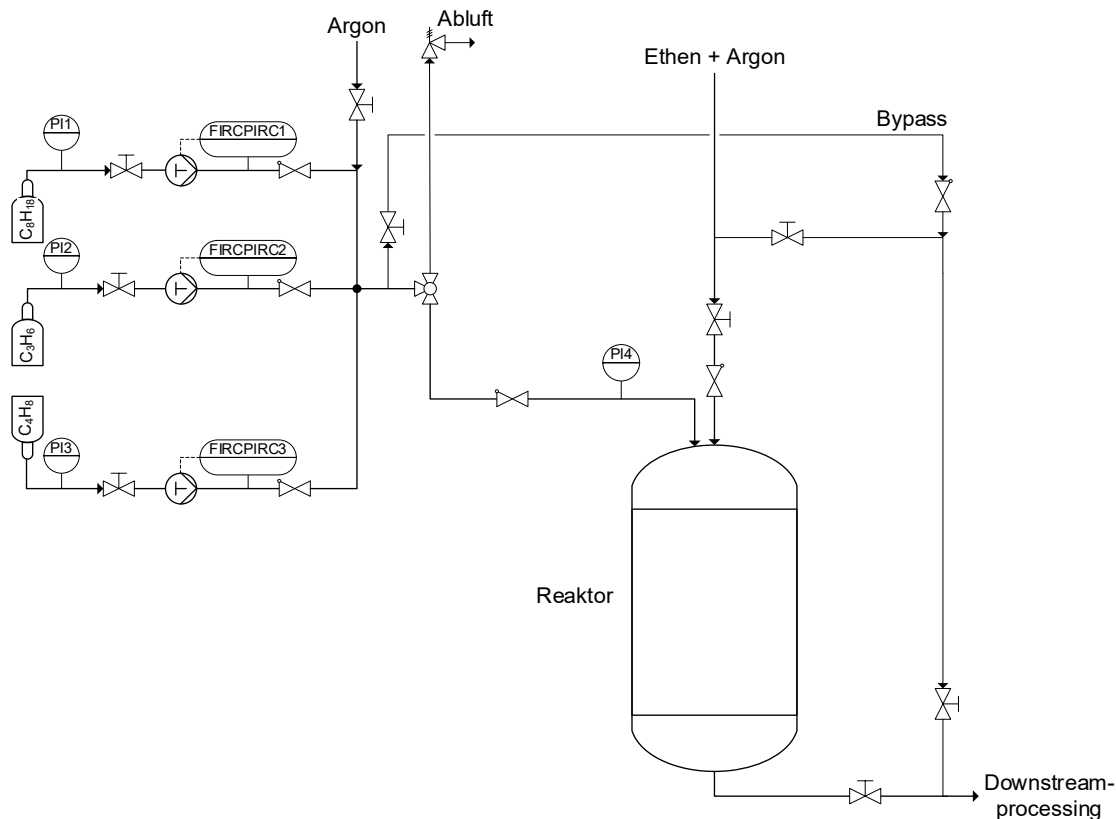


Abbildung A 3: Vereinfachtes Fließbild der Erweiterung um das Co-Feed-System bis zum Reaktor.

Die Zugabe von Ethen erfolgt über die bereits existierenden Rohrleitungen im gasförmigen Zustand und ist durch die Erweiterungen des Co-Feeding-Systems nicht beeinträchtigt. Die Zugabe der Flüssiggase im Reaktor wird durch eine 1/16“ Rohrleitung über die Zuleitung, über die ursprünglich axiale Temperaturprofile mit einem Thermoelement aufgezeichnet werden konnten, realisiert. An der Leitung ist zur Zentrierung im Reaktor eine Metallscheibe angeschweißt, durch die das Flüssiggas zentriert eingeleitet wird. Argon und Ethen durchströmen diese Scheibe durch kreisförmig, um die zentrale Flüssigdosierung symmetrisch angeordnete Öffnungen.

Um Kavitation an den Pumpen zu vermeiden werden sämtliche Feedleitungen der Flüssiggase gekühlt ($T_{\text{Kühlmittel}} = -5\text{ °C}$). Die Leitungen nach den Pumpen zum Reaktor sind ebenfalls gekühlt und isoliert, um Wärmeeinträge wie beispielsweise durch die Abwärme der Elektronik der mini-Cori-Flows abzufangen und die Olefine im flüssigen Zustand in den Reaktor zu fördern. Dennoch liegt eine Gasphasenreaktion im Reaktor vor, da in der Einlaufstrecke des Reaktors die Flüssiggase vorgewärmt werden und vor dem Katalysatorbett verdampfen.

Zur sicherheitstechnischen Absicherung der Anlage wurde eine Gaswarnanlage eingebaut. Diese wird von der Firma ExTox bereitgestellt und besteht aus einer Gaswarnzentrale mit 2 Gassensoren. Ein Sensor ist direkt unterhalb der Flüssiggasförderung (Pumpen und MFCs) angebracht, um Leckagen dort schnellst möglich zu erfassen. Der zweite ist gegenüberliegend nahe des Bodens der Anlage platziert, um eine Ansammlung von Flüssiggas dort zu detektieren. Die Gaswarnzentrale ist mit dem

Prozessleitsystem verbunden und löst im Notfall einen Notaus der Flüssiggasförderung und der ganzen Anlage aus. Dadurch wird vermieden, dass weiteres Flüssiggas ausströmt und zudem optisch und akustisch vor Gefahr gewarnt. Eine Anpassung der Steuerungssoftware Labvision wurden durchgeführt, um die Regelung des Co-Feedings darüber zu ermöglichen. Sicherheitsabschaltungen und Alarme wurden programmiert sowie das Fließbild der Anlage angepasst (vgl. Kapitel 3.1).

Da die Flüssiggase bei deren jeweiligem Dampfdruck in den Gasflaschen vorliegen und Kavitation an den HPLC-Pumpen zu vermeiden ist, wurde der Druckverlust für das kopfüber-positionierte Buten berechnet. Der Innendurchmesser der 1/16“- Leitung beträgt 1 mm, die dynamische Viskosität bei 20 °C wurden aus dem VDI-Wärmeatlas [308] berechnet. Die Umrechnung in die kinematische Viskosität erfolgt über Gleichung V, wobei unter der Annahme von inkompressiblen Flüssigkeiten die Dichte als konstant zu betrachten ist. Für die Abschätzung wurde der Massenstrom auf 1 g/min festgelegt. Daraus resultiert mit der Olefindichte und der berechneten Rohrquerschnittsfläche aus Gleichung VII eine Strömungsgeschwindigkeit im Rohr von 0,033 m/s. Die Reynoldszahl (Gleichung VIII) liegt mit 153,12 im laminaren Bereich, weshalb der Druckverlust nach Stokes über Gleichung IX berechnet werden kann. Für die Länge zwischen Gasflasche und Pumpeneingang wurden 0,5 m angenommen. Der Rohrreibungskoeffizient darin ergibt sich aus Gleichung X und beträgt $\lambda_R = 0,42$.

Kinematische Viskosität	$\vartheta_i = \frac{\eta_i}{\rho_i}$	V
Strömungsgeschwindigkeit	$v_m = \frac{\dot{V}}{A_{i,Rohr}}$	VI
Rohrfläche	$A_{i,Rohr} = \frac{\pi}{4} d_i^2$	VII
Reynoldszahl	$Re = \frac{v_m d_i}{\vartheta}$	VIII
Druckverlust nach Stokes	$\Delta p_v = \lambda \frac{L}{d_i} \frac{\rho}{2} v_m^2$	IX
Rohrreibungskoeffizient	$\lambda_R = \frac{64}{Re}$	X

Der Druckverlust für die Rohrleitung zur Pumpe beträgt 6,68 Pa bzw. 0,0668 mbar. Aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit und der kurzen Strecke ohne viele Krümmungen der Rohre ist dieser zu vernachlässigen, sodass ein Übergang in die Gasphase und damit Kavitation in der Pumpe, auch aufgrund des vorteiligen geodätischen Druckes durch die Anordnung der Pumpe unterhalb der Gasflasche auszuschließen ist. In der Praxis hat sich dies ebenfalls bewahrheitet.

Der Einbau eines statischen Mischers zur gleichmäßigen Mischung der Flüssiggase wurde abgewägt. Da die zugeführten Kohlenwasserstoffe gut ineinander löslich sind, sich gut miteinander mischen lassen und zudem durch die Eindüsung von Ethen und Argon im Reaktor zusätzlich eine Durchmischung erzeugt wird, wurde der Einbau eines statischen Mischers verworfen.

A.5 Prüfgase für die Kalibrierung des online-GC

In der nachfolgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen der Prüfgase zur Kalibrierung des online-GC angegeben. Die Werte entsprechen den Istwerten und wurden vom Lieferant Air Liquide angegeben.

Tabelle A 2: Zusammensetzung der Prüfgase des online-GC.

Bestandteile	Prüfgas 1 [Vol.%]	Prüfgas 2 [Vol.%]
Argon	20,24 ± 0,4	Rest
1-Buten	5,02 ± 0,1	3,841 ± 0,077
Cis-Buten	4,968 ± 0,099	1,945 ± 0,039
Trans-Buten	9,57 ± 0,19	3,885 ± 0,078
Ethen	Rest	10,11 ± 0,20
Propen		0,985 ± 0,020

A.6 TPR des Katalysators 40/2Ni

Für den Katalysator 40/2Ni wurde eine TPR-Analyse durchgeführt, um Informationen über die vorhandenen Nickelspezies zu erhalten. Dazu wurde der Katalysator von Raumtemperatur bis auf 850 °C mit einer Heizrate von 5 K/min erhitzt. Wasserstoff wurde dabei zusammen mit Argon in einem Anteil von 10 Vol.% zugeführt, während der Gesamtvolumenstrom 30 ml/min beträgt. Das TPR-Profil (Abbildung A 4) zeigt ein großes, breites TCD-Signal bei $T = 690$ °C. Dieser Peak weist auf Ni^{2+} -Ionen hin, die in ein Aluminat-Netzwerk (NiAl_2O_4) eingebettet sind und eine spinellartige Phase aufweisen [319, 320]. Geringe Anteile an NiO sind auf die Signale bei $T = 255$ °C zurückzuführen, welche jedoch nur schwach mit dem Trägermaterial wechselwirken.

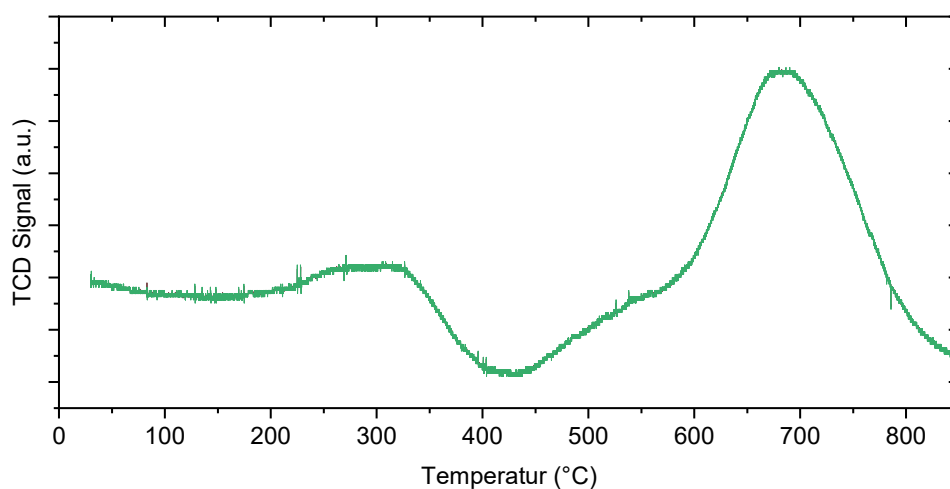


Abbildung A 4: H_2 -TPR-Profil des Katalysators 40/2Ni.

B Anhang II: Weitere

Oligomerisierungsexperimente

B.1 Homo-Oligomerisierung

B.1.1 Propenoligomerisierung

Einfluss des Nickelgehalts

In der nachfolgenden Abbildung B 1 ist die Produktverteilung für die Katalysatoren 20/0Ni und 70/0Ni sowie die jeweils mit 2 Gew.% beladenen Katalysatoren 20/2Ni und 70/2Ni dargestellt. Analog zu den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Katalysatoren 40/0Ni bzw. 40/2Ni ist mit 2 Gew.% Nickel auf 70/2Ni der Unterschied zum nickelfreien Katalysator 70/0Ni eher gering, während der Umsatz an Propen ansteigt (vgl. Tabelle B 1). Hingegen ist bei 20/2Ni der Einfluss der Nickelbeladung deutlich zu erkennen. Der C₉-Anteil steigt von 40 % auf ca. 55 % und der Anteil an C₁₃⁺-Oligomeren wird annähernd halbiert. Diese Verschiebung zu kürzeren Kettenlängen spiegelt sich ebenfalls in der gestiegenen Selektivität zu Benzin wider.

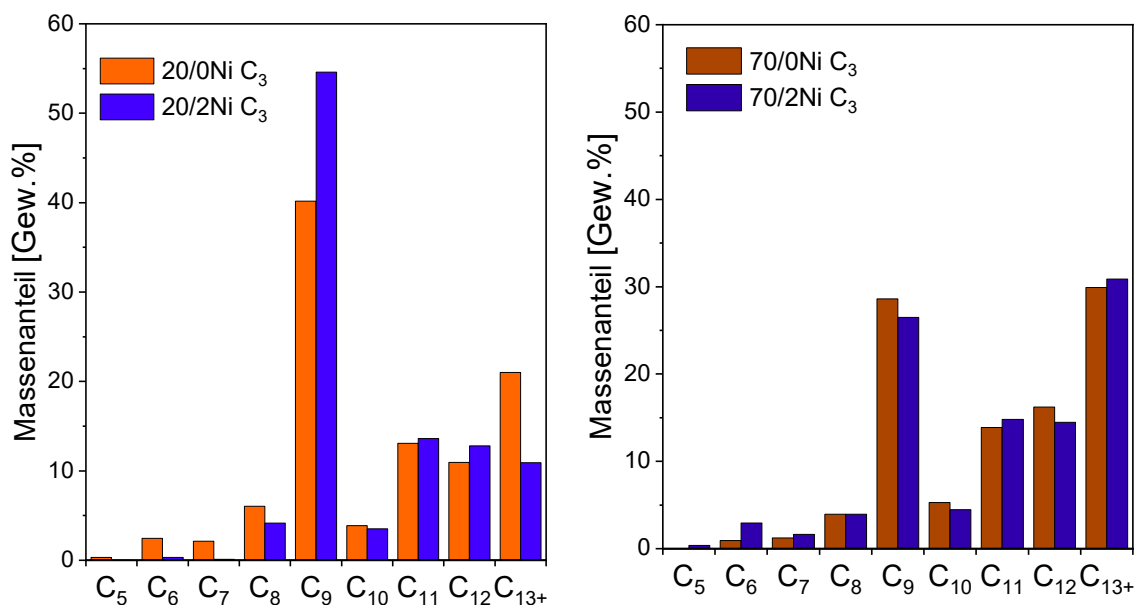


Abbildung B 1: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung an 20/0Ni und 20/2Ni (links) sowie 70/0Ni und 70/2Ni (rechts) ($WHSV_{20/0Ni+20/2Ni} = 8 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni+70/2Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Der Unterschied zwischen den verschiedenen Trägermaterialien lässt sich darauf zurückführen, dass 20/0Ni das eingesetzte Trägermaterial mit der geringsten Dichte an BSZ ist und diese durch die Nickelbeladung relativ betrachtet am stärksten abnimmt. Zudem zeigt sich, dass an diesem Katalysator bei einer kurzen Verweilzeit im Reaktor ($WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$) der Umsatz durch die Nickelbeladung halbiert wird und das Dimer C_6 im Produkt mit weniger als 1 Gew.% vorliegt. Damit wird bestätigt, dass die konsekutive Oligomerisierung von C_6 -Oligomeren mit Propen zu C_9 -Oligomeren auch an Nickelzentren abläuft. Zudem handelt es sich dabei bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen um einen schnelleren Reaktionsschritt als bei der Bildung der Hexene über die Propendimerisierung.

Tabelle B 1: Propenumsätze und Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der nickelfreien (20/0Ni und 70/0Ni) sowie nickelbeladenen Katalysatoren 20/2Ni und 70/2Ni ($WHSV_{20/0Ni+20/2Ni} = 8 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni+70/2Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$
20/0Ni	15,1	55,0	89,1
20/2Ni	7,3	62,7	95,4
70/0Ni	64,4	40,0	93,9
70/2Ni	89,7	39,9	91,1

Einfluss der Druckvariation

In Abbildung B 2 sind die Produktverteilung der Propenoligomerisierung an den Katalysatoren 70/0Ni und 20/2Ni bei 16 bzw. 32 bar ergänzend zu den Experimenten aus Kapitel 4.2.1 dargestellt. Es zeigt sich hier ebenfalls, dass bei höherem Druck das Produktspektrum zu längeren Kettenlängen verschoben wird.

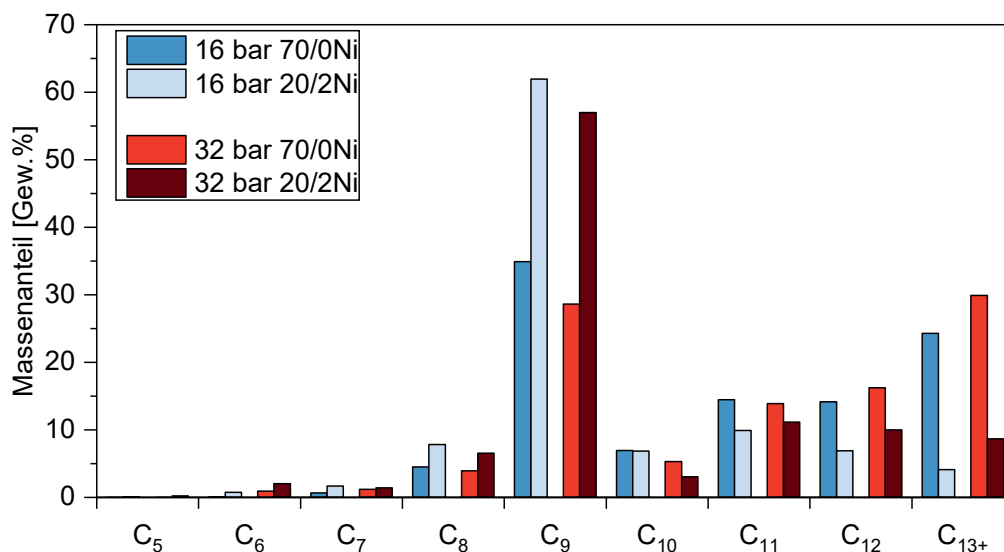


Abbildung B 2: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung mit 70/0Ni und 20/2Ni ($WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{20/2Ni} = 2 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 16 \text{ bzw. } 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 20 \text{ bzw. } 40 \text{ bar}$).

In Tabelle B 2 sind die zugehörigen Propenumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten aufgelistet. Dabei zeigt sich nochmals die Verschiebung zu langkettigen Oligomeren durch den Rückgang der Benzinselektivität an beiden Katalysatoren bei erhöhtem Druck.

Tabelle B 2: Propenumsätze und Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der Propenoligomerisierung mit 70/0Ni und 20/2Ni ($WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{20/2Ni} = 2 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 16$ bzw. 32 bar, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).

Katalysator	p [bar]	X_{Propen} [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]
70/0Ni	16	15,9	47,1	94,8
	32	64,5	40,0	93,9
20/2Ni	16	22,4	79,2	89,8
	32	21,6	70,2	89,8

In Ergänzung zu Kapitel 4.2.1 sind in Abbildung B 3 die Reaktionsgeschwindigkeiten der Propenoligomerisierung für die Katalysatoren 40/0Ni und 40/2Ni bei 16 bzw. 32 bar dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass der nickel-beladenen Katalysator 40/2Ni bei 16 bar eine geringere Reaktionsrate als der nickel-freie Katalysator 40/0Ni vorweist. Dieses Phänomen dreht sich bei 32 bar um, da dabei der nickel-katalysierte Reaktionsmechanismus an Einfluss gewinnt.

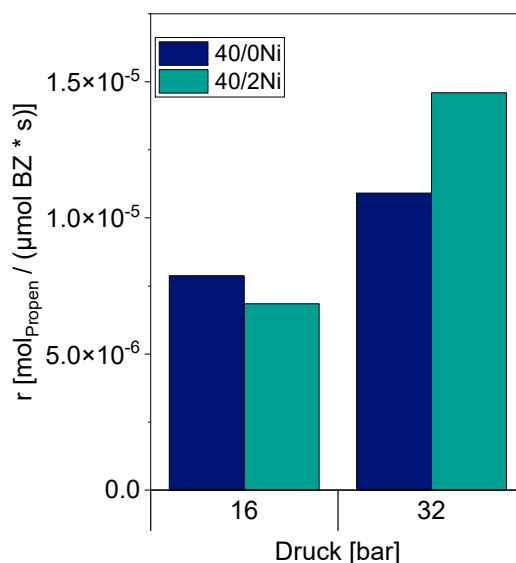


Abbildung B 3: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit von Propen an den Katalysatoren 40/0Ni und 40/2Ni bei $p_{\text{Buten}} = 16$ und 32 bar ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).

B.1.2 Einfluss der Flüssigkeitsbildung in den Katalysatorporen

Um den Einfluss gebildeter flüssiger Olefine im Reaktor zu untersuchen, wurden mit dem Katalysator 40/0Ni Experimente zur Propenoligomerisierung im Rieselbett mit zusätzlicher Zufuhr von iso-Octan durchgeführt. Für die Auslegung des Rieselbetts wurde die Menge an iso-Octan auf Basis von Abbildung B 4 aus [321] über den vorliegenden Gasfluss bestimmt. Die Berechnung wird anhand der

Modelle „Bench-Scale Reactor“ und „Micro-Reactor“ durchgeführt. Daraus ergibt sich für den Betrieb im Rieselbett bei $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$ ein Volumenstrom an iso-Octan von 0,5 ml/min.

Parameters/Reactor scale	Commercial-Scale Reactor	Pilot-Scale Reactor	Bench-Scale Reactor	Micro-Reactor
Liquid flow rates ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$)	2.5–25	0.8–6	0.08–0.25	0.03–0.09
Gas flow rates ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$)	0.4–4	0.01–1	0.01–0.08	0.0001–0.05
Wetting efficiency	0.6–1	0.4–0.9	0.1–0.7	0.8–1
Liquid holdup	0.16–0.25	0.1–0.2	0.05–0.14	0.15–0.25
Gas–liquid mass transfer rates (s^{-1})	0.08–0.14		0.02–0.08	3–7
Liquid–solid mass transfer rates (s^{-1})	0.1–0.3		0.9–1.4	–
Length of bed (m)	16	1–4	0.3–1	0.008–0.5

Abbildung B 4: Auslegung von Rieselbettreaktoren verschiedener Größenordnungen [321].

In Abbildung B 5 ist der Propenumsatz im Rieselbettbetrieb über der ToS dargestellt. Dabei ist ein stetiger Rückgang des Umsatzes zu verzeichnen. Mit steigendem Anteil an Flüssigkeit wird der Katalysator mehr und mehr benetzt bzw. dessen Poren gefüllt. Dies hat zur Folge, dass eine flüssige Diffusionsbarriere für die Edukte entsteht und diese diffusiv gehemmt werden, aktive Zentren auf dem Katalysator zu erreichen.

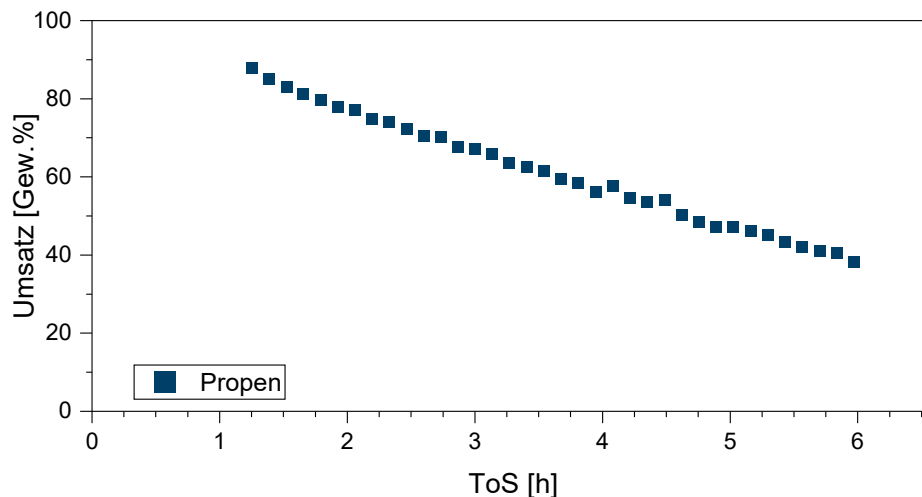


Abbildung B 5: Propenumsatz im Rieselbett mit $\dot{V}_{\text{iso-Octan}} = 0,5 \text{ ml/min}$ über ToS (40/0Ni, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Ist diese Schwelle zu hoch und die Katalysatorporen sind vollständig mit iso-Octan aufgrund zu hoher Dosierung gefüllt, findet annähernd kein Umsatz des Ethens mehr statt. Bei einer Dosierung von 0,5 ml/min und weniger, ist die Hemmung ausreichend gering, damit das Ethen umgesetzt wird. Im Produktspektrum der Flüssigphase fällt auf, dass sich im Vergleich zu einem typischen

Oligomerisierungsexperiment mit Propen die Verteilung hin zu kürzeren Molekülen verschiebt (vgl. Abbildung B 6). Dies ist zum einen ebenfalls auf die diffusive Hemmung zurückzuführen, andererseits ist durch das iso-Octan ein Lösungsmittel im Reaktor vorhanden, wodurch die Verweilzeit des Propens und auch der Zwischenprodukte auf dem Katalysator reduziert und damit eine weitere Oligomerisierung zu höheren Olefinen verhindert wird. Dies wird auch anhand der erhöhten Anteile des Dimers C_6 ersichtlich, dessen Anteil im Rieselbettversuch um ein Vielfaches höher ist als im Standardexperiment ohne iso-Octan.

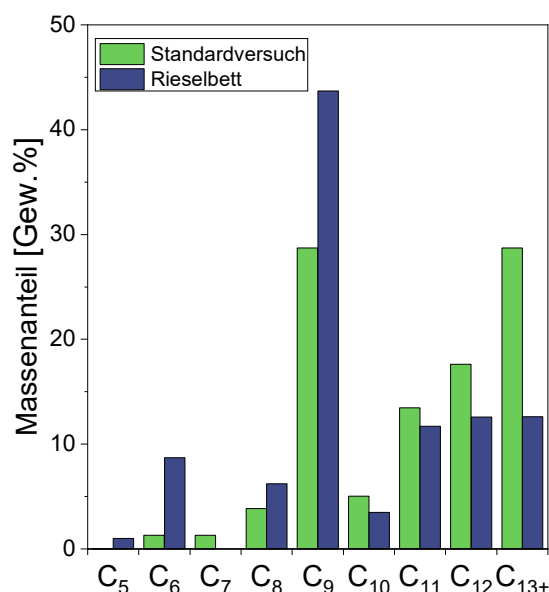


Abbildung B 6: Produktverteilung der Propenoligomerisierung eines Standardversuches ohne iso-Octan sowie im Rieselbett mit $\dot{V}_{\text{iso-Octan}} = 0,5 \text{ ml/min}$ (40/0Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Für weitere Versuche ergibt sich daraus die Erkenntnis, dass durch die Zugabe von inerten Flüssigkeiten das Produktspektrum zu kurzkettigeren Molekülen verschoben werden kann. Dadurch kann beispielsweise der Anteil an Kohlenwasserstoffen im Kerosin- und Diesebereich reduziert und die Selektivität zur Benzinfraktion erhöht werden. Für die Prozessoptimierung ergibt sich folglich ein größerer Spielraum zur Einstellung der gewünschten Produktfraktion des Verfahrens.

B.1.3 1-Butenoligomerisierung

In Abbildung B 7 sind die Oligomerverteilungen der 1-Butenoligomerisierung für verschiedene Verweilzeiten dargestellt. Mit zunehmender $WHSV$ verschiebt sich das Produktspektrum zu kürzeren Kettenlängen, wie anhand der C_8 -Fraktion ersichtlich wird.

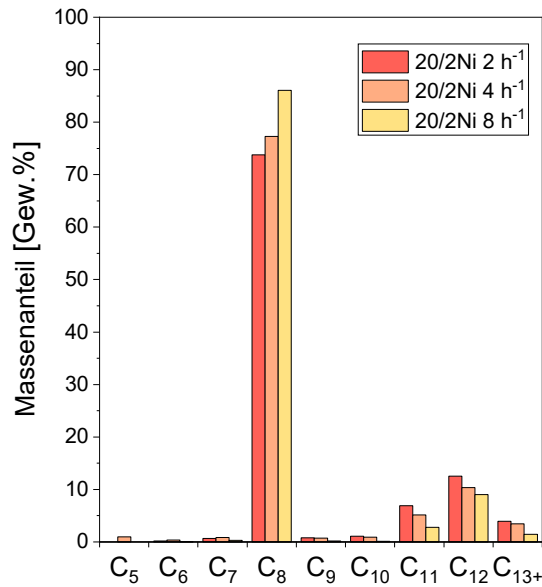


Abbildung B 7: Produktverteilungen der 1-Butenoligomerisierungen an 20/2Ni für variierende *WHSV* ($T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

In Tabelle B 3 sind die zugehörigen Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und der Isoindex der C₈-Fraktion dargestellt. Wie zu erwarten, steigt die Benzinselektivität mit zunehmender *WHSV*, während der Buten-Umsatz sinkt. Auf den Verzweigungsgrad hat die *WHSV*-Variation nur geringfügige Auswirkungen.

Tabelle B 3: 1-Butenumsätze, Isoindex und Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende *WHSV* (Katalysator 20/2Ni, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).

<i>WHSV</i> [h ⁻¹]	$X_{\text{1-Buten}}$ [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]	$I_{\text{iso C}_8}$
2	66,2	76,5	25,3	1,77
4	48,4	81,0	20,6	1,69
8	27,5	86,7	13,6	1,71

B.1.4 Synthese von iso-Buten aus Ethen

Die Umsetzung von iso-Buten zu hochverzweigten Kohlenwasserstoffen für Otto-Kraftstoffe und Luftfahrtsanwendungen wurde in Kapitel 2.4.5 bereits dargestellt. Experimentell wurden in dieser Arbeit zudem die ersten beiden Prozessschritte des Verfahrens, die Dimerisierung von Ethen zu Butenen und deren Isomerisierung zu iso-Buten ebenfalls in der Laboranlage zur Co-Oligomerisierung untersucht. Unter anderem wurde dabei betrachtet, wie sich die Isomerisierung von Butenen bei vergleichbaren Drücken wie die Dimerisierung von Ethen verhält um eine prozesstechnisch einfachere Kopplung der beiden Teilschritte zu untersuchen. Die Erkenntnisse daraus werden im Folgenden erläutert und mittels einer Prozesssimulation der Wirkungsgrad des gesamten Verfahrens von Ethen zu iso-Octan bestimmt.

Dimerisierung von Ethen

Die Experimente zur Dimerisierung von Ethen zu Butenen wurde jeweils mit 5 g eines H-ZSM-5-Katalysators mit 2 Gew.% Nickel bei 10 und 20 bar durchgeführt. Die untersuchten Reaktionstemperaturen sind 150 °C, 175 °C und 200 °C, wobei die *WHSV* mit 2 h⁻¹ konstant gehalten wird. Als Feed wird ein Gemisch aus 90 Vol.% Ethen und 10 Vol.% Argon eingesetzt.

Der Vergleich der Produktspektren der Dimerisierungen von Ethen in Abbildung B 8 bei Temperaturen von 175 °C und 200 °C und einem Druck von 10 bar zeigen, dass bei 200 °C der höchste Buten-Produktanteil erzielt wird. Außerdem entstehen bei diesem Versuch weniger Nebenprodukte als 175 °C. Der Vergleich des Produktspektrums bei einem Druck von 20 bar zeigt, dass bei 175 °C nur Buten-Produkte und Kohlenstoff-Ablagerungen gebildet werden. Durch die Temperaturerhöhung um 25 K sinkt der Buten-Produktanteil um etwa 4 Gew.-%_p und es entstehen weitere Nebenprodukte im Form längerer Oligomere.

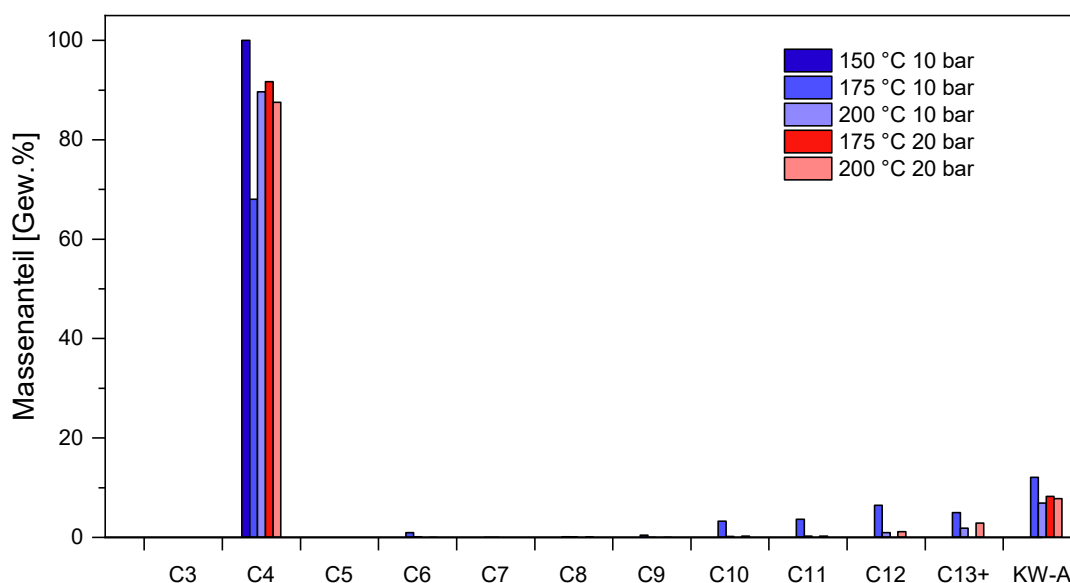


Abbildung B 8: Vergleich der Produktverteilungen der Ethen-Dimerisierung bei variierenden Temperaturen und Drücken (Ni-HZSM-5, *WHSV* = 2 h⁻¹).

Für die Potentialabschätzung wird der Prozess bei einem Prozessdruck von 10 bar und einer Temperatur von 200 °C ausgewählt. Dort wird der höchste Ethen-Umsatz und die höchste Buten-Selektivität beobachtet. Des Weiteren stellt sich das Gleichgewicht der stationären Phase schneller ein. Bei 20 bar fällt die Wahl auf den Prozess bei einer Temperatur von 175 °C. Da keine Nebenprodukte entstehen, wird in dieser Versuchsreihe insgesamt ein höherer Buten-Produktanteil erreicht. Somit verringert sich die Anzahl der abzutrennenden Fraktionen für einen industriellen Prozess, wodurch nur noch Buten von Ethen getrennt werden muss.

Isomerisierung zu iso-Buten

Für die Isomerisierungsversuche wurden immer 5 g frischer Ferrierit-Katalysator eingesetzt. Die Prozessbedingungen wurden dabei bei 200 und 300 °C sowie 10 und 20 bar Gesamtdruck und Butenpartialdrücken von 1,5 und 5 bar variiert. Da im Patent EP0501577A1 [216] für die Isomerisierung ein Temperaturbereich von 150 - 450 °C und ein Druckbereich von 0,5 - 25 bar angegeben ist, sind die Versuche in diesem Betriebsfenster der Dimerisierung untersucht worden.

Aus den Isomerisierungsexperimenten mit einer Temperatur von 200 °C und unterschiedlichen Gesamtdrücken sowie Buten-Partialdrücken (vgl. Abbildung B 9) wird deutlich, dass eine Isomerisierung bei dieser Temperatur nicht effizient abläuft. Die Butenumsätze liegen in allen Versuchen unterhalb von 10 %. Bei beiden Versuchen mit 1,5 bar Butenpartialdruck wird zudem gar kein iso-Buten hergestellt und bei 5 bar beläuft sich der iso-Buten-Massenanteil der Produktverteilung lediglich auf 10,5 Gew.%. Es wird zudem ersichtlich, dass sich viele Nebenprodukte, vor allem Dimere, Trimere und Tetramere, bilden. Dies ist auf den fehlenden Crackmechanismus zurückzuführen, der bei einer bimolekularen Isomerisierung normalerweise als letzter Zwischenschritt stattfindet. Zusätzlich entstehen bei den Isomerisierungsversuchen bei 200 °C viele Kohlenwasserstoff-Ablagerungen (kurz KW-A). Nach Khitev et al. [322] ist die Erreichbarkeit aller Säurestellen in den Mikroporen bei Temperaturen von 300 °C besser gewährleistet. Bei geringeren Temperaturen werden nur die Säurestellen, die sich an der Außenoberfläche befinden, erreicht. Bei 200 °C sind somit nicht genügend Säurestellen erreichbar, um die Zwischenprodukte in iso-Buten zu cracken. Daher wird die Reaktionstemperatur auf 300 °C erhöht, um die Erreichbarkeit der Säurestellen zu verbessern.

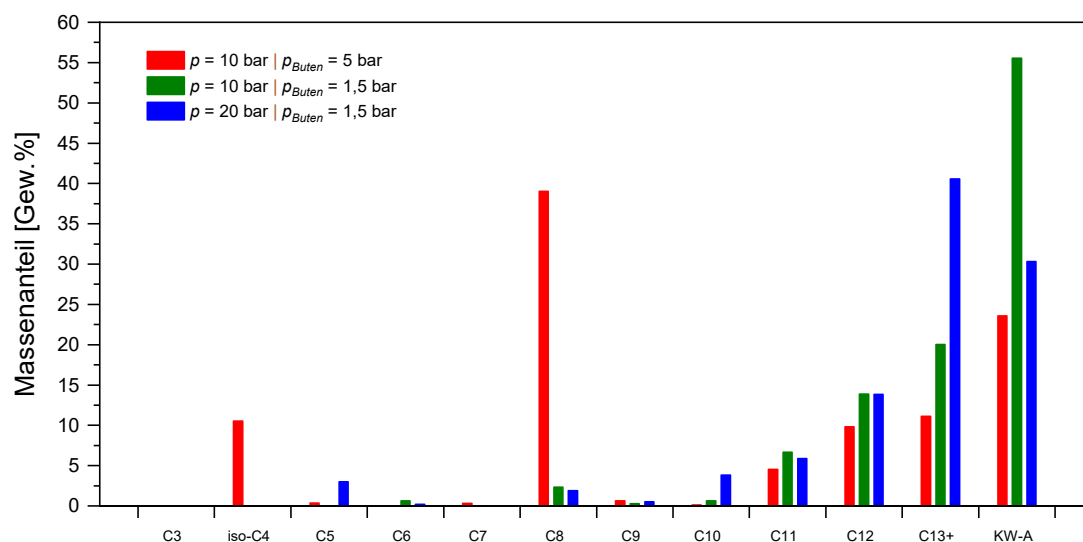


Abbildung B 9: Vergleich der Produktverteilungen der Buten-Isomerisierung an einem Ferrierit-Katalysator bei $T = 200 \text{ °C}$ und variierenden Butenpartial- sowie Gesamtdrücken ($WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).

Bei den Laborversuchen mit einer Temperatur von 300 °C ist zu erkennen, dass die iso-Buten-Selektivität im Vergleich zu den vorherigen Versuchen mit 20 °C gesteigert wird (vgl. Abbildung B 10). Mit einem Gesamtdruck von 10 bar wird in der stationären Phase ein Umsatz von 47 Mol.% sowie eine

iso-Buten-Selektivität von 26,6 Mol.% erzielt. Der Laborversuch bei 20 bar ergibt in der stationären Phase einen Buten-Umsatz von 67,6 Mol.%. Die iso-Buten-Selektivität beläuft sich auf 16,8 Mol.%. Die Erhöhung des Reaktionsdrucks auf 20 bar steigert somit den Buten-Umsatz um 20 Mol.%_p, dafür sinkt die iso-Buten-Selektivität um etwa 10 Mol.%_p. Der Vergleich der Produktverteilungen zeigt zudem, dass eine Druckerhöhung Auswirkungen auf die Entstehung von C₈-Nebenprodukten hat. Während bei einem Druck von 20 bar der iso-Buten-Produktanteil um 10 Gew.%_p sinkt, steigt der Anteil an C₈-Produkten um 12,5 Gew.%_p an. Die Produktverteilung der restlichen Nebenprodukte weist keine größeren Abweichungen auf.

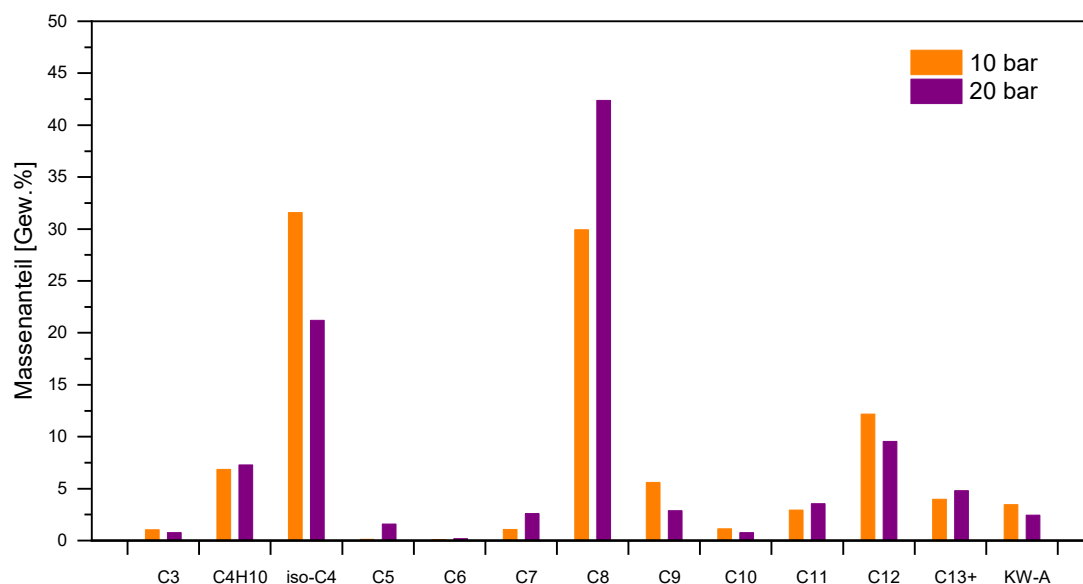


Abbildung B 10: Vergleich der Produktverteilungen der Buten-Isomerisierung an einem Ferrierit-Katalysator bei $T = 300\text{ °C}$ und $p = 10$ bzw. 20 bar ($WHSV = 2\text{ h}^{-1}$).

Für den Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit denen bei einem Reaktionsdruck von 1 bar wird die Veröffentlichung von Khitev et al. [322] verwendet. Darin wird bei der gleichen $WHSV$, der gleichen Temperatur und einem niedrigeren Druck ein Buten-Umsatz von ca. 27 Mol.% sowie eine iso-Buten-Selektivität von etwa 53,5 Mol.% erreicht. Somit wirkt sich ein niedrigerer Druck positiv auf die iso-Buten-Selektivität, jedoch negativ auf den Buten-Umsatz aus. Die Prozessverläufe des Umsatzes und der Selektivität über die Prozessdauer sind bei allen Drücken sehr ähnlich.

In den Veröffentlichungen von Jong et al. [216] und von Wichterlová et al. [228] werden bei einer Temperatur von 350 °C und einem Druck von 1 bar bessere Ergebnisse erzielt. In ersterer wird von einem Buten-Umsatz von 65,9 Mol.% und einer iso-Buten-Selektivität von 46,9 Mol.% berichtet. Im Gegensatz dazu wird bei Wichterlová et al. [228] ein Buten-Umsatz von 41,3 Mol.% und eine iso-Buten-Selektivität von 93,4 Mol.% erzielt.

Da bei der Isomerisierung oft noch höhere Temperaturen als 300 °C verwendet werden, wäre es in Zukunft eine Überlegung wert, den Isomerisierungsschritt bei Drücken von 10 - 20 bar mit einer Temperatur von 350 °C zu testen. Aufgrund von materialbedingten Temperaturlimitierungen konnte dies in der bestehenden Anlage bisher nicht getestet werden. Des Weiteren ist es sinnvoll, den Einfluss

der Kalziniertemperaturen bei höheren Drücken zu untersuchen, da nach Wichterlová et al. [228] diese ebenso einen Einfluss auf die Säuretypen und Säurestärken haben.

Prozesssimulation

In einer Prozesssimulation wurde das Verfahren ausgehend von Ethen zu iso-Octan techno-ökonomisch bewertet. Das Fließbild der Aspen Plus-Simulation ist in Abbildung B 11 dargestellt und in die einzelnen Prozessschritte unterteilt. Da die Umsätze in den Reaktoren der einzelnen Prozesse teils unter 50 % liegen, werden nicht umgesetzte Olefine in den Simulationen recycelt, sodass letztendlich alle Edukte vollständig umgesetzt werden. Anfallende Wärmeströme werden mittels interner Wärmeübertragung effizient, beispielsweise zur Vorwärmung von Stoffströmen, genutzt und Turbinen zur Erzeugung von elektrischem Strom bei Druckabsenkungen eingesetzt. Durch diese Maßnahmen reduziert sich die benötigte Zufuhr externer Energieströme, sodass der energetische Gesamtwirkungsgrad der Anlage optimiert wird.

Die Simulation wurde auf Basis von Literatur, aber auch eigenen, zuvor dargelegten experimentellen Daten zur Ethen-Dimerisierung und Buten-Isomerisierung durchgeführt und verglichen. Für die Dimerisierung von iso-Buten zu iso-Octen wird ein Prozess mit einem Ionenaustausch-Harz verwendet. Der Prozess läuft bei einem Druck von 25 bar sowie bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C ab [246]. Des Weiteren wird dort ein iso-Buten -Umsatz von etwa 60 Gew.% und eine iso-Octen-Selektivität von 90 Gew.% erreicht [323]. Für die Hydrierung von iso-Octen zu iso-Octan wird eine vollständige Ausbeute angenommen [242]. Die Prozessbedingungen der Hydrierung werden mit einem Druck von 30 bar und einer Temperatur von 57 °C angegeben [242, 246]. Bei der Simulation in Aspen Plus kann so mit einem Ethen-Eduktstrom von 1000 kg/h ein iso-Octan-Produktstrom von 851,4 kg/h erzielt werden. Ausgehend von Ethen ermöglichen somit optimierte Verfahren energetische Wirkungsgrade größer 78 % und einen Kohlenstoffnutzungsgrad größer 83 %. In der nachfolgenden Übersicht sind die Ergebnisse zusammengefasst für die einzelnen Prozesse des gesamten Verfahrens dargestellt.

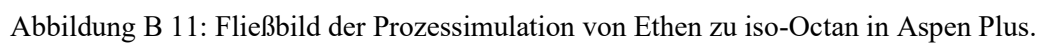


Tabelle B 4: Vergleich verschiedener Prozessführungen und Übersicht des gesamten Verfahrens von Ethen zu iso-Octan in Bezug auf techno-ökonomische Parameter.

Prozess	Referenz	T [°C]	p [bar]	η_E [%]	η_C [Mol.%]
Dimerisierung von Ethen	Literatur	150	10	75,5	79,3
	Laborprozess	200	10	91,2	95,9
	Laborprozess	175	20	94,6	99,6
Isomerisierung zu iso-Buten	Literatur	350	1,4	47,3	48,0
	Laborprozess	300	10	32,3	32,7
	Laborprozess	300	20	23,1	23,5
Kopplung (Dimerisierung + Isomerisierung)	Literatur	150	10	35,9	38,0
		350	1,4		
	Laborprozess	200	10	29,6	31,4
		350	10		
	Laborprozess	175	20	20,4	21,7
		350	20		
	Optimiert 1	200	10	83,5	89,5
		350	1		
	Optimiert 2	175	20	86,4	92,9
		350	1		
Gesamtprozess	C ₂ -Dimerisierung	175	20	78,9	83,6
	C ₄ -Isomerisierung	350	1		
	iC ₄ -Dimerisierung	120	25		
	iC ₈ -Hydrierung	57	30		

B.2 Co-Oligomerisierung von C₂₋₄

B.2.1 Nickel-Gehalt

In Abbildung B 12 sind die Produktverteilungen von 20/0Ni und 70/0Ni im direkten Vergleich zu den mit 2 Gew.% Nickel beladenen Katalysatoren 20/2Ni und 70/2Ni dargestellt. Die zugehörigen Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindices sind in Tabelle 5-3 in Kapitel 5.1.1 bereits dargestellt, zusammen mit den Daten von 40/0Ni und 40/2Ni. Hierbei ist durch die Nickelbeladung und die Verringerung der Dichte der BSZ erneut eine Verringerung der Anteile langkettiger Oligomere ab C₁₁ zu verzeichnen, sodass sich die Produktspektren zu kürzeren Oligomeren verschieben. Zudem nimmt mit Nickel nun das kurzkettige Ethen an der Reaktion teil, wodurch beispielsweise die Bildung von Pentenen durch die Co-Oligomerisierung von Ethen und Propen zu begründen ist. Da 70/2Ni eine höhere Dichte an BSZ als 20/2Ni vorweist, ist bei dessen Produktverteilung eine etwas längere durchschnittliche Kettenlänge zu verzeichnen, repräsentiert durch höhere Anteile der Oligomere ab C₁₀.

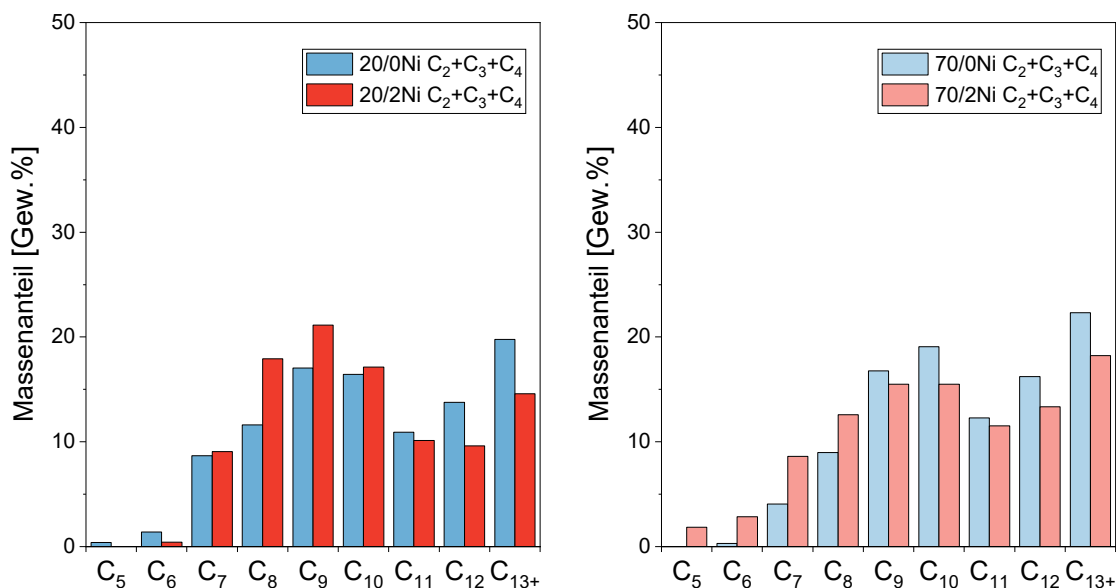


Abbildung B 12: Vergleich der Produktverteilungen von 20/0Ni und 20/2Ni (links) sowie 70/0Ni und 70/2Ni bei der Co-Oligomerisierung von C₂, C₃ und 1-C₄ ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

B.2.2 Ethenanreicherung im Produktgas durch eine zweistufige selektive Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten

Durch die selektive Co-Oligomerisierung von Propen und Butenen an einem nickel-freien Katalysator kann das im Feed enthaltene Ethen im Produktgas angereichert werden. Durch eine zweistufige Co-Oligomerisierung mit zwei Reaktoren in Reihe ist eine Erhöhung des Ethenanteils um weitere 13 % möglich. Dabei wird das produktgas des ersten Reaktors in den zweiten Reaktor eingeleitet und dort Propen und 1-Buten erneut oligomerisiert, um deren Gesamtumsatz zu steigern. Durch eine Anpassung der Olefin-Feedzusammensetzung auf die Anteile der Olefine im Produktgas des ersten Reaktors wurden die Prozessbedingungen des zweiten Reaktors realisiert. Dazu sind in den nachfolgenden Tabellen B 5 und B 6 die Prozessparameter und Olefinumsätze und in Tabelle B 7 die Kraftstoffselektivitäten sowie der Ethenanteil im Produktgas der Reaktorstufen angegeben. In Abbildung B 13 sind die zugehörigen Produktzusammensetzungen der Co-Oligomerisierungen von Propen und 1-Buten für die beiden Reaktoren dargestellt.

Tabelle B 5: Prozessparameter der beiden Reaktoren der 2-stufigen Co-Oligomerisierungen eines Ethen/Propen/1-Buten-Gemischs.

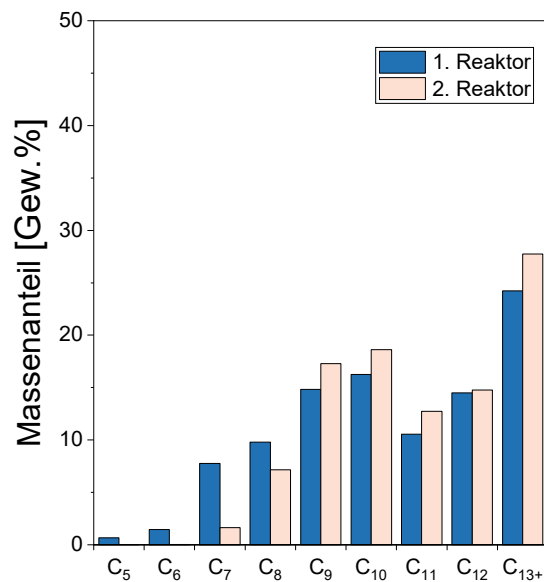
	Reaktor 1	Reaktor 2
Katalysator	40/0Ni	40/0Ni
$WHSV [\text{h}^{-1}]$	8	8
$p_{\text{Gesamt}} [\text{bar}]$	40	40
$p_{\text{Olefin}} [\text{bar}]$	32	28,4
$x_{\text{Argon}} [\text{Mol.}\%]$	20	29

Tabelle B 6: Olefin-Umsätze der 1- und 2-stufigen Co-Oligomerisierungen eines Ethen/Propen/1-Buten-Gemischs.

	Reaktor 1	Reaktor 2
X_{C_2} [%]	0	0
X_{C_3} [%]	43,5	23,8
X_{C_4} [%]	46,4	20,3

Tabelle B 7: Kraftstoffselektivitäten und Ethenanteil im Produktgas der 1- und 2-stufigen Co-Oligomerisierungen eines Ethen/Propen/1-Buten-Gemischs.

	Reaktor 1	Reaktor 2
S_{Benzin} [%]	50,7	44,7
S_{Kerosin} [%]	80,3	91,2
x_{Ethen} im Produktgas [Gew. %]	52,7	59,5

Abbildung B 13: Vergleich der Produktverteilungen der beiden Reaktoren der zweistufigen Ethenanreicherung durch die Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten aus einem MtO-Produktgemisch (40/0Ni, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$).

B.3 (Co-)Oligomerisierung von C₅+-Olefinen

Der DtO-Prozess von Niethammer et al. [18] bietet durch die Synthese von verzweigte C₅₋₁₁-Olefinen die Möglichkeit einer produktflexiblen Kraftstoffsynthese. Diese Olefine können entweder zu Benzin hydriert oder wie nachfolgend dargestellt zu Kerosin oligomerisiert werden. Für erste Untersuchungen wurden sowohl Homo-Oligomerisierungen als auch Co-Oligomerisierungen mit verschiedenen Olefinmischungen durchgeführt. Da der DtO-Prozess derzeit Olefinvolumen im Bereich von wenigen Millilitern generiert, wurde eine Mischung aus repräsentativen Olefinen in deren entsprechendem Verhältnis des DtO-Produktes erstellt, um für die Experimente größere Mengen einer einheitliche Feedmischung bereitzustellen. In den Experimenten wurden die C₅₋₈-Olefine oligomerisiert, die im DtO-Produkt in Summe einen Anteil von über 82 Gew.% darstellen.

Die synthetischen Gemische bestehen dabei zum einen aus C₅₋₇-Olefinen, und zum anderen aus schwereren C₆₋₈-Olefinen. Das leichtere Gemisch besteht zu 32,8 Gew.% aus 1-Penten (98 %, Thermo Scientific Chemicals), 37,6 Gew.% aus 1-Hexen (98 %, Thermo Scientific Chemicals) und 29,6 Gew.% aus 1-Hepten (≥ 98 %, Thermo Scientific Chemicals). Die schwerere Mischung setzt sich aus 38,5 Gew.% 1-Hexen (98 %, Thermo Scientific Chemicals), 34,0% 1-Hepten (≥ 98 %, Thermo Scientific Chemicals) sowie 27,5 % 1-Octen (99 %, Thermo Scientific Chemicals) zusammen. In Autoklavenversuchen, die im Hydrier Aufbau (vgl. Abbildung 3-3) mit jeweils 10 ml Olefinen durchgeführt wurden, ergab ein Parameterscreening die folgenden Erkenntnisse.

Hinsichtlich des Katalysators erwies sich 70/0Ni als vorteilhaft, da er von den untersuchten nickelfreien Alumosilikaten Olefinumsätze von über 55 % und mit bis zu 77 % die höchsten Kerosinselektivitäten vorweist. Dabei kann der Porendurchmesser des Katalysators eine entscheidende Rolle einnehmen, da dieser bei 70/0Ni am größten ist. Hingegen steigen mit zunehmender Dichte der sauren Zentren die Olefinumsätze. Mit 40/0Ni, dem Katalysator der höchsten Dichte an BSZ, wurden dabei Umsätze von bis zu 70 % erzielt, jedoch geht damit auch die Zunahme der Bildung langkettiger C₁₇₊-Oligomere im Bereich von Diesel einher. Dies geht auch aus den Produktverteilungen der beiden Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni hervor, welche exemplarisch in Abbildung B 14 dargestellt sind. Da Nickel, wie in den Kapiteln 3.3.1 und 5 gezeigt, für die Oligomerisierung langkettiger Olefine eine untergeordnete Rolle in deren Oligomerisierungsmechanismus spielt und zudem die Kraftstoffqualität senkt, wurden keine Experimente mit nickelhaltigen Katalysatoren durchgeführt.

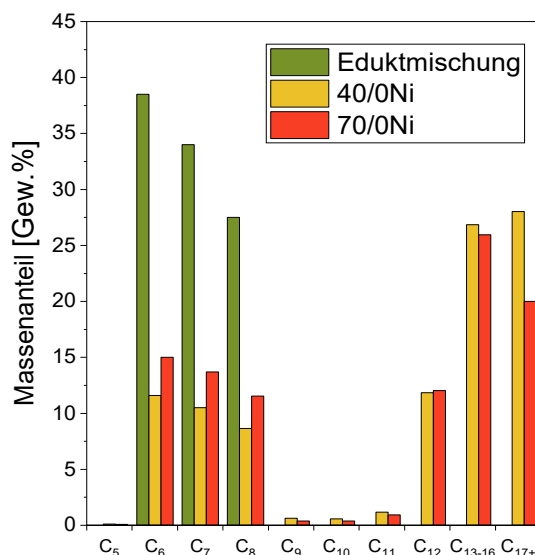


Abbildung B 14: Vergleich der Produktverteilungen der Oligomerisierung von C₆₋₈-Olefinen an 40/0Ni und 70/0Ni ($T = 160\text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 35\text{ bar}$, $t = 6\text{ h}$, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5\text{ g}$).

Die Temperaturvariation des C₅₋₇-Olefinmischs in Abbildung B 15 zeigt bei 160 °C die höchste Ausbeute an Kerosinkomponenten. Im Vergleich dazu ist der Olefinumsatz bei 120 °C deutlich geringer und es treten Nebenreaktionen wie Metathese auf, wie anhand des erhöhten Anteils an C₇ festzustellen ist. Bei 200 °C sind die Umsätze am höchsten, jedoch werden vermehrt Oligomere im Kettenlängenbereich von Diesel (C₁₇₊) gebildet, wodurch die Selektivität zu Kerosin sinkt.

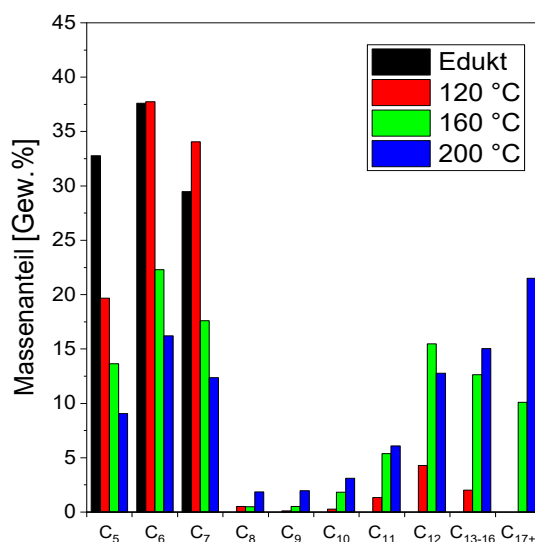


Abbildung B 15: Vergleich der Produktverteilungen der Oligomerisierung von C₅₋₇-Olefinen an 70/0Ni bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ($p_{\text{Olefine}} = 35\text{ bar}$, $t = 3\text{ h}$, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5\text{ g}$).

Die Variation des Reaktionsdrucks zeigt mit zunehmendem Druck ein ähnliches Verhalten, wie in Abbildung B 16 zu erkennen ist. Bei 50 bar ist der Umsatz der Olefine zwar geringfügig höher als bei 35 bar, jedoch nimmt auch hier der Anteil an C₁₇₊-Oligomeren zu, wodurch die Selektivität zu Kerosin sinkt.

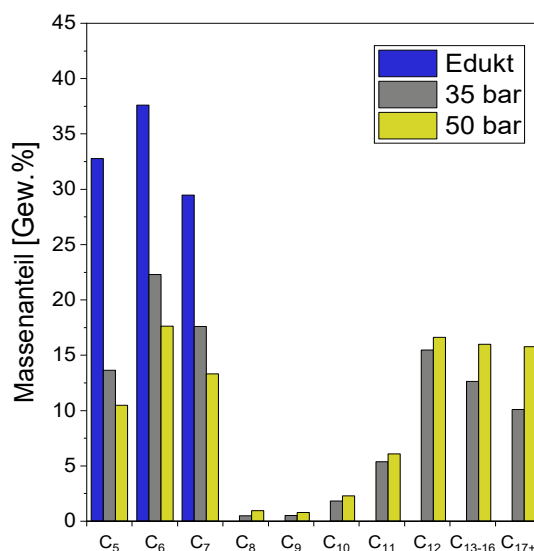


Abbildung B 16: Vergleich der Produktverteilungen der Oligomerisierung von C₅₋₇-Olefinen an 70/0Ni bei $p_{\text{Olefin}} = 35$ und 50 bar ($T = 160$ °C $t = 3$ h, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5$ g).

Mit zunehmender Verweilzeit der Olefine im Autoklaven steigt der Umsatz der Edukte. Daraus resultiert allerdings erneut eine Zunahme der Dieselfraktion, da den Olefinen und deren Oligomeren mehr Zeit für eine erneute Adsorption an den sauren Zentren des Katalysators zu Verfügung steht (vgl. Abbildung B 17). Eine Versuchsdauer von 3 h resultierte in den besten Ergebnissen.

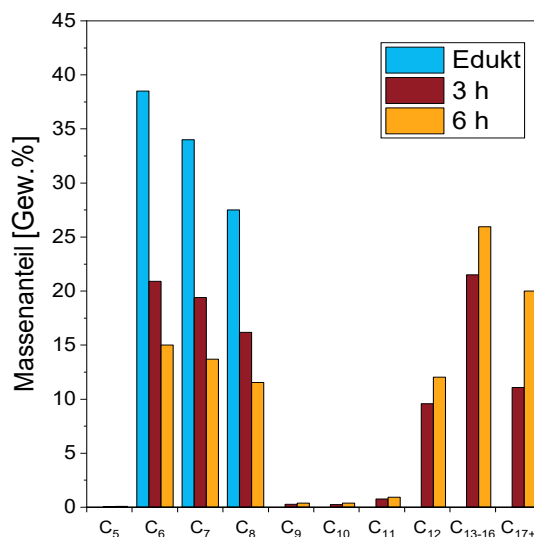


Abbildung B 17: Vergleich der Produktverteilungen der Co-Oligomerisierung von C₆₋₈-Olefinen an 70/0Ni nach $t = 3$ bzw. 6 h ($T = 160$ °C, $p_{\text{Olefin}} = 35$ bar, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5$ g).

Durch eine Variation der vorgelegten Katalysatormengen mit 0,25 / 0,5 oder 1 g zeigte sich, dass durch die Zugabe weiterer, zugänglicher BSZ der Umsatz der Olefine gesteigert werden kann. Durch die Erhöhung der Katalysatormenge von 0,25 g auf 1 g kann der Umsatz nahezu verdoppelt werden, jedoch verdreifacht sich dadurch der Anteil an C₁₇₊-Oligomeren. Den besten Kompromiss zwischen Umsatz

und Selektivität stellt somit bei einer Olefinzugabe von 10 ml eine Katalysatormenge von 0,5 g Katalysator dar.

B.3.1 1-Hexen-Oligomerisierung in der kontinuierlichen Laboranlage

Um die Umsetzung längere Olefine in der kontinuierlichen Oligomerisierungsanlage zu demonstrieren, wurde 1-Hexen bei $T = 120\text{ °C}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 32\text{ bar}$ sowie einer $WHSV$ von 2 h^{-1} an 40/0Ni umgesetzt. Der Umsatz des Hexens beläuft sich nach Ende des Experiments auf 85,2%. Eine zeitlich aufgelöste Bestimmung des Umsatzes ist nicht möglich, da dies über den online-GC nur bis zu Butenen durchführbar ist. Hexen wird folglich mit dessen Oligomeren in der Flüssigphase gesammelt und dann am offline-GC quantifiziert. Anhand der Abbildung B 18 ist zu erkennen, dass das Dimer Dodecen das Hauptprodukt der Oligomerisierung darstellt. Die Bildung des Trimers C_{18} hingegen findet nur in geringem Ausmaß statt, ebenso wie Metathesereaktionen zu C_{11} und C_{13-16} . Somit kann 1-Hexen mit Selektivitäten von über 85 % zu Flugtreibstoffen umgesetzt werden.

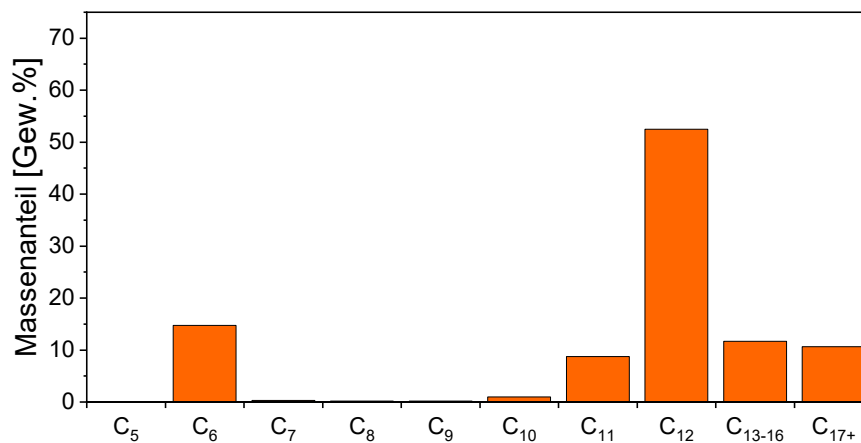


Abbildung B 18: Oligomerspektrum der 1-Hexen-Oligomerisierung in der kontinuierlichen Laboranlage (Katalysator 40/0Ni, $T = 120\text{ °C}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$).

C Anhang III: Co-Oligomerisierung von Propen mit Butenen

In den Kapiteln 3.3.1 und 5 wurde gezeigt, dass die nickelkatalysierte Oligomerisierung und damit einhergehend die Ethenumsetzung nachteilige Auswirkungen auf die Kraftstoffqualität von Benzin und Kerosin hat. Somit ist eine selektive Co-Oligomerisierung von Propen mit Butenen an nickelfreien Katalysatoren hinsichtlich der Kraftstoffqualität und des erforderlichen Downstream-Processing nach der Oligomerisierungsstufe vorteilhaft. Neueste Entwicklung aus dem Bereich MtO zeigen, dass das Produktspektrum auch gezielt in die Richtung von C_3 und C_4 verschoben werden kann und das Ethen als Nebenprodukt mit geringeren Anteilen anfällt [18, 324]. Folglich wurde die Co-Oligomerisierung von Propen mit Butenen in einer äquimolaren Mischung untersucht.

Zudem ist zu beachten, dass bei einer großtechnischen Realisierung des gesamten Verfahrens in Zukunft nickelfreie Oligomerisierungskatalysator anzustreben sind, da in einer Reihenschaltung von Methanol-Synthese, MtO-Prozess und Co-Oligomerisierung noch verbleibendes Kohlenmonoxid aus den vorangegangenen Prozessstufen mit den Nickelkatalysatoren hochtoxische Nickelcarbonyle bilden kann.

C.1 Einfluss der Reaktionsbedingungen

C.1.1 Trägermaterial und Nickelbeladung

In Abbildung C 1 sind links die Produktspektren der nickelfreien Trägermaterialien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni dargestellt. Erneut ist für alle Katalysatoren eine breite Produktverteilung über dem gesamten betrachteten Kettenlängenbereich festzustellen. Das Oligomer C_{10} stellt neben der Fraktion C_{13+} mit bis zu 20 % den größten Anteil der flüssigen Produkte dar. Die Anteile der Kettenlängen C_8 , C_9 , C_{11} und C_{12} liegen alle in einem Bereich zwischen 10 und 15 % vor, während kurzkettige Oligomere $C_{<7}$ lediglich als Nebenprodukte auftreten. Daraus resultierend finden sowohl Homo-Oligomerisierungen, als auch Co-Oligomerisierungen statt. Der Vergleich der Katalysatoren zeigt nur geringe Unterschiede, jedoch ist erneut eine Abhängigkeit von der Dichte der BSZ zu erkennen. Während das Produktspektrum des schwach sauren 20/0Ni den höchsten Anteil kurzkettiger Oligomere bis C_8 vorweist, zeigt das Spektrum des 40/0Ni die höchsten Anteile langkettiger Oligomere größer C_{10} . Mit 70/0Ni werden die höchsten Anteile an Oligomeren im Bereich von C_{8-10} gebildet, begründet durch eine Dichte an BSZ die zwischen der von 20/0Ni und 40/0Ni liegt.

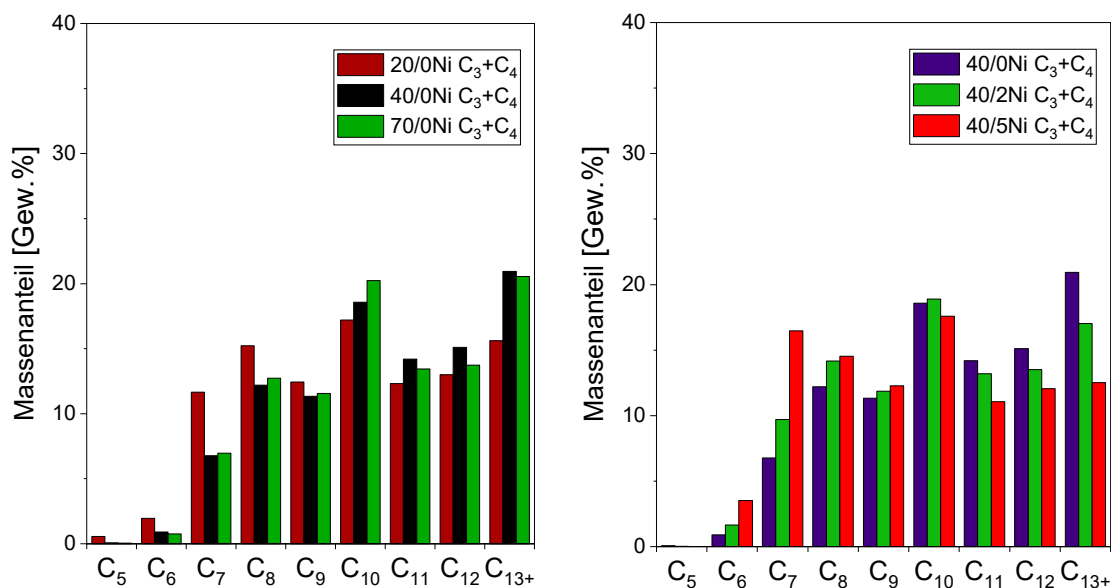


Abbildung C 1: Vergleich der nickelfreien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni (links) und nickelbeladenen Katalysatoren 40/2Ni und 40/5Ni (rechts) bei der Co-Oligomerisierung von C₃ und 1-C₄ ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Der Einfluss einer Nickelbeladung des 40/0Ni-Trägermaterials mit 2 Gew.% bzw. 5 Gew.% Nickel ist hinsichtlich des Produktspektrum der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten in Abbildung C 1 rechts dargestellt. Anhand der Zunahme an C₇ und Abnahme an C₁₃₊ ist eine Verschiebung der Kettenlängenverteilung zu kürzeren Oligomeren mit zunehmendem Nickelgehalt deutlich zu erkennen. In Abbildung C 2 ist dies ebenfalls für die mit 2 Gew.% beladenen Katalysatoren 20/2Ni und 70/2Ni dargestellt sowie anhand der Kraftstoffselektivitäten in Tabelle C 1 ersichtlich. Diese Verschiebung ist auf den Rückgang der Dichte an BSZ durch die Belegung dieser mit Nickel zurückzuführen. Daraus resultiert ebenfalls ein Rückgang der Olefinumsätze, welche in Tabelle C 1 für alle Katalysatoren aufgelistet sind. Anhand des Isoindex wird nochmals verdeutlicht, dass Nickel den Verzweigungsgrad der Kraftstoffe senkt und damit deren Qualität reduziert.

Tabelle C 1: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten an verschiedenen Katalysatorsystemen ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Katalysator	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$X_{1\text{-Buten}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso C}_8}$
20/0Ni	86,7	82,5	59,1	70,6	1,98
20/2Ni	35,4	33,8	73,3	55,7	1,82
40/0Ni	91,7	87,0	49,8	80,1	2,01
40/2Ni	91,1	81,1	56,3	74,5	1,95
40/5Ni	88,5	66,7	64,4	65,5	1,71
70/0Ni	85,9	82,0	52,3	79,5	1,99
70/2Ni	93,8	86,1	54,4	74,5	1,94

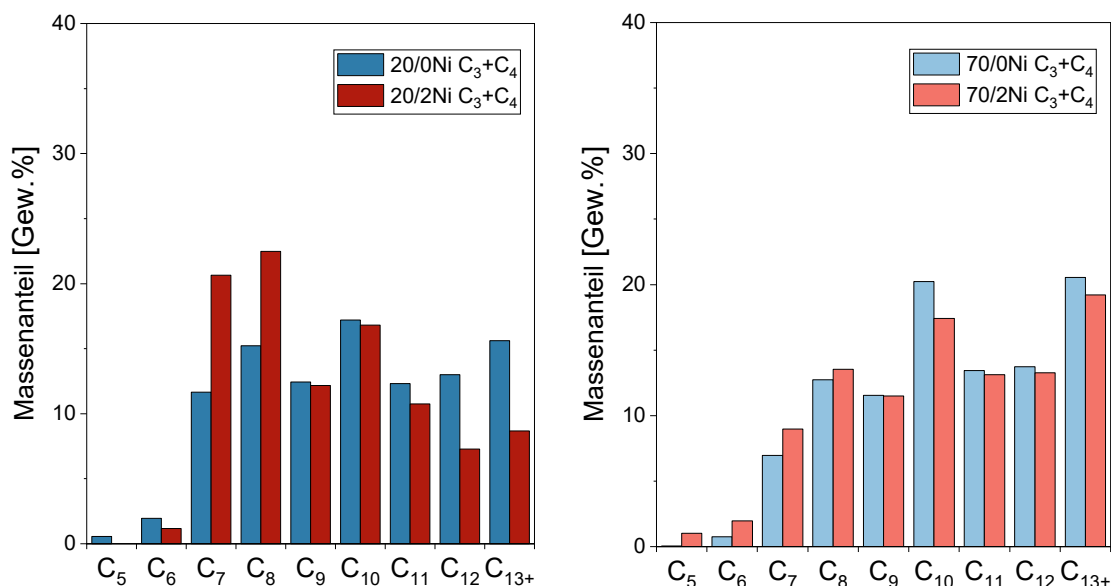


Abbildung C 2: Vergleich der Katalysatoren 20/0Ni und 20/2 (links) sowie 70/0Ni und 70/2Ni (rechts) bei der Co-Oligomerisierung von C₃ und 1-C₄ ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Der Vergleich zu den Homo-Oligomerisierungen mit 40/0Ni (vgl. Kapitel 4.1) zeigt einen Umsatzzanstieg des Propens von 70 % auf 90 % durch die Co-Oligomerisierung mit 1-Buten, während der Umsatz von 1-Buten leicht zurückgeht (von 95 % auf 87 %). Dies ist auf die stabileren sekundären Carbeniumionen der Butene zurückzuführen, die nun ebenfalls mit Propen co-oligomerisieren. Damit werden einige Carbeniumionen der Butene durch Propen beansprucht, wodurch diese nicht mehr für die Homo-Oligomerisierung mit weiteren Butenen zur Verfügung stehen und somit deren Umsatz reduziert wird. Im Vergleich zur nickelfreien Co-Oligomerisierung von C₂₋₄ (vgl. Kapitel 5.1.1, Tabelle 5-2) zeigt sich hier aufgrund des geringeren Inertgasanteils (20 % vs. 52 %) und somit höheren Partialdrucks der reagierenden Olefine ein Anstieg der Propen- und 1-Butenumsätze. Hinsichtlich der Produktverteilung sind ebenfalls Differenzen ersichtlich (vgl. Abbildung 5-1), woraus der Einfluss des Olefinfeeds sowie Olefinpartialdrucks bzw. Inertgasanteils auf die Produktspektren verdeutlicht wird.

C.1.2 Druckvariation

Nachfolgend wird der Einfluss des Drucks auf die Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten untersucht. Dafür wurden Experimente bei 16 bzw. 32 bar an den Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni durchgeführt. In der nachfolgenden Abbildung C 3 sind die zugehörigen Kettenlängenverteilungen der flüssigen Produkte dargestellt. Diese zeigen erneut eine breite Oligomerverteilung mit den Hauptkomponenten ab C₇. Anhand der Anteile an C₇, C₁₀ und C₁₁ ist zu erkennen, dass Co-Oligomerisierungsreaktionen im gleichen Maße stattfinden wie Homo-Oligomerisierungsreaktionen von C₃ bzw. C₄ zu deren jeweiligen Oligomeren.

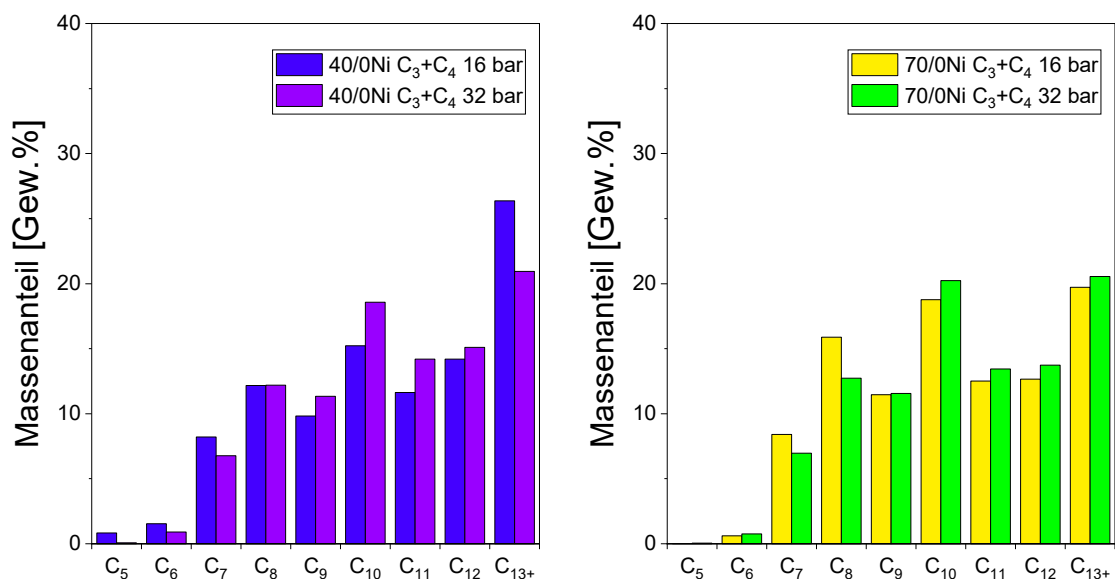


Abbildung C 3: Produktspektren der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten an 40/0Ni (links) und 70/0Ni (rechts) bei $p_{\text{Olefine}} = 16$ bzw. 32 bar ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).

Wie schon bei der Co-Oligomerisierung von C₂₋₄-Olefinen ist mit dem Katalysator 40/0Ni ein Rückgang des Oligomerisierungsgrades mit zunehmendem Druck, also eine Verschiebung des Produktspektrums zu kürzeren Kettenlängen, zu beobachten. Dies wird anhand des reduzierten Anteils an C₁₃₊ und der Zunahme der Fraktion C₉ bis C₁₂ verdeutlicht. Da die Umsätze der Olefine zwischen den beiden Druckniveaus nur geringfügig abweichen, ist eine Erklärung durch die Bildung einer Diffusionsbarriere aufgrund erhöhter Flüssigkeitsmengen auszuschließen. Alternativ kann eine einsetzende Deaktivierung der BSZ der Grund für diese Verschiebung sein. Durch den erhöhten Reaktionsdruck wird die Bildung von Oligomeren im genannten Kettenlängenbereich begünstigt, da neben der Abnahme der C₁₃₊-Oligomere ebenfalls die Oligomere der Kettenlängen C_{<8} in verringerten Anteilen vorliegen. Letztere Beobachtung lässt sich auch auf die Produktspektren des 70/0Ni übertragen, bei denen kurzkettige Oligomere bis einschließlich C₈ bei höherem Druck in geringeren Anteilen vorliegen. Die Verringerung des Anteils an kurzkettigen Oligomeren mit zunehmendem Druck ist auf die höheren Umsätze von Propen und 1-Buten zurückzuführen. Diese sind in Tabelle C 2 dargestellt.

Allerdings ist im Gegensatz zu 40/0Ni mit 70/0Ni kein Rückgang der C₁₃₊-Fraktion zu erkennen. Insgesamt steigen die Anteile der Oligomere ab C₁₀ alle mit höherem Druck um 1-2 %_p an. Eine mögliche Erklärung wäre, dass der Katalysator 70/0Ni aufgrund seiner geringeren Dichte an BSZ weniger Ablagerungen durch langkettige Oligomere bildet und deshalb nach $ToS = 6 \text{ h}$ noch keine sichtbaren Deaktivierungsanzeichen vorweist. Dies ist ebenfalls anhand geringerer Umsätze der Feed-Olefine im Vergleich zu 40/0Ni zu begründen.

Hinsichtlich der Selektivitäten zu Benzin und Kerosin zeigen sich geringfügige Einflüsse des Drucks. So ist bei beiden Katalysatoren ein Anstieg des Anteils der Kerosinfraktion um 3-4 %_p festzustellen.

Wie bereits zuvor beobachtet, verschiebt sich das Produktspektrum bei 40/0Ni in den Bereich um C₉ und C₁₀ wodurch ebenfalls die Selektivität zu Benzin ansteigt. Mit 70/0Ni nimmt diese jedoch leicht ab, da der Rückgang der kurzkettigen Olefine C_{<9} nicht durch den Zuwachs an C₉ und C₁₀ kompensiert wird. Der Isoindex zeigt bei keinem der beiden Katalysatoren eine signifikante Abhängigkeit des Drucks. Dies wurde bereits bei den Homo-Oligomerisierungen sowie der Co-Oligomerisierung von C₂₋₄ bestätigt.

Tabelle C 2: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten an 40/0Ni und 70/0Ni bei $p_{\text{Olefine}} = 16$ bzw. 32 bar ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).

Katalysator	p [bar]	X_{Propen} [%]	$X_{\text{1-Buten}}$ [%]	S_{Benzin} [%]	S_{Kerosin} [%]	$I_{\text{iso C}_8}$
40/0Ni	16	83,9	81,1	47,8	77,2	1,99
40/0Ni	32	91,7	87,0	49,8	80,1	2,01
70/0Ni	16	49,0	52,4	55,1	75,1	1,97
70/0Ni	32	85,9	82,0	52,3	79,5	1,99

C.1.3 Untersuchung zur Katalysatordeaktivierung und -regeneration

Für die Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung und dessen Regeneration wurde mit dem Katalysator 40/0Ni an drei aufeinander folgenden Tagen für jeweils 6 h die Co-Oligomerisierung von C₃ und C₄ durchgeführt. Dazwischen wurde der Reaktor jeweils mit demselben Argonvolumenstrom wie während der Reaktion (38,04 ml_n/min) durchströmt und die Temperatur von 120 °C als auch der Druck von 40 bar konstant gehalten. Nach somit insgesamt 18 h wurde der Reaktor wie vor einem Oligomerisierungsexperiment bei 300 °C für 8 h unter atmosphärischem Druck und Argondurchfluss ausgeheizt, ehe erneut die Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten durchgeführt wurde. Nach 6 bzw. 18 h sowie nach der Regeneration wurden die flüssigen Oligomere charakterisiert. Die zugehörigen Kettenlängenverteilungen sind in Abbildung C 4 dargestellt. Der Vergleich von $ToF = 6$ h und 18 h zeigt mit fortschreitender Versuchsdauer eine Verschiebung zu kürzeren Kettenlängen. Dies wird am besten an den Kettenlängen bis C₈ sowie der Verringerung des C₁₃₊-Anteils ersichtlich. Nach der Regeneration zeigt sich jedoch wieder nahezu dieselbe Produktverteilung wie bei $ToF = 6$ h, der Katalysator konnte somit in diesem Bezug vollständig ohne die Zugabe von Sauerstoff thermisch regeneriert werden. Dies lässt auf die Bildung von Soft Coke schließen, die durch die Erhöhung der Reaktortemperatur desorbiert wurde. Da diese Regenerationsmethode die initiale Aktivität des Katalysators wiederherstellte, ist die Bildung von Hard Coke in diesem Experiment auszuschließen.

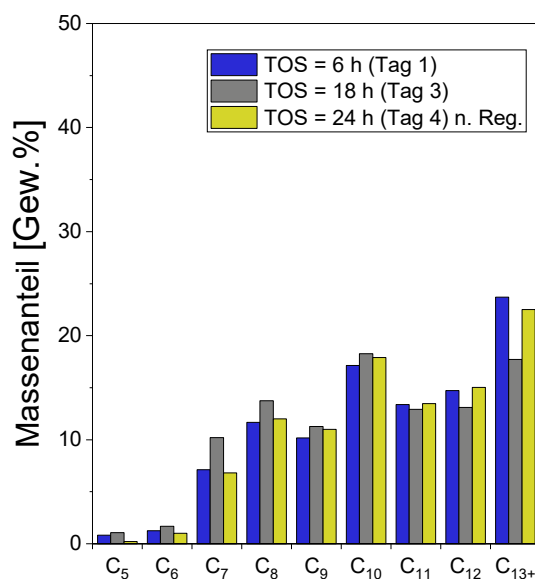


Abbildung C 4: Produktverteilung der Untersuchungen zur Katalysatoralterung und –regeneration bei der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

In der nachfolgenden Tabelle C 3 sind die Umsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und der Isoindex der Experimente aufgelistet. Wie bereits anhand der Produktverteilungen erkannt wurde, führt die Katalysatordeaktivierung zu einer Verschiebung der durchschnittlichen Oligomerkettenlänge. Daraus resultierend steigt die Selektivität zu Benzin an, während Kerosin in geringerem Ausmaß hergestellt wird. Nach der Regeneration liegen wieder die ursprünglichen Selektivitäten aufgrund der vergleichbaren Produktspektren vor. Die Umsätze zeigen ebenfalls einen Rückgang während der Deaktivierungsphase. Dabei fallen diese nach jedem weiteren Experiment um ca. 10 %. Auf den Isoindex hat diese Deaktivierung keine Auswirkungen, da dieser konstant über der Versuchsdauer bei $I_{\text{iso}} = 2,01$ liegt.

Tabelle C 3: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten für fortschreitende ToS und nach der Katalysatorregeneration nach $ToS = 24 \text{ h}$ ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

$ToS \text{ [h}^{-1}\text{]}$	$X_{\text{Propen}} \text{ [%]}$	$X_{\text{1-Buten}} \text{ [%]}$	$S_{\text{Benzin}} \text{ [%]}$	$S_{\text{Kerosin}} \text{ [%]}$	$I_{\text{iso C8}}$
6	92,9	88,1	48,2	79,1	2,01
12	83,2	78,3			
18	76,5	72,7	56,2	73,3	2,01
24	92,9	87,9	49,0	79,9	2,01

Dabei zeigt der Umsatzverlauf über der jeweiligen Versuchsdauer der einzelnen Versuche annähernd konstante Werte (vgl. Abbildung C 5), wobei die jeweilige Einlaufphase der Oligomerisierung nicht abgebildet ist. Während des Feeds der Olefine wurde somit keine Deaktivierung festgestellt. Jedoch ist bei jedem neuen Anfahren der Reaktion nach der Argonspülung über Nacht ein Abfall der Umsätze zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass nicht alle Olefine den Reaktor verließen und diese teilweise

auf dem Katalysator verblieben. Daraus folgte für diese eine deutlich überdurchschnittliche Verweilzeit im Reaktor, wodurch diese zu langen Oligomeren reagieren und nicht mehr von der Katalysatoroberfläche desorbiert werden. Die für die Oligomerisierung benötigten BSZ werden folglich über Nacht durch Soft Coke blockiert, wodurch die Katalysatordeaktivierung und damit der Umsatzrückgang zu erklären ist. Da an Tag 2 und 3 während der Co-Oligomerisierung der Olefinumsatz von Propen und 1-Buten wieder leicht anstieg, ist damit zu rechnen, dass durch die zugeführten Olefine und gebildeten Oligomere ein Teil der gebildeten Soft Coke wieder gelöst und dadurch vom Katalysator desorbiert wird. Ein „Trockenlauf“ des Reaktors ist somit im Betrieb zu vermeiden bzw. vor der erneuten Aufnahme des Betriebs eine Katalysatorregeneration durchzuführen.

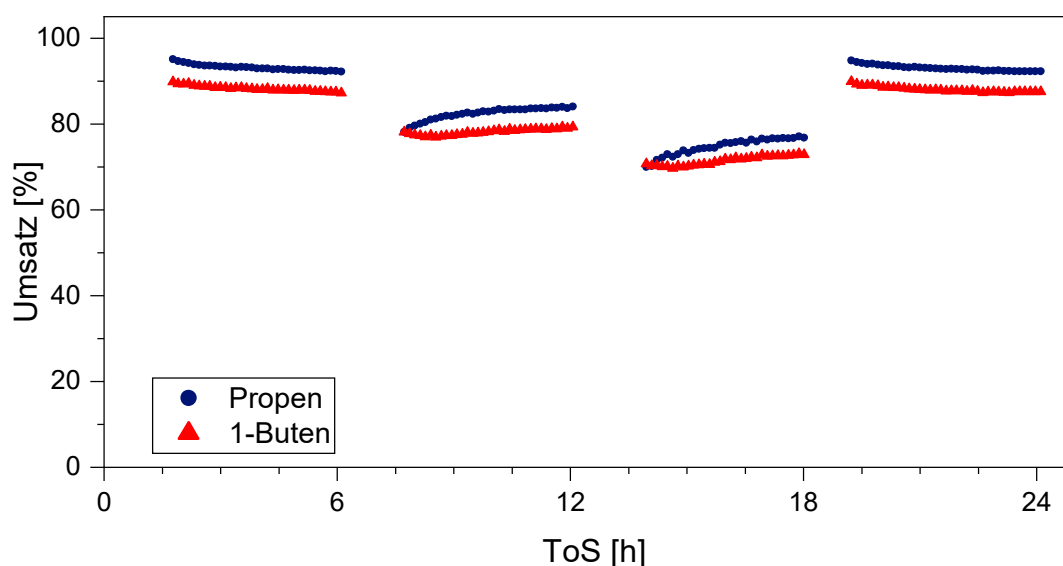


Abbildung C 5: Umsatzverlauf der Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung und -regeneration über der ToS ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

C.1.4 iso-Buten als C₄-Olefin

Die Co-Oligomerisierung von Propen mit iso-Buten wurde ebenfalls untersucht, um den Einfluss des Verzweigungsgrades des C₄-Olefins zu untersuchen. In Abbildung C 6 sind die Produktspektren der Co-Oligomerisierung von Propen mit 1-Buten sowie iso-Buten am Katalysator 40/0Ni gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass mit iso-Buten das Produktspektrum deutlich zu langkettigeren Oligomeren verschoben wird. Der Anteil an C₁₃₊ fällt mit 36 Gew.% um 70 % höher aus als mit 1-Buten. Ebenso steigt der Anteil an C₁₂, während der Anteil an C₈ auf 30 % des Wertes der Co-Oligomerisierung mit 1-Buten sinkt. Dies ist im Allgemeinen auf die höhere Reaktivität von iso-Buten im Vergleich zu 1-Buten zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.4.2). Zudem reagiert iso-Buten, wie bereits in Kapitel 4.4 gezeigt, hauptsächlich zu dessen Trimer C₁₂, wodurch die Zunahme dieser Fraktion in der Co-Oligomerisierung mit Propen zu erklären ist. Mit 1-Buten wurde zuvor bspw. in Kapitel 3.3.1 gezeigt, dass das Dimer C₈ das Hauptprodukt dessen Oligomerisierung ist. Mit iso-Buten ist erneut zu beachten, dass aufgrund der

hohen Verzweigungsgrad der Oligomere eine eindeutige Zuordnung der Kettenlängen nicht möglich ist, da z.B. iso-Dodecene in der simulierten Destillation der GC-Analyse in den Bereich von C₁₀ und C₁₁ zugeteilt werden können.

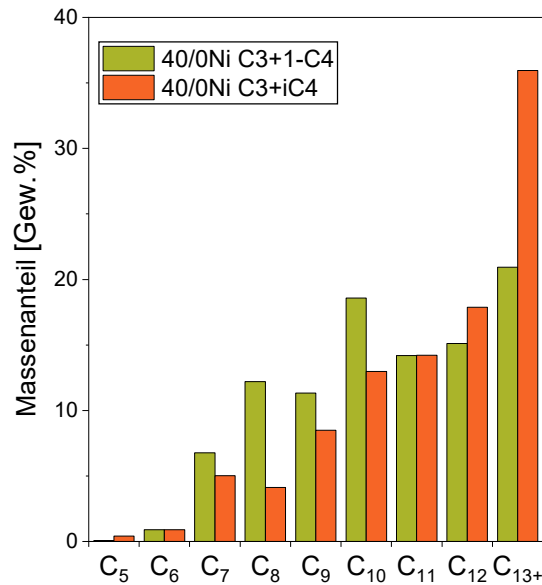


Abbildung C 6: Vergleich der Co-Oligomerisierung von Propen mit 1-Buten bzw. iso-Buten mit 40/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Die Verschiebung der Produktspektren wird ebenso anhand der Kraftstoffselektivitäten verdeutlicht (vgl. Tabelle C 4). Mit iso-Buten als C₄-Olefin sinkt die Selektivität zu Benzin von ca. 50 % auf 32 % ab, während die Kerosinselektivität um ca. 10 % auf 89,5 % ansteigt. Anhand der Olefinumsätze ist zu erkennen, dass iso-Buten auf Propen eine umsatzsteigernde Wirkung hat, da es selbst reaktiver als 1-Buten ist und damit aufgrund des stabileren, tertiären Carbeniumions dem Propen zur Co-Oligomerisierung verstärkt zur Verfügung steht. Der Isoindex zeigt wie bereits in der Co-Oligomerisierung mit Ethen und Propen Differenzen zwischen 1-Buten und iso-Buten. Wie zu erwarten fällt dieser mit iso-Buten deutlich höher aus, worauf auf einen Anstieg der Qualität der Benzinfraktion, aber auch der Kerosinfraktion geschlossen werden kann. Somit eignet sich die Co-Oligomerisierung von Propen mit iso-Buten aufgrund höherer Selektivitäten und Isomerisierungsgrade und damit Kraftstoffqualitäten besser für die Kerosinherstellung.

Tabelle C 4: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex im Vergleich der Co-Oligomerisierung von Propen mit 1-Buten bzw. iso-Buten ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).

Feed	$X_{\text{Propen}} [\%]$	$X_{\text{C4-Olefin}} [\%]$	$S_{\text{Benzin}} [\%]$	$S_{\text{Kerosin}} [\%]$	$I_{\text{iso C}_8}$
C ₃ + 1-C ₄	91,73	86,97	49,85	80,13	2,01
C ₃ + iC ₄	94,0	100	31,96	89,51	2,53

C.2 Kurzzusammenfassung

Grundlegend wurden dieselben Effekte durch Katalysator- und Parametervariationen wie in den Kapiteln 3.3.1 und 5, den Homo-Oligomerisierungen und der Co-Oligomerisierung von C₂₋₄-Olefinen beobachtet. Aufgrund der Abwesenheit von Ethen können in diesem Fall nickelfreie Katalysatoren eingesetzt werden. Daraus resultieren höhere Verzweigungsgrade der Oligomere und somit auch bessere Kraftstoffqualitäten. Zudem kann in den Oligomerisierungsprozess eingeleitetes Kohlenmonoxid aus vorangehenden Verfahrensstufen nicht mit Nickel zu hochtoxischen Nickelcarbonylen reagieren.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei der Co-Oligomerisierung der Umsatz von 1-Buten sinkt, während der von Propen-Umsatz im Vergleich zu deren Homo-Oligomerisierung steigt. Die Selektivität bezüglich einer Kohlenstoffkettenlänge nimmt durch eine Verbreiterung des gesamten Komponentenspektrums ab, welche durch die erhöhte Anzahl an Oligomerisierungsoptionen zu begründen ist.

Aufgrund der höheren Stabilität des tertiären Carbeniumions steigert iso-Buten den Umsatz von Propen und verschiebt im Vergleich zu 1-Buten die Selektivität zu langkettigen Oligomeren im Bereich von Kerosin. Ebenfalls ist mit iso-Buten erneut ein Anstieg der Verzweigungsgrade der Oligomere zu beobachten und somit eine weitere Steigerung der Kraftstoffqualitäten von Benzin und Kerosin möglich.

D Anhang IV: Techno-ökonomische Bewertung

D.1 Berechnung der Kosten

In diesem Kapitel wird die Berechnung der Kosten des Verfahrens von Methanol zu normgerechten Kraftstoffen spezifiziert und die zugrundeliegenden Formeln und Annahmen aus Towler [287] dargelegt. Allgemein wird dabei ein aktueller Wechselkurs von 1,1 €/€ (Stand: Dezember 2023) zugrunde gelegt.

D.1.1 Kapitalkosten

Die Kapitalkosten des Verfahrens werden über die folgenden Gleichungen berechnet.

$$ISBL = 4,57 \times C_{total} \quad \text{XI}$$

$$OSBL = 0,4 \times ISBL \quad \text{XII}$$

$$Engineering = 0,25 \times (ISBL + OSBL) \quad \text{XIII}$$

$$Contingency = 0,1 \times (ISBL + OSBL) \quad \text{XIV}$$

$$Total\ Fixed\ Capital\ Costs\ (TFCC) = ISBL + OSBL + Engineering + Contingency \quad \text{XV}$$

$$Working\ Capital\ (WC) = 0,15 \times TFCC \quad \text{XVI}$$

D.1.2 ISBL der verschiedenen Szenarien

Nachfolgend sind in Tabelle C 5 die *ISBL* einzelnen Prozesse der verschiedenen Co-Oligomerisierungsszenarien aufgelistet.

Tabelle C 5: *ISBL* der verschiedenen Szenarien und der einzelnen Verfahrensschritte.

Szenario	1	2	3	4
Co-Oligomerisierung [mio. €]	34,37	31,87	37,72	62,76
Methanol-to-Olefins [mio. €]	94,33	94,33	94,33	94,33
Hydrierung [mio. €]	2,72	2,74	2,72	2,88
Rektifikation [mio. €]	15,36	12,82	13,76	16,28
Elektrolyse [mio. €]	18,91	17,74	18,38	15,50
ISBL gesamt [mio. €]	167,49	161,30	168,76	208,07

D.1.3 Variable Produktionskosten (*VCOP*)

Die variablen Produktionskosten wurden über die folgende Preistabelle bestimmt. Die Daten wurden aus den angegebenen Quellen entnommen und gegebenenfalls in Euro umgerechnet.

Tabelle C 6: Kosten der Utilities und Rohstoffe.

Utilities und Rohstoffe	Kosten	Einheit	Quelle
Kühlwasser	0,26	€/m ³	[325]
Abwasser	0,75	€/m ³	[294]
VE-Wasser	0,64	€/m ³	[296]
Strom	0,089	€/kWh	[325]
Katalysatoren			
MtO	66	€/lb	[293]
Oligomerisierung	64,8	€/lb	[293]
Hydrierung	55,2	€/lb	[285]
Methanol			
Fossil	310	€/t	[297]
Erneuerbar	785	€/t	[299]

D.1.4 Weitere Produktionsfixkosten und Abschreibungen (*FCOP*)

Die Fixed Cost of Production (*FCOP*) und Abschreibungen (*ACC*) werden nach Towler et al. [287] gemäß der folgenden Tabelle ermittelt. Bei *ACCR* stellt *i* den Zinssatz (15 %) und *n* die Abschreibungsdauer (10 Jahre) dar. Die Anzahl der Arbeiter pro Schicht wurde auf 15 Personen festgelegt, da es sich um ein Verfahren mit mehreren Prozessen handelt, die alle rund um die Uhr betreut werden müssen.

<i>Belegschaft: 4 Schichten á 15 Personen</i>	XVII
<i>Supervision = 0,25 × Belegschaft</i>	XVIII
<i>Direct Overhead = 0,5 × (Belegschaft + Supervision)</i>	XIX
<i>Wartung = 0,03 × ISBL</i>	XX
<i>Steuern und Versicherung = 0,02 × TFCC</i>	XXI
<i>Zinsen der Finanzierung = 0,06 × WC</i>	XXII
<i>Anlagenoverhead = 0,65 × (Belegschaft + Wartung)</i>	XXIII
<i>Abschreibungen (ACC) = ACCR × (ISBL + OSBL)</i>	XXIV
<i>Annualized Capital Charge Ratio (ACCR) = $\frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} = 0,199$</i>	XXV

D.2 *TCOP* der verschiedenen Oligomerisierungsszenarien

In den Abbildungen D 1 und D2 sind die *TCOP* der verschiedenen Oligomerisierungsszenarien mit fossilem und erneuerbarem Methanol dargestellt. In beiden Fällen trägt das Methanol zum größten Anteil zu den Produktionskosten der Kraftstoffe bei. Zwischen den Szenarien 1 – 3 sind die Unterschiede nur minimal, während in Szenario 4 die Gesamtkosten aufgrund der komplexeren Oligomerisierungsstufe um 7 – 12 €/t/kg höher ausfallen.

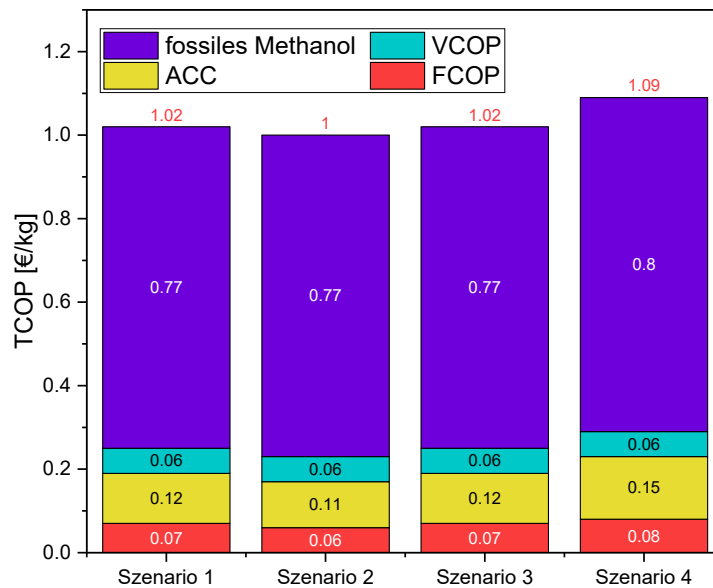


Abbildung D 1: *TCOP* der verschiedenen Szenarien mit fossilem Methanol.

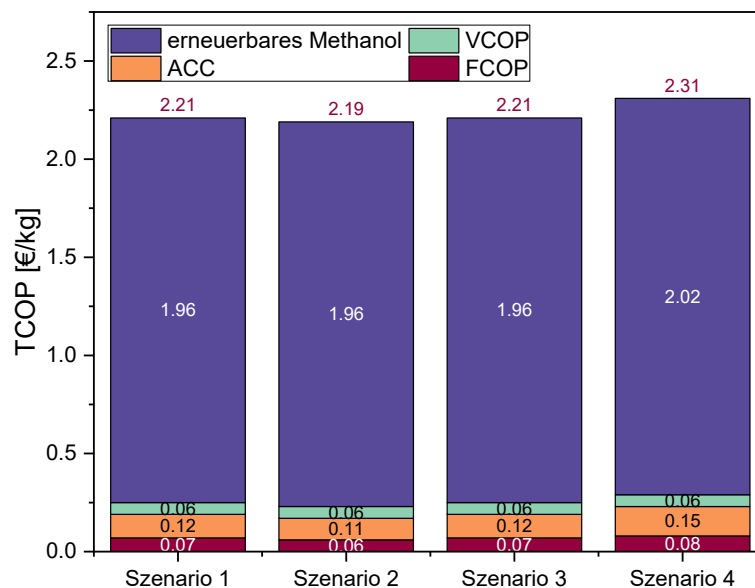


Abbildung D 2: *TCOP* der verschiedenen Szenarien mit erneuerbarem Methanol.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Prognose des weltweiten Kraftstoffbedarfs für Benzin, Kerosin und Diesel nach [3].	1
Abbildung 1-2: Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten ausgewählter Energieträger.	2
Abbildung 1-3: Möglichkeiten der Nutzung von Methanol im Kraftstoffsektor.	4
Abbildung 2-1: Verfahren zur Herstellung von aromatenfreien Kraftstoffen aus Olefinen.	14
Abbildung 2-2: Doppel-Zyklus-Mechanismus der Olefinsynthese im MtO-Prozess [59].	16
Abbildung 2-3: Eliminierungsreaktionen von iso-Butanol und tert-Butanol zu iso-Buten.	19
Abbildung 2-4: Exemplarische Reaktion von C ₂₋₄ Olefinen zu langkettigeren Oligomeren.	20
Abbildung 2-5: Reaktionsmechanismus der säure-katalysierten Oligomerisierung von Propen [95].	22
Abbildung 2-6: Brønsted-Säurezentrum auf Si-Al-Materialien.	23
Abbildung 2-7: Metallacyclischer (links) und Cossee-Arlman Mechanismus (rechts) für die Ethendimerisierung an Nickel-Zentren [139].	24
Abbildung 2-8: Fließbild der Oligomerisierungsstufen des MOGD-Prozesses von ExxonMobil [92].	29
Abbildung 2-9: Fließbild des Polynaphtha-Verfahrens von Axens IFP [181].	30
Abbildung 2-10: Fließbild des Catpoly-Prozesses von Honeywell UOP [183].	31
Abbildung 2-11: Anteile der Isoparaffine von C ₈₋₁₈ im Produkt verschiedener AtJ-Prozesse (Darstellung angepasst aus [189]).	33
Abbildung 2-12: Fließbild des AtJ-Prozesses von GEVO angepasst aus [194].	34
Abbildung 2-13: Grundfließbild des AtJ-Verfahrens von LanzaJet (angepasst aus [196]).	34
Abbildung 2-14: Verfahren zur Herstellung von hochverzweigten Blendkomponenten aus Ethen.	36
Abbildung 3-1: R&I-Fließbild der Anlage zur Co-Oligomerisierung.	44
Abbildung 3-2: Schnittzeichnung des Reaktors und der Heizbacken.	46
Abbildung 3-3: R&I-Fließbild der Batch-Hydrieranlage.	47

Abbildung 3-4: schematischer Ablauf der Katalysatorpräparation.....	50
Abbildung 3-5: NH ₃ -TPD-Kurven der Katalysatorsysteme.	52
Abbildung 3-6: Brønsted- und Lewis-Azidität der Trägermaterialien (links) und Vergleich nach Imprägnierung mit 2 bzw. 5 Gew.% Nickel (rechts).	53
Abbildung 4-1: Propenumsätze der Trägermaterialien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	60
Abbildung 4-2: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung der nickelfreien Trägermaterialien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	61
Abbildung 4-3: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung der nickelbeladenen Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	62
Abbildung 4-4: Produktverteilungen der 1-Butenoligomerisierungen mit nickelfreien (links) und mit 2 Gew.% Ni beladenen Katalysatoren (rechts) ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	63
Abbildung 4-5: Produktverteilung der 1-Butenoligomerisierung an den Katalysatoren 40/0Ni, sowie 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	65
Abbildung 4-6: Produktverteilung der Propenoligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).	66
Abbildung 4-7: Produktverteilung der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den nickelfreien Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV_{40/0Ni} = 2 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$).	68
Abbildung 4-8: Produktverteilung der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/5Ni und 20/2Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$).	69
Abbildung 4-9: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung bei variierender $WHSV$ an 20/0Ni (links) sowie 40/0Ni (rechts) ($T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	70
Abbildung 4-10: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Propenoligomerisierung in Bezug auf BSZ für variierende $WHSV$ an 20/0Ni und 40/0Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	72
Abbildung 4-11: Produktverteilungen der 1-Butenoligomerisierungen an 20/0Ni (links) und 40/0Ni (rechts) für variierende $WHSV$ ($T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	73
Abbildung 4-12: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der 1-Butenoligomerisierung in Bezug auf BSZ für variierenden $WHSV$ an 20/0Ni und 40/0Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	75
Abbildung 4-13: Einfluss des Trägermaterials, sowie der Nickelbeladung von 2 Gew.% auf die Produktverteilung der iso-Buten-Oligomerisierung ($WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{iC4} = 8 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).	76

Abbildung 4-14: Einfluss der Temperatur und des Inertgasanteils auf die Produktverteilung der iso-Buten Oligomerisierung (20/0Ni, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).....	78
Abbildung 4-15: Einfluss der $WHSV$ (links) und des Druckes (rechts) auf das Produktspektrum der die iso-Buten-Oligomerisierung (20/0Ni, links: $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{iC4}} = 8 \text{ bar}$; rechts: $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 16 \text{ h}^{-1}$).....	79
Abbildung 4-16: Reaktionsgeschwindigkeit von iso-Buten bei $p_{\text{iC4}} = 8 \text{ bar}$ an 20/0Ni, im Vergleich zu 1-Buten und Propen bei $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$ ($T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$).....	80
Abbildung 4-17: Entwicklung der Produktverteilung der iso-Buten-Oligomerisierung über ToS sowie die Zusammensetzung des Gesamtproduktes (20/0Ni, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{iC4}} = 8 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$, $WHSV = 16 \text{ h}^{-1}$).	81
Abbildung 5-1: Vergleich der nickelfreien Katalysatoren 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	86
Abbildung 5-2: Schematischer Reaktionsmechanismus für die Co-Oligomerisierung von Ethen mit 1-Buten.	87
Abbildung 5-3: Vergleich der Produktverteilungen von 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	88
Abbildung 5-4: Vergleich der Produktverteilungen bei $p_{\text{Olefin}} = 16$ bzw. 32 bar an 40/0Ni und 40/5Ni bei der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).....	90
Abbildung 5-5: Vergleich der Produktverteilungen bei $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$ und 8 h^{-1} der Co-Oligomerisierung von C_2 , C_3 und 1- C_4 an 40/2Ni ($T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	93
Abbildung 5-6: Olefinumsätze mit 40/2Ni über ToS ($T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{total}} = 40 \text{ bar}$).	94
Abbildung 5-7: Entwicklung der Kettenlängenverteilung über der ToS sowie des Gesamtproduktes (40/2Ni, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{total}} = 40 \text{ bar}$).....	95
Abbildung 5-8: Isoindex als Funktion der ToS und Isoindex des Gesamtproduktes (40/2Ni, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{total}} = 40 \text{ bar}$).	96
Abbildung 5-9: Zusammensetzung der Benzin- und Kerosinfraktion.	97
Abbildung 5-10: Kettenlängenverteilung der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} in den 2-Bett- und Mischbett-Experimenten ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).....	99
Abbildung 5-11: Produktverteilung der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten an 20/0Ni bei variierenden Reaktionsbedingungen.....	104

Abbildung 5-12: Produktverteilung der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten an verschiedenen Katalysatoren mit 2 Gew.% Ni-Beladung ($T = 120\text{ °C}$, $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Olefine}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{Gesamt}} = 40\text{ bar}$).	105
Abbildung 5-13: Verlauf der Olefinumsätze über der ToS der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten (40/2Ni, $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).	106
Abbildung 5-14: Entwicklung der Kettenlängenverteilung mit der ToS der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten (40/2Ni, $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).	107
Abbildung 5-15: Entwicklung des Isoindex über der ToS der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten (40/2Ni, $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).	108
Abbildung 5-16: Kettenlängenverteilung der Benzin- und Kerosinfraktion der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten (40/2Ni, $WHSV = 4\text{ h}^{-1}$, $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32\text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40\text{ bar}$).	108
Abbildung 5-17: Reaktionsnetzwerk der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} -Olefinen an einem nickelhaltigen, sauren Katalysator.	111
Abbildung 5-18: Reaktionsnetzwerk der Co-Oligomerisierung von C_{2-4} -Olefinen an einem nickelfreien, sauren Katalysator.	112
Abbildung 6-1: Grundfließbild des Verfahrens zur Synthese von Kraftstoffen aus Methanol mittels Co-Oligomerisierung.	116
Abbildung 6-2: Fließbild des simulierten MtO-Prozesses.	117
Abbildung 6-3: Fließbild des Downstream-Processing nach dem Oligomerisierungsprozess.	118
Abbildung 6-4: Fließbild des einstufigen Co-Oligomerisierungsprozesses in Szenario 1 und 2.	119
Abbildung 6-5: Fließbild des zweistufigen Co-Oligomerisierungsprozesses in Szenario 3.	120
Abbildung 6-6: Fließbild des zweistufigen Co-Oligomerisierungsprozesses zur Ethenanreicherung und dessen nachfolgender zweistufiger Umsetzung zu iso-Buten in Szenario 4.	122
Abbildung 6-7: Anteile der einzelnen Teilschritte an den Apparatkosten des Gesamtverfahrens.	125
Abbildung 6-8: Anteile der Apparatkosten der Elektrolyse, Trennkolonnen, Verdichter und Reaktoren des Gesamtverfahrens.	126
Abbildung 6-9: Anteile der Kosten der Trennkolonnen, Verdichter und Reaktoren an den Co-Oligomerisierungsprozessen.	127
Abbildung 6-10: Herstellungskosten ($TCOP$) der Kraftstoffe gemäß Szenario 2 mit fossilem und erneuerbarem Methanol.	129

Abbildung A 1: Prozessfließbild des AtJ-Verfahrens von Ekobenz [315].	159
Abbildung A 2: Monomolekularer Mechanismus der 1-Buten-Isomerisierung nach [318].	160
Abbildung A 3: Vereinfachtes Fließbild der Erweiterung um das Co-Feed-System bis zum Reaktor.	161
Abbildung A 4: H ₂ -TPR-Profil des Katalysators 40/2Ni.	163
Abbildung B 1: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung an 20/0Ni und 20/2Ni (links) sowie 70/0Ni und 70/2Ni (rechts) ($WHSV_{20/0Ni+20/2Ni} = 8 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni+70/2Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	164
Abbildung B 2: Produktverteilungen der Propenoligomerisierung mit 70/0Ni und 20/2Ni ($WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{20/2Ni} = 2 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 16 \text{ bzw. } 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 20 \text{ bzw. } 40 \text{ bar}$).	165
Abbildung B 3: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit von Propen an den Katalysatoren 40/0Ni und 40/2Ni bei $p_{\text{Buten}} = 16 \text{ und } 32 \text{ bar}$ ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{gesamt}} = 20 \text{ bzw. } 40 \text{ bar}$).	166
Abbildung B 4: Auslegung von Riesebettreaktoren verschiedener Größenordnungen [321].	167
Abbildung B 5: Propenumsatz im Riesebett mit $V_{\text{iso-Octan}} = 0,5 \text{ ml/min}$ über ToS (40/0Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	167
Abbildung B 6: Produktverteilung der Propenoligomerisierung eines Standardversuches ohne iso-Octan sowie im Riesebett mit $V_{\text{iso-Octan}} = 0,5 \text{ ml/min}$ (40/0Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	168
Abbildung B 7: Produktverteilungen der 1-Butenoligomerisierungen an 20/2Ni für variierende $WHSV$ ($T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	169
Abbildung B 8: Vergleich der Produktverteilungen der Ethen-Dimerisierung bei variierenden Temperaturen und Drücken (Ni-HZSM-5, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).	170
Abbildung B 9: Vergleich der Produktverteilungen der Buten-Isomerisierung an einem Ferrierit-Katalysator bei $T = 200 \text{ °C}$ und variierenden Butenpartial- sowie Gesamtdrücken ($WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).	171
Abbildung B 10: Vergleich der Produktverteilungen der Buten-Isomerisierung an einem Ferrierit-Katalysator bei $T = 300 \text{ °C}$ und $p = 10 \text{ bzw. } 20 \text{ bar}$ ($WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).	172
Abbildung B 11: Fließbild der Prozesssimulation von Ethen zu iso-Octan in Aspen Plus.	174
Abbildung B 12: Vergleich der Produktverteilungen von 20/0Ni und 20/2Ni (links) sowie 70/0Ni und 70/2Ni bei der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und 1-C ₄ ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	176

Abbildung B 13: Vergleich der Produktverteilungen der beiden Reaktoren der zweistufigen Ethenanreicherung durch die Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten aus einem MtO-Produktgemisch (40/0Ni, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$).	177
Abbildung B 14: Vergleich der Produktverteilungen der Oligomerisierung von C_{6-8} -Olefinen an 40/0Ni und 70/0Ni ($T = 160 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 35 \text{ bar}$, $t = 6 \text{ h}$, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g}$).	179
Abbildung B 15: Vergleich der Produktverteilungen der Oligomerisierung von C_{5-7} -Olefinen an 70/0Ni bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ($p_{\text{Olefin}} = 35 \text{ bar}$, $t = 3 \text{ h}$, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g}$).....	179
Abbildung B 16: Vergleich der Produktverteilungen der Oligomerisierung von C_{5-7} -Olefinen an 70/0Ni bei $p_{\text{Olefin}} = 35$ und 50 bar ($T = 160 \text{ °C}$ $t = 3 \text{ h}$, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g}$).....	180
Abbildung B 17: Vergleich der Produktverteilungen der Co-Oligomerisierung von C_{6-8} -Olefinen an 70/0Ni nach $t = 3$ bzw. 6 h ($T = 160 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 35 \text{ bar}$, $m_{\text{Katalysator}} = 0,5 \text{ g}$).	180
Abbildung B 18: Oligomerspektrum der 1-Hexen-Oligomerisierung in der kontinuierlichen Laboranlage (Katalysator 40/0Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{1\text{-Hexen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).....	181
Abbildung C 1: Vergleich der nickelfreien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni (links) und nickelbeladenen Katalysatoren 40/2Ni und 40/5Ni (rechts) bei der Co-Oligomerisierung von C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	183
Abbildung C 2: Vergleich der Katalysatoren 20/0Ni und 20/2 (links) sowie 70/0Ni und 70/2Ni (rechts) bei der Co-Oligomerisierung von C_3 und 1- C_4 ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	184
Abbildung C 3: Produktspektren der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten an 40/0Ni (links) und 70/0Ni (rechts) bei $p_{\text{Olefin}} = 16$ bzw. 32 bar ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{gesamt}} = 20$ bzw. 40 bar).	185
Abbildung C 4: Produktverteilung der Untersuchungen zur Katalysatoralterung und –regeneration bei der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$). .	187
Abbildung C 5: Umsatzverlauf der Untersuchungen zur Katalysatordeaktivierung und –regeneration über der ToS ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	188
Abbildung C 6: Vergleich der Co-Oligomerisierung von Propen mit 1-Buten bzw. iso-Buten mit 40/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	189
Abbildung D 1: $TCOP$ der verschiedenen Szenarien mit fossilem Methanol.	193
Abbildung D 2: $TCOP$ der verschiedenen Szenarien mit erneuerbarem Methanol.	193

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Einteilung der Kraftstofffraktionen nach Kohlenstoffkettenlänge und Siedebereich sowie mögliche erneuerbare Blendingkomponenten.	7
Tabelle 2-2: Vorgaben durch die Kraftstoffnorm DIN EN 228 für Benzin mit maximal 10 Vol.% Ethanol. ...	8
Tabelle 2-3: Abhängigkeit der <i>ROZ</i> der Octanisomere vom Verzweigungsgrad [16, 25].	9
Tabelle 2-4: Anforderungen an Jet A-1 Treibstoffe [22].	9
Tabelle 2-5: Octan- bzw. Cetanzahlen und Zusammensetzung von Benzin, Kerosin und Diesel-Kraftstoff aus dem MOGD-Prozess [92, 179, 180].	29
Tabelle 2-6: Dichte, Octanzahl und Siedebereich der gebildeten Benzin- und Gasölfraction [181].	30
Tabelle 2-7: Eigenschaften der Oligomerbenzine des Catpoly-Prozesses in Abhängigkeit der Edukte.	31
Tabelle 2-8: Übersicht der Prozesse MOGD, Polynaphtha und Catpoly bzgl. Reaktionsbedingungen und -führung	32
Tabelle 2-9: Übersicht zu kommerziellen, homogen katalysierten Ethen-Dimerisierungsprozessen.	36
Tabelle 2-10: Heterogen katalysierte Ethen-Dimerisierungsprozesse und deren Prozessbedingungen.	37
Tabelle 2-11: Buten-Isomerisierungskatalysatoren und typische Prozessbedingungen.	37
Tabelle 2-12: Kommerzielle iso-Buten-Oligomerisierungsprozesse.	40
Tabelle 2-13: Wirkungsgrade der Prozesskette von Ethanol zu iso-Buten.	41
Tabelle 3-1: Prüfparameter und Prüfmethode der Ottokraftstoffe.	48
Tabelle 3-2: Prüfparameter und Prüfmethode der Kerosine.	49
Tabelle 3-3: Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften der Katalysatorsysteme angepasst nach [20].	51
Tabelle 4-1: Propenumsätze, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der Trägermaterialien 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	60
Tabelle 4-2: Propenumsätze, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	62

Tabelle 4-3: 1-Butenumsätze, Isoindex, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für die nickelfreien und mit 2 Gew.% Ni beladenen Katalysatoren ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).....	64
Tabelle 4-4: 1-Butenumsätze, Isoindex, sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für die Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).....	65
Tabelle 4-5: Umsatz und Kraftstoffselektivitäten der Propenoligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/0Ni, 40/2Ni und 40/5Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$).....	67
Tabelle 4-6: Umsatz sowie Kraftstoffselektivitäten der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den nickelfreien Katalysatoren 40/0Ni und 70/0Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV_{40/0Ni} = 2 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$).....	69
Tabelle 4-7 Umsatz, sowie Kraftstoffselektivitäten der 1-Buten-Oligomerisierung bei 16 und 32 bar an den Katalysatoren 40/5Ni und 20/2Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$).....	70
Tabelle 4-8: Propenumsätze sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende $WHSV$ (Katalysator 20/0Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).....	71
Tabelle 4-9: Propenumsätze sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende $WHSV$ (Katalysator 40/0Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).....	71
Tabelle 4-10: Reaktionstechnische Kennzahlen und Parameter für deren Berechnung bei der Propenoligomerisierung an 40/0Ni bei $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{C3}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$ und $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$	72
Tabelle 4-11: 1-Butenumsätze, Isoindex sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende $WHSV$ am Katalysator 20/0Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	73
Tabelle 4-12: 1-Butenumsätze, Isoindex sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende $WHSV$ am Katalysator 40/0Ni ($T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	74
Tabelle 4-13: Umsatz sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der iso-Buten-Oligomerisierung für die nickelfreien Trägermaterialien sowie die Katalysatoren mit 2 Gew.% Nickel ($WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{iC4}} = 8 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).....	77
Tabelle 4-14: Einfluss der Temperatur und des Inertgasanteils auf den iso-Buten-Umsatz sowie die Kraftstoffselektivitäten (20/0Ni, $WHSV = 8 \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$).....	78
Tabelle 4-15: Einfluss der $WHSV$ (links) und des Druckes (rechts) auf den iC ₄ -Umsatz, sowie die Kraftstoffselektivitäten in der iso-Buten-Oligomerisierung (20/0Ni, links: $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{iC4}} = 8 \text{ bar}$; rechts: $T = 120 \text{ °C}$, $WHSV = 16 \text{ h}^{-1}$).....	79
Tabelle 4-16: Umsatz, Isoindex sowie Selektivität zu Benzin und Kerosin der iso-Buten-Oligomerisierung über ToS (20/0Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{iC4}} = 8 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$, $WHSV = 16 \text{ h}^{-1}$).....	81
Tabelle 4-17: Eigenschaften des Oligomerkerosins aus der Oligomerisierung von iso-C ₄	82

Tabelle 4-18: Eigenschaften des Oligomerbenzins aus der Oligomerisierung von iso-C ₄	83
Tabelle 5-1: Volumetrische und gravimetrische Zusammensetzung des Olefinfeedstocks der Co-Oligomerisierung von C ₂₋₄	85
Tabelle 5-2: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der nickelfreien Katalysatoren 20/0Ni, 40/0Ni und 70/0Ni bei der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und 1-C ₄ (<i>WHSV</i> = 4 h ⁻¹ , <i>T</i> = 120 °C, <i>p</i> _{Olefine} = 32 bar, <i>p</i> _{gesamt} = 40 bar).....	87
Tabelle 5-3: Olefinumsätze, Kraftstoffselektivitäten und Isoindex im Vergleich von nickelfreien und nickelbeladenen Katalysatoren bei der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und 1-C ₄ (<i>WHSV</i> = 4 h ⁻¹ , <i>T</i> = 120 °C, <i>p</i> _{Olefine} = 32 bar, <i>p</i> _{gesamt} = 40 bar).....	88
Tabelle 5-4: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex bei <i>p</i> _{Olefine} = 16 bzw. 32 bar an 40/0Ni und 40/5Ni bei der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und 1-C ₄ (<i>WHSV</i> = 4 h ⁻¹ , <i>T</i> = 120 °C, <i>p</i> _{gesamt} = 20 bzw. 40 bar).....	91
Tabelle 5-5: Olefinumsätze, Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und 1-C ₄ an 40/2Ni bei einer Variation der Raumgeschwindigkeit von 4 h ⁻¹ und 8 h ⁻¹ (<i>T</i> = 120 °C, <i>p</i> _{Propen} = 32 bar, <i>p</i> _{gesamt} = 40 bar).....	93
Tabelle 5-6: Eigenschaften des Oligomerkerosins der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und 1-C ₄	97
Tabelle 5-7: Eigenschaften des Oligomerbenzins der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und 1-C ₄	98
Tabelle 5-8: Olefinumsätze, Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der 2-Bett- und Mischbett-Experimente (<i>WHSV</i> = 4 h ⁻¹ , <i>T</i> = 120 °C, <i>p</i> _{Olefine} = 32 bar, <i>p</i> _{gesamt} = 40 bar).....	100
Tabelle 5-9: Parameter der selektiven Umsetzung von Propen und 1-Buten bzw. der Ethenanreicherung im Produktgas der Co-Oligomerisierung.....	102
Tabelle 5-10: Vergleich der Reaktionsparameter der selektiven Co-Oligomerisierung von Ethen und Propen mit iso-Buten an 20/0Ni	103
Tabelle 5-11: Umsatz der Olefine, Isoindex sowie Selektivitäten zu Benzin und Kerosin bei der Co-Oligomerisierung mit iso-Buten an 20/0Ni bei variierenden Reaktionsbedingungen.....	103
Tabelle 5-12: Olefinumsätze, Isoindex sowie Selektivität zu Benzin und Kerosin der Co-Oligomerisierung von Ethen, Propen und iso-Buten an verschiedenen Katalysatoren mit 2 Gew.% Ni-Beladung.....	104
Tabelle 5-13: Eigenschaften des Oligomerkerosins der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und iso-C ₄	109
Tabelle 5-14: Eigenschaften des Oligomerbenzins der Co-Oligomerisierung von C ₂ , C ₃ und iso-C ₄	109
Tabelle 6-1: Vergleich der Anzahl der Apparatetypen der Co-Oligomerisierungsszenarien.....	122

Tabelle 6-2: Vergleich der prozesstechnischen Kennzahlen der Co-Oligomerisierungsszenarien.....	123
Tabelle 6-3: <i>ISBL</i> und <i>TFCC</i> der Gesamtverfahren in den verschiedenen Co-Oligomerisierungsszenarien.	124
Tabelle 6-4: Normierte Investkosten der Syntheseanlagen für die verschiedenen Co-Oligomerisierungsszenarien.	126
Tabelle 6-5: <i>ISBL</i> der Co-Oligomerisierung für die verschiedenen Co-Oligomerisierungsszenarien.....	128
Tabelle A 1: Reaktionsgleichungen der Methanolsynthese aus Synthesegas.	156
Tabelle A 2: Zusammensetzung der Prüfgase des online-GC.	163
Tabelle B 1: Propenumsätze und Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der nickelfreien (20/0Ni und 70/0Ni) sowie nickelbeladenen Katalysatoren 20/2Ni und 70/2Ni ($WHSV_{20/0Ni+20/2Ni} = 8 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{70/0Ni+70/2Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).....	165
Tabelle B 2: Propenumsätze und Selektivitäten zu Benzin und Kerosin der Propenoligomerisierung mit 70/0Ni und 20/2Ni ($WHSV_{70/0Ni} = 4 \text{ h}^{-1}$, $WHSV_{20/2Ni} = 2 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Propen}} = 16 \text{ bzw. } 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 20 \text{ bzw. } 40 \text{ bar}$).	166
Tabelle B 3: 1-Butenumsätze, Isoindex und Selektivitäten zu Benzin und Kerosin für variierende <i>WHSV</i> (Katalysator 20/2Ni, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Buten}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	169
Tabelle B 4: Vergleich verschiedener Prozessführungen und Übersicht des gesamten Verfahrens von Ethen zu iso-Octan in Bezug auf techno-ökonomische Parameter.....	175
Tabelle B 5: Prozessparameter der beiden Reaktoren der 2-stufigen Co-Oligomerisierungen eines Ethen/Propen/1-Buten-Gemischs.	176
Tabelle B 6: Olefin-Umsätze der 1- und 2-stufigen Co-Oligomerisierungen eines Ethen/Propen/1-Buten-Gemischs.	177
Tabelle B 7: Kraftstoffselektivitäten und Ethenanteil im Produktgas der 1- und 2-stufigen Co-Oligomerisierungen eines Ethen/Propen/1-Buten-Gemischs.	177
Tabelle C 1: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten an verschiedenen Katalysatorsystemen ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefin}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).....	183
Tabelle C 2: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten an 40/0Ni und 70/0Ni bei $p_{\text{Olefin}} = 16 \text{ bzw. } 32 \text{ bar}$ ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{gesamt}} = 20 \text{ bzw. } 40 \text{ bar}$).	186

Tabelle C 3: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex der Co-Oligomerisierung von Propen und 1-Buten für fortschreitende <i>ToS</i> und nach der Katalysatorregeneration nach <i>ToS</i> = 24 h ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	187
Tabelle C 4: Olefinumsätze sowie Kraftstoffselektivitäten und Isoindex im Vergleich der Co-Oligomerisierung von Propen mit 1-Buten bzw. iso-Buten ($WHSV = 4 \text{ h}^{-1}$, $T = 120 \text{ °C}$, $p_{\text{Olefine}} = 32 \text{ bar}$, $p_{\text{gesamt}} = 40 \text{ bar}$).	189
Tabelle C 5: <i>ISBL</i> der verschiedenen Szenarien und der einzelnen Verfahrensschritte.	191
Tabelle C 6: Kosten der Utilities und Rohstoffe.	192

Wissenschaftliche Publikationen

Fachzeitschriften

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Effects of feed composition and pressure on the production of sustainable fuels by heterogeneously catalyzed oligomerization of C₂-C₄ olefins. Annual Meeting on Reaction Engineering and ProcessNet Subject Division Heat and Mass Transfer 2022.

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Effect of nickel loading on fuel production via heterogeneously catalyzed oligomerization of methanol-based olefins. Chemie Ingenieur Technik. 2022. 94(9):1215. <https://doi.org/10.1002/cite.202255176>.

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Synthesis of sustainable aviation fuels via (co-)oligomerization of light olefins. Fuel. 2025. 382:133680. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133680>.

C. Fuchs, U. Arnold, and J. Sauer. Synthesis of Gasoline and Kerosene by Heterogeneously Catalyzed (Co-)Oligomerization of Ethylene, Propylene, and Iso-Butylene. ChemCatChem. 2026. 18 (2): 01589. <https://doi.org/10.1002/cctc.202501589>

M. Betz, C. Fuchs, T. A Zevaco, U. Arnold, J. Sauer. Production of hydrocarbon fuels by heterogeneously catalyzed oligomerization of ethylene: Tuning of the product distribution. Biomass and Bioenergy. 2022. 166:106595. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106595>.

U. Arnold, A. Chowdhury, M. Drexler, F. Eichner, V. Francesconi, C. Fuchs, P. Münzer, B. Niethammer, K. Sheikh, J. Sauer. Methanol als Schlüsselement für die Herstellung von Kraftstoffen Teil 1. gwf Gas + Energie 2023, 164(01), 71-77. ISSN 2366-9594 B 5398

U. Arnold, A. Chowdhury, M. Drexler, F. Eichner, V. Francesconi, C. Fuchs, P. Münzer, B. Niethammer, K. Sheikh, J. Sauer. Methanol als Schlüsselement für die Herstellung von Kraftstoffen Teil 2. gwf Gas + Energie 2023, 164(02-03), 58-67. ISSN 2366-9594 B 5398

T. Michler, B. Niethammer, C. Fuchs, O. Toedter, U. Arnold, T. Koch, J. Sauer. Further Development of Gasoline from the bioliq[®] Process with Focus on Particulate and Hydrocarbon Emissions. Fuels. 2023; 4(2):205-220. <https://doi.org/10.3390/fuels4020013>

Angemeldete Patente

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. 2024. Anreicherung von Ethen in Olefingemischen mittels heterogen-katalysierter, selektiver Co-Oligomerisierung von C₃₊-Olefinen.

Konferenzbeiträge

C. Fuchs, M. Betz, U. Arnold, J. Sauer. Production of sustainable fuels by heterogeneously catalyzed oligomerization of C₂-C₄ olefins, 2021, 13th International Colloquium Fuels – Conventional and Future Energy for Automobiles, TAE Esslingen, Ostfildern, Deutschland, pp. 83-91. ISBN: 978-3-8169-3539-1.

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Heterogeneously catalyzed oligomerization of renewable olefins as a pathway for the production of sustainable fuels, 10th International Conference Fuel Science – From Production to Propulsion, Aachen, May 10-12, 2022, Lecture.

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Synthesis of sustainable fuels by heterogeneously catalyzed oligomerization of renewable C₂-C₄ olefins, 13th International Conference on Air Quality: Science and Application, Aristotle University of Thessaloniki, Greece and University of Hertfordshire, UK, Thessaloniki, June 27-July 01, 2022, Poster.

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Effects of feed composition and pressure on the production of sustainable fuels by heterogeneously catalyzed oligomerization of C₂₋₄ olefins, Annual Meeting on Reaction Engineering and ProcessNet Subject Division Heat and Mass Transfer 2022, Würzburg, July 18-20, 2022, Poster.

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Effect of nickel loading on fuel production via heterogeneously catalyzed oligomerization of methanol-based olefins, (Bio)Process Engineering – a Key to Sustainable Development, A joint event of ProcessNet and DECHEMA-BioTechNet Jahrestagung 2022 together with 13th ESBES Symposium, Aachen, September 12-15, 2022, Lecture.

J. Sauer, M. Drexler, C. Fuchs, U. Arnold. Methanol as key element for the production of fuels from renewable resources, 2023, Fuels of the Future – 20th International Conference on Renewable Mobility, Berlin, Deutschland.

B. Niethammer, C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Synthesis of low-aromatic hydrocarbon fuels from methanol or dimethyl ether, 2023, 10th International Engine Congress, Baden-Baden, Deutschland, Poster.

C. Fuchs, U. Arnold, J. Sauer. Production of gasoline and jet-fuel by heterogeneously catalyzed co-oligomerization of methanol-based olefins, Helmholtz Energy Conference, Koblenz, 2023.

U. Arnold, M. Drexler, C. Fuchs, B. Niethammer, J. Sauer. Production of fuels from renewables via methanol, 2023, 2nd IEEE International Conference on Cognitive Mobility (CogMob 2023), Budapest, Ungarn, ISBN: 979-8-3503-0393-3.